



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



**AVALIAÇÃO DO USO DO BAGAÇO DE CANA COMO ADSORVENTE
PARA A REMOÇÃO DE CONTAMINANTES, DERIVADOS DO
PETRÓLEO, DE EFLUENTES.**

Poliana Cardoso Brandão

Uberlândia-MG

2006



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



Avaliação do uso do bagaço de cana como adsorvente para a remoção de contaminantes, derivados do petróleo, de efluentes.

Poliana Cardoso Brandão

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

Uberlândia-MG

2006

FICHA CATALOGRÁFICA


Elaborada pelo Sistema de Bibliotecas da UFU / Setor de Catalogação e Classificação

- B819a Brandão, Poliana Cardoso, 1979-
Avaliação do uso do bagaço de cana como adsorvente para a remoção de contaminantes, derivados do petróleo, de efluentes / Poliana Cardoso Brandão. - Uberlândia, 2006.
147f. : il.
Orientador: Lucienne Lobato Romanielo.
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.
Inclui bibliografia.
1. Adsorção - Teses. 2. Água - Purificação - Teses. 3. Bagaço de cana - Indústria - Teses. 4. Petróleo - Derivados - Teses. 5. Hidrocarbonetos - Teses. I. Romanielo, Lucienne Lobato. II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

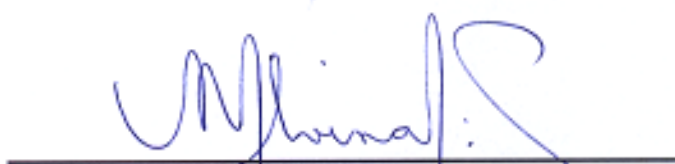
CDU: 544.723.2

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA COMO PARTE DOS REQUISITOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA, EM 22/02/2006.

BANCA EXAMINADORA:


Prof.^a. Dra. Lucienne Lobato Romanielo
Orientadora (PPG-EQ/UFU)


Prof.^a. Ph.D. Carla Eponina Hori
Co-orientadora (PPG-EQ/UFU)


Prof.^a. Dra. Maria Alvina Krähenbühl
(FEQ-UNICAMP)


Prof.^a. Dra. Vicelma Luiz Cardoso
(PPG-EQ/UFU)

Ao meu filho Gabriel, que tem sido o meu estímulo, trampolim para meu crescimento e fonte maior do saber existencial.

Agradecimentos

A Deus, nosso Pai amado, que tem sido o meu refúgio, meu sustento e minha fortaleza, concedendo-me a coragem para seguir sempre em frente.

Às minhas orientadoras, Prof^a Dra. Lucienne Lobato Romanielo e Prof^a Ph.D. Carla Eponina Hori, pelas diretrizes seguras e incansável compreensão.

Aos alunos de Iniciação Científica, Túlio C. Souza e Cíntia A.Ferreira, por toda solidariedade e disponibilidade na realização do trabalho experimental.

À empresa TECNOLUB pela generosa concessão de amostras de lubrificantes para pesquisas neste trabalho.

Aos meus pais, João Brandão e Lení, por todo incentivo e auxílio incondicionais.

Ao meu marido, Júlio César, por todo apoio, sacrifício e carinho incontestáveis.

E ao meu filho Gabriel, que é o estímulo maior deste aperfeiçoamento técnico: sem ele nada valeria a pena...

*“ Ser matemático ou físico não é olhar para baixo, para um papel, escrever,
com um lápis números, apagá-los, recontá-los...*

*Ser matemático ou físico é olhar para dentro do problema e crer
incansavelmente que existe uma solução inspirada não pela ciência pura, em si
mesma. Mas inspirada pelo Dono da ciência que é o Deus da Sabedoria.”*

Albert Einstein

SUMÁRIO

Resumo	i
Abstract.....	ii
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	01
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	07
2.1 – Adsorção: Breve histórico e aplicações.....	07
2.1.1 – Adsorção em fase líquida	08
2.2 – Adsorção e Região Interfacial	09
2.3 – Adsorventes	12
2.3.1 - Sílica Gel	14
2.3.2 - Alumina Ativada.....	14
2.3.3 - Carvão Ativado	14
2.3.4 – “Carbon Molecular Sieve” (MSC).....	15
2.3.5 – Zeólitas.....	16
2.3.6 – Biomassas	17
2.3.6.1 – Cana de açúcar: bagaço	18
2.3.6.2 - Uso de biomassas para remoção de contaminantes de efluentes	19
2.4 - Isotermas de Adsorção.....	21
2.4.1 – Isotermas de Adsorção de Gases	21
2.4.2 - Isotermas de Adsorção de Líquidos	23
2.5 - Modelagem da Adsorção	24
2.5.1 – Isoterma de Langmuir.....	27
2.5.2 – Isoterma de Freundlich	29
2.5.3 – Isoterma de Langmuir-Freundlich	33
2.5.4 – Isoterma de Jovanovic-Freundlich	33
2.5.5 - Isoterma de Lagmuir com Dois Sítios (DSL)	34
2.5.6 – Isoterma de Múltiplos Espaços (MSAM).....	34
2.6 – Cinética da Adsorção	35
2.7 – Possíveis parâmetros que afetam a adsorção líquida em condições ambientes	42
2.7.1 – Natureza do material adsorvente em solução e do adsorvato	42
2.7.2 – pH	46

2.7.3 – Quantidades de Biomassa e de Solute e Rotação	47
2.8 - Seletividade na adsorção.....	49
CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS	51
3.1 – Caracterização físico-química do bagaço de cana	51
3.1.1 – Etapas de Pré-tratamento	52
3.1.2 – Análise granulométrica.....	53
3.1.3 – Determinação do teor de cinzas.....	53
3.1.4 – Determinação do teor de umidade	54
3.1.5 – Determinação do teor de matéria volátil	54
3.1.6 – Determinação do teor de carbono fixo	54
3.2 – Determinação da técnica de medida quantitativa do contaminante em água.....	55
3.2.1 - Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)	55
3.2.2 – Demanda Química de Oxigênio (DQO).....	55
3.2.3 – Análise de Óleos e Graxas.....	56
3.2.4 – Determinação do ganho de massa do bagaço após adsorção.....	56
3.2.5 – Cromatografia a gás.....	57
3.2.6 – Medida direta de volume	57
3.3 – Levantamento das Curvas Cinéticas	58
3.4 - Levantamento das Isotermas de Adsorção	59
3.5 – Modelagem Termodinâmica.....	60
3.5.1 - Isoterma de Jovanovic-Freundlich (JF) para líquidos.....	61
3.5.2 - Isoterma de Langmuir com Dois Sítios (DSL) para líquidos.....	61
3.5.3 - Isoterma de Múltiplos Espaços (MSAM) para líquidos.....	62
3.6 - Determinação do efeito das variáveis iniciais na capacidade de adsorção do bagaço de cana	62
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
4.1 – Caracterização físico-química do bagaço de cana	64
4.1.1 – Granulometria.....	64
4.1.2 – Teor de cinza ou matéria mineral	66
4.1.3 – Teor de Umidade	68
4.1.4 – Teor de Matéria Volátil	69
4.1.5 – Teor de Carbono Fixo.....	69

4.2 – Técnicas pesquisadas de medida quantitativa do contaminante em água	70
4.2.1 – Resultados da análise da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)	70
4.2.2 – Resultados da análise da Demanda Química de Oxigênio (DQO).....	71
4.2.3 – Resultados da Análise de Óleos e Graxas	74
4.2.4 - Ganho de massa do bagaço após adsorção.....	77
4.2.5 – Cromatografia a gás.....	78
4.2.5.1 – Testes com n-heptano	78
4.2.5.2 – Testes com n-octano	80
4.2.6 - Predição da solubilidade dos contaminantes em água	84
4.3 – Cinética da adsorção	86
4.4 – Isotermas de adsorção	92
4.4.1 – Isoterma da adsorção de gasolina em bagaço de cana.....	92
4.4.2 – Isoterma da adsorção de n-heptano em bagaço de cana	96
4.5 - Correlação dos resultados experimentais	100
4.5.1 - Isoterma de Langmuir	101
4.5.2 - Isoterma de Freundlich.....	103
4.5.3 - Isoterma de Langmuir –Freundlich.....	104
4.5.4 -Isoterma de Javanovic-Freundlich	106
4.5.5 - Isoterma de Langmuir com Dois Sítios (DSL).....	107
4.5.6 - Isoterma de Múltiplos Espaços (MSAM)	109
4.6 – Efeito das variáveis iniciais na capacidade de adsorção do bagaço de cana	110
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	114
5.1 – Conclusões	114
5.2 – Sugestões.....	115
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	116
APÊNDICE A - Resultados das análises granulométricas do bagaço de cana	119
APÊNDICE B - Calibração do cromatógrafo com soluções de diferentes concentrações de n-octano em ciclohexano	125
APÊNDICE C – Programa utilizado para cálculos de solubilidade segundo o modelo UNIFAC	132

APÊNDICE D - Resultados preliminares do levantamento da curva cinética.....	135
ANEXO I - Metodologias utilizadas	141

RESUMO

Derivados do petróleo, tais como óleos lubrificantes, gasolina, óleo diesel e seus compostos orgânicos constituintes, são poluentes de difícil degradação, constantemente liberados nas bacias hidrográficas como resultado de diferentes atividades industriais, provocando sérios problemas de poluição à vida aquática. A crescente preocupação com o meio ambiente tem intensificado o estudo de técnicas de remoção destas cargas poluidoras dos efluentes. Neste sentido, a adsorção tem atraído bastante atenção, pois se apresenta como um método eficaz, econômico, com alta seletividade em nível molecular, além de um baixo consumo energético. Além da preocupação com a eficácia de remoção de poluentes, o destino do sólido adsorvente, após o término da sua vida útil, também requer consideração. Assim, tem sido intensificada a pesquisa por materiais adsorventes de baixo custo e reutilizáveis em outras funções, tendo seu valor agregado aumentado pelo processo de adsorção. Uma vez que o bagaço de cana é abundante no país, possui elevada área superficial e é altamente hidrofóbico, seu uso como bioadsorvente de contaminantes orgânicos tem despertado interesse da comunidade acadêmica.

Sendo assim, o objetivo do presente trabalho é investigar a capacidade de adsorção do bagaço de cana para a remoção de derivados do petróleo contaminantes de efluentes, visando o tratamento dos mesmos e o concomitante enriquecimento energético do bagaço para sua posterior utilização como combustível em caldeiras.

Neste sentido, experimentos de adsorção em reator agitado foram realizados para investigar os fatores que influenciam e otimizam a bioadsorção de contaminantes derivados do petróleo em bagaço de cana e para se compreender os mecanismos deste processo. Para isto, foi feito o levantamento das curvas cinéticas e das isotermas de adsorção de gasolina e de n-heptano em soluções aquosas à temperatura ambiente. Os resultados mostram o caráter promissor do bagaço como adsorvente, sendo capaz de adsorver até 99 % de gasolina e 90 % de n-heptano contidos em solução contendo aproximadamente 5 % destes contaminantes. Além disso, a cinética da adsorção de gasolina é muito rápida (com tempos de equilíbrio inferiores a 5 minutos) e a adsorção do tipo favorável e em multicamadas. Na descrição das isotermas experimentais foram avaliados os modelos de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich, Jovanovic-Freundlich, Langmuir com Dois Sítios (DSL) e Adsorção em Múltiplos Espaços (MSAM). Os modelos DSL e MSAM são os que melhor descrevem as isotermas para adsorção de gasolina, porém ainda são insatisfatórios na descrição das isotermas de adsorção de n-heptano.

Palavras-chave: Adsorção; Derivados do petróleo; Bioadsorventes; Bagaço de Cana-de-açúcar; Efluentes.

ABSTRACT

Oil by-products, such as lubricating oils, gasoline, diesel and their constituting organic compounds, pollutants hard to degrade, are constantly released into the hydrographic basins as a result of different industrial processes, accounting for serious pollution problems to sea life. An increasing concern at the environment has intensified the study of techniques for the removal of these polluting charges from liquid effluents. In this respect, adsorption has drawn much attention because it presents itself as an effective, money-saving, highly selective method at molecular level besides having low energy consumption. Besides the concern at the efficacy of the removal of pollutants, the final destination of the adsorbing solid once its life-span is over, must also be taken into consideration. Thus, the research for low-cost adsorbing materials likely to be reused for other purposes has been intensified, having their aggregate value increased by the adsorption process. Once sugar-cane bagasse is abundant throughout Brazil, it has a high surface area and is highly hydrophobic, its use as a bioadsorbent for organic contaminants has aroused the interest of the academic community.

Thus, the aim of the present work is to assess the adsorption ability of sugar-cane bagasse for the removal of oil by-products contaminating liquid effluents, with the aim of treating those and carrying out the concomitant energetic enrichment of bagasse for its later use as fuel in boilers.

This way, adsorption experiments in agitated reactor were carried out to investigate the factors which influence and optimize the bioadsorption of oil by-product contaminants on sugar-cane bagasse and to understand the mechanisms of this process. Therefore, the assessment of the kinetic curves and of the adsorption isotherms of gasoline and of n-heptane in aqueous solutions at room temperature was carried out. The results show the promising trait of bagasse as an adsorbent, being able to adsorb up to 99 % of gasoline and 90 % of n-heptane contained in solution containing about 5 % of these contaminants. Furthermore, the adsorption kinetics of gasoline is very quick (with equilibrium times lower than 5 minutes) and adsorption is favourable and takes place in multi layers. When describing experimental isotherms the models of Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich, Jovanovic-Freundlich, Dual-Site Langmuir Model (DSL) and Multispace Adsorption Model (MSAM) were assessed. The DSL and MSAM models are the ones which better describe the isotherms for gasoline adsorption, however, they are still poor to describe the isotherms of n-heptane adsorption.

Keywords: Adsorption; Oil By-products; Bioadsorbents; Sugar-cane Bagasse; Liquid Effluents.

CAPÍTULO 1

Introdução

A água é um dos recursos naturais mais utilizados. É fundamental para a existência e manutenção da vida e, portanto, deve estar presente no ambiente em quantidade e qualidade apropriadas. É um componente vital da cadeia de produção industrial, sendo usada para processar, lavar e arrefecer o maquinário manufaturador. Alguns dos principais grupos industriais, tais como as indústrias química e petroquímica, de alimentos, de papel e celulose e de todos os produtos associados a elas respondem pela maior parte da água utilizada no setor produtivo. Durante as duas ou três últimas décadas diminuiu, em muitos países industrializados, o volume de água usado pela indústria, e a conseqüente poluição, sem que houvesse qualquer impacto econômico significativo nos setores envolvidos. O mesmo pode acontecer em muitos países em desenvolvimento, desde que se crie uma consciência social e que haja mais recursos às tecnologias industriais limpas desenvolvidas nos últimos anos (SELBORNE, 2001). Assim, existe atualmente uma grande preocupação com a água, não só por causa da sua escassez, em algumas regiões, mas também devido aos processos constantes de poluição.

Entre os produtos com maior possibilidade de causar poluição às águas e ao meio ambiente, encontra-se o petróleo e seus derivados. Este, em estado natural, é uma mistura de hidrocarbonetos, contendo ainda, em pequenas quantidades, nitrogênio, enxofre, oxigênio, fósforo e hélio, em proporções variadas (TRIGGIA e colaboradores, 2001, citados por SANTOS e colaboradores, 2003b).

RUBIO e colaboradores (2003) relatam que, na indústria de petróleo, uma mistura de óleo e água é encontrada em vários estágios de produção, transporte, armazenamento e refino de petróleo. Tais misturas também são encontradas em outras indústrias que usam ou manuseiam óleos. Bombas, válvulas e outros dispositivos de mistura produzem uma mistura de duas fases e a formação de emulsões de óleo em água e água em óleo. Estas emulsões, às vezes, escapam para o ambiente nas correntes efluentes. É, geralmente, muito difícil separar óleos que acompanham a água nestas emulsões. Além disso, as quantidades e formas de descargas de óleos em efluentes provenientes de várias indústrias variam consideravelmente.

Mesmo em pequenas quantidades, os contaminantes orgânicos são difíceis de serem removidos, pois são estáveis à luz, ao calor e de difícil biodegradação (MOREIRA e colaboradores, 2000). Também diminuem a área de contato entre a superfície da água e o ar

atmosférico, impedindo a transferência de oxigênio da atmosfera para a água, apresentando problemas estéticos e acarretando prejuízo à vida aquática (SANTOS e colaboradores, 2003c).

As indústrias empregam vários processos de separação, a fim de melhorar a qualidade dos efluentes gerados e contaminados por compostos orgânicos. Estes devem obedecer a padrões de natureza física, química e biológica de forma a não acarretar alterações indesejáveis à qualidade da água, impedindo assim o seu descarte ou mesmo a sua reutilização.

Dentre os processos empregados na ETE (Estação de Tratamento de Efluentes) para condicionar o efluente gerado ao descarte, a adsorção tem atraído bastante atenção, pois se apresenta como um método eficaz e econômico no tratamento de efluentes orgânicos (SANTOS e colaboradores, 2003c).

O carvão ativado tem sido o adsorvente mais utilizado para a adsorção de contaminantes orgânicos provenientes do petróleo. Entretanto, este material apresenta um elevado custo industrial, abrindo assim espaço para a pesquisa de novos materiais de baixo custo comercial (EL GEUNDI, 1987, citado por SANTOS e colaboradores, 2004).

Nos anos recentes, tem havido um foco no uso de tecnologias apropriadas e de baixo custo para o tratamento de efluentes em países em desenvolvimento. Um dos maiores custos associados com o tratamento de efluentes é a importação de substâncias químicas para o tratamento de água e outros materiais. Uma solução para este problema é a produção local das substâncias químicas de tratamento, ou materiais não convencionais localmente disponíveis. Muitos adsorventes não convencionais de baixo custo têm sido experimentados por muitos pesquisadores, tais como resíduo de bioreator (biogas residual slurry), casca de banana, quitosana, bagaço de cana-de-açúcar, serragem de madeira, casca de semente de Moringa oleifera, fibra de coco e casca de laranja (NAMASIVAYAM e colaboradores, 2001).

A adsorção tem se destacado como um processo de separação principalmente por ser um processo com alta seletividade em nível molecular, permitindo a separação de vários componentes e também por apresentar um baixo consumo energético, característica muito importante nos dias atuais (RUTHVEN, 1984 e 1996). Por isso a pesquisa de novos materiais, que possam ser utilizados como adsorventes, desperta grande interesse, principalmente com o advento da bioadsorção.

A bioadsorção consiste em um processo de purificação em que materiais poluentes são removidos das soluções aquosas, através da adsorção com biomassas (SILVA e colaboradores, 2000). Dentre as biomassas que são empregadas como bioadsorventes encontram-se as plantas aquáticas, as fibras de algodão, a serragem de madeira, o bagaço de

cana, o sabugo de milho, o coco babaçu e o coco da praia, entre outros. Estes materiais, tanto podem ser utilizados como suporte para novos adsorventes ou serem utilizados “in natura” como tal, representando assim uma grande redução de custos (SANTOS e colaboradores, 2003a).

Nova perspectiva tem sido aberta para o aproveitamento do bagaço da cana, visto que a quantidade do bagaço produzida é muito elevada (aproximadamente 30 % da cana) e o Brasil lidera a lista dos 80 países produtores de cana, respondendo por 25 % da produção mundial. A Tabela 1.1 ilustra a produção de cana do país ao longo de alguns anos e também a produção conseqüente de bagaço de cana. Em 1998, o país produziu 338.002 mil toneladas métricas de cana, seguido pela Índia (265.000 mil toneladas métricas) e pela China (85.666 toneladas métricas) (www.agroclubes.com.br, 2005).

Tabela 1.1 - Produção Brasileira de Cana de Açúcar e de Bagaço de Cana

Safr	Região	Cana [mil ton]		Bagaço [mil ton]	
		Total	Maior Produtor	Total	Maior Produtor
1997/1998	N/NE	53.883	23.698(AL)	16.164,9	7.109,4 (AL)
	C/SUL	248.315	180.412(SP)	74.494,5	54.123,6 (SP)
	BRASIL	302.198		90.659,4	
1998/1999	N/NE	46.729	18.561 (AL)	14.018,7	5.568,3 (AL)
	C/SUL	268.910	198.884(SP)	80.673	59.665,2 (SP)
	BRASIL	315.639		94.691,7	
1999/2000	N/NE	43.118	19.315 (AL)	12.935,4	5.794,5 (AL)
	C/SUL	267.003	197.006 (SP)	80.100,9	59.101,8 (SP)
	BRASIL	310.121		93.036,3	
2000/2001	N/NE	49.718	24.393 (AL)	14.915,4	7.317,9 (AL)
	C/SUL	205.203	146.969(SP)	61.560,9	44.090,7 (SP)
	BRASIL	254.921		76.476,3	
2001/2002	N/NE	48.823	23.124 (AL)	14.646,9	6.937,2 (AL)
	C/SUL	243.505	176.012 (SP)	73.051,5	52.803,6 (SP)
	BRASIL	292.328		87.698,4	
2002/2003	C/SUL	265.878	190.504 (SP)	79.763,4	57.151,2 (SP)

Fonte: Departamento de açúcar e álcool do ministério da agricultura

(www.bndes.gov.br/conhecimento/seminário/alcool_discussao.pdf, 2005)

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, dentro do seu vasto potencial de aproveitamento, tais como matéria-prima para a indústria de papel e celulose e fertilizante da própria plantação, também pode ser utilizado como combustível para termelétricas, tornando as usinas sucro-alcooleiras auto-suficientes em energia e possibilitando ainda a venda da energia excedente (www.agroclubes.com.br, 2005). Com as novas pesquisas, deve-se destacar a viabilidade da utilização do bagaço de cana como bioadsorvente na purificação de efluentes com contaminantes orgânicos, pois o mesmo tem se mostrado promissor, sendo possível eliminar praticamente todo o contaminante do efluente (SANTOS e colaboradores, 2004).

No Brasil, o complexo sucro-alcooleiro gera uma renda de US\$ 7 bilhões, sendo que US\$ 3,2 bilhões são obtidos em vendas para o exterior. A cana-de-açúcar é a base para todo o agronegócio sucro-alcooleiro, representado por 350 indústrias de açúcar e álcool e 1.000.000 empregos diretos e indiretos (www.agroclubes.com.br, 2005).

Em São Paulo, responsável por 60 % da produção nacional, o agronegócio da cana movimenta R\$ 8 bilhões por ano e proporciona 600 mil empregos diretos. São Paulo é, em nível mundial, líder em competitividade (menor custo de produção) e em exportação de açúcar (www.agroclubes.com.br, 2005). As 128 usinas no estado processam 1,5 milhão de toneladas de cana por ano, em média. Já o perfil da cana de açúcar no estado de Minas Gerais frente à produção no Sudeste, pode ser observado na Tabela 1.2. Vale ressaltar que Minas é o terceiro maior produtor do Centro/Sul, contando com 16 usinas.

Tabela 1.2 - Perfil da cana de açúcar em Minas Gerais frente ao Sudeste

Safr	Produção [ton]	
	Sudeste	Minas Gerais
1990/1991	147.381.060	9.850.491
1995/1996	167.708.270	8.986.524
1997/1998	200.874.360	11.971.312
1998/1999	220.138.310	13.483.617
1999/2000	214.914.050	13.599.488
2000/2001	165.380.090	10.634.653

Fonte: (<http://infoener.iee.usp.br/cenbio/biomassa.htm>,2005)

Já a importância da cultura canavieira para efeitos de seu emprego como fonte primária de produção de energia é evidenciada pelos números sobre o conteúdo energético de

1 tonelada de cana de açúcar, na Tabela 1.3. Observa-se que o conteúdo energético da biomassa resultante da produção de açúcar alcança 1.110 mil kcal num total de 1.718 mil kcal (ou seja, cerca de 65 % deste total) e que os açúcares produzidos respondem por um conteúdo energético de 608 mil kcal (www.cogensp.com.br, 2005).

Tabela 1.3 - Conteúdo energético de 1 tonelada de cana de açúcar.

Sub-produto	Quantidade [kg]	Conteúdo Energético [mil kcal]
Açúcares	153	608
Bagaço (50 % de umidade)	276	598
Palha (15 % de umidade)	165	512
TOTAL	-----	1.718

Fonte: www.cogensp.com.br (2005)

Pode-se notar que uma tonelada de cana de açúcar possui mais energia que um barril de petróleo (1.386 mil kcal).

Assim, com 1ton de cana de açúcar é possível obter-se:

- 1/3 em caldo de cana, utilizado para produção de açúcar (alimento) e etanol (energia renovável);
- 1/3 em bagaço utilizado para co-geração (energia renovável);
- 1/3 em palha igualmente utilizado para co-geração (energia renovável).

Paulatinamente, o uso do bagaço foi se tornando corriqueiro em um processo co-gerador, pois permite produzir, concomitantemente, energias térmica para o processo de transformação da cana e elétrica para a movimentação mecânica da indústria, para a iluminação e outros fins. Ademais, a palha que, neste primeiro período, não era utilizada, agora, por força da evolução tecnológica ocorrida tanto na cultura da cana quanto nos equipamentos e no processamento da co-geração, passou a colaborar com a produção energética, fato que aumentou a capacidade energética do setor sucro-alcooleiro (www.cogensp.com.br, 2005). Assim, as usinas brasileiras evoluíram, desde a década de 80, de uma posição em que eram auto-suficientes em energia térmica e geravam apenas 60 % de sua energia elétrica, para a posição em que são quase auto-suficientes também em energia elétrica (www.bndes.gov.br/conhecimento/seminário/alcool_discussao.pdf, 2005).

Face ao exposto, o presente trabalho tem como objetivo estudar a adsorção de derivados de petróleo contaminantes de efluentes, utilizando o bagaço de cana-de-açúcar como bioadsorvente, visando o tratamento destes efluentes e o concomitante enriquecimento energético do bagaço para sua posterior utilização como combustível em caldeiras.

Neste sentido, foram realizados diversos experimentos, tanto de caracterização da biomassa, quanto de adsorção propriamente dita, utilizando bagaço de cana como bioadsorvente. Para o efetivo cumprimento do objetivo proposto, o desenvolvimento do trabalho foi dividido nos capítulos descritos a seguir.

Inicialmente, no Capítulo 2, é apresentada uma revisão bibliográfica versando sobre o tema global: adsorção, assim como temas mais específicos relacionados à utilização de biomassas como adsorvente, objetivando fundamentar as técnicas e hipóteses utilizadas.

O Capítulo 3, denominado Materiais e Métodos, apresenta a metodologia adotada para a realização de cada um dos experimentos, bem como do suporte computacional utilizado na correlação dos dados pelos modelos testados.

Os resultados da caracterização físico-química do bagaço de cana; dos experimentos de obtenção das curvas cinéticas e das isotermas de adsorção de gasolina e n-heptano em bagaço de cana; assim como os resultados da modelagem das isotermas e das curvas cinéticas são apresentados no Capítulo 4.

As conclusões e sugestões para futuros trabalhos são apresentadas no Capítulo 5.

Fazem ainda parte do trabalho os Apêndices A, B, C e D além do Anexo I. Os Apêndices contêm resultados das análises granulométricas do bagaço de cana (A), calibração do cromatógrafo com soluções de diferentes concentrações de n-octano em ciclohexano (B), o programa utilizado para cálculos de solubilidade segundo o modelo UNIFAC (C) e os resultados preliminares do levantamento da curva cinética (D). O ANEXO I descreve as técnicas utilizadas na realização do trabalho experimental.

CAPÍTULO 2

Revisão Bibliográfica

2.1 – Adsorção: Breve histórico e aplicações

A descoberta do fenômeno da adsorção, segundo GUERASIMOV (1977) e RUTHVEN (1984) citados por ROMANIELO (1999), foi feita por Scheele e Fontana, na segunda metade do século XVIII, quando estes observavam o comportamento de alguns gases na presença de carvão. Porém, sua aplicação só foi desenvolvida bem mais tarde, na segunda guerra mundial, em máscaras de gases tóxicos, que usavam carvão ativo como adsorvente. Já as aplicações industriais da adsorção são relativamente recentes. Os primeiros processos industriais visavam a purificação de gás natural e água, através da remoção de H₂S e mercaptanas no primeiro caso e de componentes orgânicos no segundo caso. No entanto, a aplicação da adsorção como um meio de separação de misturas em duas ou mais correntes, cada uma enriquecida em um componente desejável, é ainda mais recente, por volta de 1950, sendo aplicada inicialmente na recuperação de hidrocarbonetos aromáticos.

Segundo ROMANIELO (1999), principalmente devido ao desenvolvimento de novos sólidos, a tecnologia da adsorção continua se expandindo, com o surgimento de novos processos e o aperfeiçoamento de processos já existentes. Hoje muitas são as unidades de separação que utilizam esta técnica. Entre elas, pode-se salientar:

- Separação de normal parafinas de aromáticos,
- Recuperação de hélio e etano do gás natural,
- Remoção de CO₂ e H₂S e mercaptanas do gás natural,
- Separação de hidrocarbonetos insaturados,
- Enriquecimento do oxigênio do ar,
- Secagem e purificação do ar,
- Controle de poluentes (remoção de SO₂, CO₂ e NO_x),
- Separação de produtos de química fina de farmacêuticos,
- Separação de frutose e glicose,
- Aplicação em bioseparação.

No entanto, a tecnologia dos processos de adsorção ainda se encontra em um estágio menos desenvolvido que a maioria dos outros processos de separação tais como destilação,

extração e absorção. Tal evidência se justifica pela complexidade do fenômeno e pela escassez de dados experimentais completos que dificultam o desenvolvimento de novos modelos, bem como a avaliação daqueles apresentados na literatura. Esta complexidade pode ser atribuída a vários fatores, dentre eles a não uniformidade da maioria dos sólidos, os quais são freqüentemente heterogêneos, possuindo não só uma distribuição de tamanho de poros, mas também diferentes formas de poro, além de uma distribuição de energia dos sítios ativos, e poros bloqueados e interconectados. Não menos importantes são as interações intermoleculares entre as moléculas da fase sólida e da fase adsorvida, dependentes não só do sistema sólido-fluido, mas também da temperatura. A molécula adsorvida pode mostrar mobilidade na superfície ou ser quase imóvel, com contribuição apenas vibracional para a função de partição. A adsorção de uma molécula pode ser ainda independente das outras ou apresentar interações com as vizinhas mais próximas ou ainda com moléculas mais distantes, implicando talvez em transição de fase na superfície (ROMANIELO, 1999).

2.1.1 – Adsorção em fase líquida

A adsorção em fase líquida tem sido utilizada para a remoção de contaminantes, presentes em baixas concentrações, de correntes de vários processos. Em algumas operações, o objetivo é a remoção de componentes específicos. Em outros casos, os contaminantes não são bem definidos e o objetivo é a melhoria de algumas propriedades da corrente do processo tais como cor, paladar, odor e estabilidade de armazenamento.

Algumas das aplicações específicas incluem a desidratação de líquidos orgânicos, descoloração e remoção de peróxidos de óleos vegetais, de gorduras e óleos animais, além da descoloração de xaropes de açúcar, remoção de contaminantes sulfurosos, fenólicos e hidrocarbonetos de efluentes aquosos, purificação de várias soluções aquosas de ácidos, álcalis, glicóis, sais, gelatina, vinagre, sucos de fruta, pectinas, gliceróis e álcoois, remoção de rejeitos de proteínas, anilina, benzeno, fenol e cânfora da água, entre outros (RUTHVEN, 1984).

Embora a adsorção, como um processo de purificação, já venha sendo utilizada desde os primórdios de sua descoberta, a adsorção como uma operação unitária para a separação de componentes presentes em grandes quantidades em produtos com grande pureza é relativamente recente, iniciando por volta de 1970 e sendo impulsionada pela indústria petroquímica (RUTHVEN, 1984).

2.2 – Adsorção e Região Interfacial

A adsorção envolve a acumulação entre fases ou a concentração de substâncias em uma superfície ou interface de grande área específica e afinidade física entre a superfície do material adsorvente e o adsorvato (RUBIO, 2003).

Assim, o fenômeno da adsorção pode ser entendido como o enriquecimento de um ou mais componentes em uma região interfacial, que é a região de contato entre duas fases, sendo que pelo menos uma delas deve ser condensada, ou seja, não existe interface gás-gás, pois todos os gases são miscíveis em qualquer condição de composição ou temperatura.

A Figura 2.1 apresenta uma situação geral de várias possibilidades de interface:

- Gás-Sólido
- Gás-Líquido
- Líquido-Líquido
- Sólido-Sólido
- Gás-Líquido-Sólido
- Líquido-Líquido-Sólido
- Líquido-Sólido-Sólido

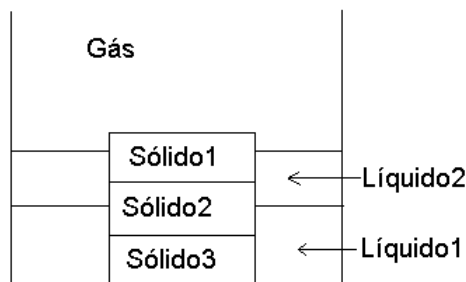


Figura 2.1- Representação esquemática das possibilidades de contato entre fases distintas.

Uma característica da região interfacial é a variação gradativa das propriedades, quando estas são observadas a partir de um ponto no interior (“bulk”) de uma fase em direção ao interior da outra fase.

A Figura 2.2 representa a variação da densidade de um fluido em um sistema bifásico, líquido-vapor.

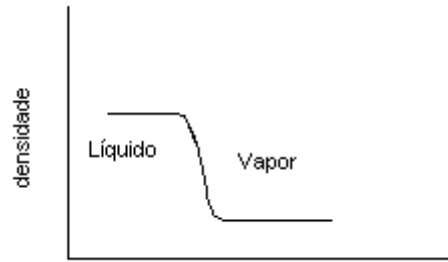


Figura 2.2 - Variação na densidade entre as fases líquida e vapor em equilíbrio.

Na região interfacial ocorre uma redução das forças de interação intermolecular devido ao desequilíbrio de forças, representado pelas setas, como pode ser observado na Figura 2.3.

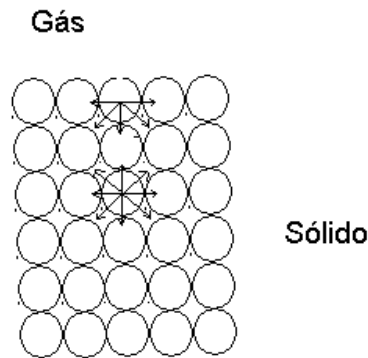


Figura 2.3 - Representação do desequilíbrio de forças intermoleculares (representadas pelas setas) entre as moléculas na interface sólido-gás e no interior do sólido.

O desequilíbrio de forças na interface resulta em diversos fenômenos importantes, entre eles a adsorção. O componente presente no interior (“bulk”) da fase é atraído para a superfície do sólido como uma forma de minimizar o desequilíbrio de forças dos átomos do sólido presentes na região interfacial. A Figura 2.4 representa, esquematicamente a redução da energia interfacial através da adsorção.

Devido às diferenças nas interações entre as moléculas presentes na interface ocorre a resistência ao aumento da área de contato entre as duas fases. Esta resistência é denominada tensão superficial, a qual representa a oposição ao aumento da superfície de contato.

Independente da natureza das forças de coesão do sólido, elas produzem um campo de força, em volta de cada íon, átomo ou molécula que compõem sua estrutura. Este campo não desaparece abruptamente na superfície e é responsável pela interação do sólido (adsorvente) e da substância a ser atraída (adsorvato).

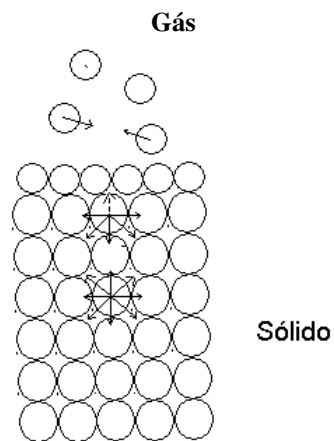


Figura 2.4 - Representação esquemática da redução da energia interfacial através da adsorção.

Segundo as forças envolvidas, a adsorção pode ser dividida em duas categorias:

- Adsorção Física
- Adsorção Química

Segundo PRAUSNITZ (1986), as forças que originam a adsorção física podem ser classificadas como:

- Forças eletrostáticas entre partículas carregadas (íons) e entre dipolos permanentes, quadrupolos e multipolos superiores;
- Forças de indução entre um dipolo permanente (ou quadrupolo) e um dipolo induzido;
- Forças de atração (também chamadas de forças de dispersão) e
- Forças de repulsão de curto alcance.

Na adsorção química ocorre a transferência de elétrons entre o sólido e a molécula adsorvida; resultando na formação de pelo menos um novo componente químico. Neste caso, as forças envolvidas são forças “químicas” específicas para a associação e formação de complexo, para a formação de ligações químicas livres, para as quais a ponte de hidrogênio seja talvez o melhor exemplo.

O Quadro 2.1 apresenta as características básicas da adsorção física e da adsorção química (TAVARES, 1992, citado por ROMANIELO, 1999).

Quadro 2.1- Adsorção física *versus* quimissorção (TAVARES, 1992, citado por ROMANIELO, 1999).

Característica	Adsorção Física	Adsorção Química
Forças de Ligação	Forças de Valência Secundária (forças intermoleculares)	Forças de Valência Primária (forças intramoleculares)
Calor de adsorção	Baixo (2 a 3 vezes menor que o calor de vaporização)	Alto (2 a 3 vezes maior que o calor de vaporização)
Especificidade	Não específica	Alto grau de especificidade
Cobertura	Mono ou Multicamadas	Usualmente monocamadas
Dependência com a Temperatura	Decresce com o aumento da temperatura	Complexa
Reversibilidade	Reversível	Irreversível
Principal aplicação	Sistemas de separação/Determinação de área superficial e distribuição de Tamanho de poros	Catálise

2.3 – Adsorventes

A forma e intensidade da adsorção são fundamentalmente determinadas pelo sistema sólido-fluido, além das condições de operação, tais como temperatura e pressão.

Assim, é de interesse entender um pouco sobre a estrutura do sólido, uma vez que esta é responsável pelas propriedades adsorptivas do mesmo. Quando se discute as propriedades superficiais de sólidos com grande superfície específica é conveniente distinguir entre superfície externa e interna de um sólido. A linha de demarcação entre os dois tipos de superfície é feita de forma arbitrária. Porém, segundo GREGG; SING (1967) a superfície externa pode ser tomada como aquela que inclui todas as proeminências e todas as rachaduras que são mais largas que profundas. Já a superfície interna compreende as paredes de todas as rachaduras, poros e cavidades as quais são mais profundas que largas. Apesar desta arbitrariedade, a distinção entre superfícies interna e externa é útil na prática. Uma ampla variedade de sólidos porosos possui uma superfície interna várias ordens de grandeza maior que a superfície externa, portanto com superfície total predominantemente interna. Por outro lado, pós muito finos de várias substâncias possuem grande superfície externa e, pequena ou até mesmo negligenciável, superfície interna. Quando a agregação destas partículas ocorre,

então parte da superfície externa é convertida em superfície interna e um sistema poroso é formado. A Figura 2.5 apresenta uma representação da formação de superfície interna através da agregação de sólidos.

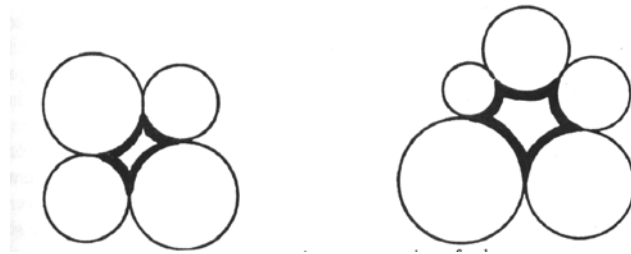


Figura 2.5 - Representação esquemática da formação de poros na agregação de um sólido esférico (GREGG; SING, 1967).

De maneira geral, os adsorventes podem ser classificados em função da sua estrutura porosa e também em relação à sua polaridade. De acordo com o tamanho dos poros (dp), os sólidos podem ser classificados segundo DUBININ (1960), citado por GREGG; SING (1967), como:

- Microporosos: $dp \approx 20 \text{ \AA}$
- Mesoporosos: $20 \text{ \AA} < dp < 200 \text{ \AA}$
- Macroporosos: $dp > 200 \text{ \AA}$

O tamanho dos poros determina a acessibilidade das moléculas de adsorvato ao interior do adsorvente, portanto, a distribuição de tamanho dos poros é uma importante propriedade na capacidade de adsorção do adsorvente (ULSON DE SOUZA e colaboradores, 2003).

Em relação à polaridade, os adsorventes podem ser classificados em:

- Polares ou hidrofílicos
- Apolares ou hidrofóbicos

Em geral, os adsorventes hidrofílicos ou polares são empregados para adsorver substâncias mais polares que o fluido no qual estão contidas. Já os adsorventes apolares ou hidrofóbicos são empregados para a remoção de espécies menos polares.

Um adsorvente usado no processo industrial deve possuir alta capacidade de adsorção, com alta seletividade, alta taxa de adsorção e dessorção para o componente adsorvido, vida longa e estabilidade sob condições operacionais (GUO e colaboradores, 2000, citados por ULSON DE SOUZA e colaboradores, 2003).

Alguns dos principais sólidos utilizados em processos adsorptivos são apresentados a seguir.

2.3.1 - Sílica Gel

A Sílica Gel é uma forma parcialmente desidratada do ácido silícico polimérico coloidal. A composição química pode ser expressa como $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. O conteúdo de água, que está presente principalmente na forma de ligações químicas entre grupos hidroxil, é tipicamente 5 %.

Devido a certa polaridade da superfície, conferida pela presença de grupos hidroxil, a sílica gel adsorve água, álcoois, fenóis, amins e hidrocarbonetos insaturados em preferência a moléculas apolares. Embora a sílica seja utilizada em alguns processos para separação de aromáticos de parafinas e naftalenos, sua maior aplicação é como dessecante (remoção de água).

2.3.2 - Alumina Ativada

A alumina ativada é uma forma porosa de óxido de alumínio de alta área preparada tanto diretamente da bauxita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ou de monohidratos pela desidratação e recristalização a elevadas temperaturas.

A superfície é mais fortemente polar que a sílica gel e tem características ácida e básica, refletindo a natureza anfótera do metal.

É comumente utilizada como um dessecante para correntes gasosas quentes. Entretanto, sua aplicação tem sido substituída por adsorventes cristalinos sintéticos, como as denominadas peneiras moleculares (Molecular Sieves), que exibem uma maior capacidade adsorptiva.

2.3.3 - Carvão Ativado

O carvão ativado é normalmente obtido por decomposição de material carbonáceo, seguido por ativação com vapor d'água ou dióxido de carbono a elevada temperatura (700-1100 °C). O processo de ativação envolve essencialmente a remoção de produtos de carbonização formados durante a pirólise promovendo a abertura dos poros.

Estruturalmente, o carvão ativado consiste de microcristais elementares de grafite, os quais estão aglomerados randomicamente, de modo que os espaços entre os cristais formam os microporos.

A distribuição do tamanho do poro é tipicamente trimodal. No entanto, a distribuição específica e o volume total de poro associado a cada tipo são sensíveis às condições de pirólise e do procedimento de ativação.

A superfície do carbono é essencialmente apolar, embora uma leve polaridade possa ser obtida a partir da oxidação da superfície. Como resultado, o carvão ativado classifica-se entre os adsorventes hidrofóbicos e organofílicos sendo amplamente utilizado para a adsorção de compostos orgânicos em processos de descoloração de correntes, purificação de água, sistemas de recuperação de solventes, sistemas de purificação de ar entre outros (RUTHVEN, 1984).

A fim de diminuir a resistência à transferência de massa, os carvões ativados utilizados para adsorção em fase líquida geralmente possuem poros de maior diâmetro do que aqueles utilizados para a adsorção em fase gasosa.

2.3.4 - Carbon Molecular Sieve (MSC)

O carvão ativado, em geral, apresenta pequena seletividade na adsorção de misturas com moléculas de diferentes tamanhos. Entretanto, por processos especiais de ativação, é possível preparar carvões adsorventes com uma estreita distribuição de tamanho de microporos, os quais são denominados peneiras moleculares (Molecular Sieves – MS).

Os primeiros exemplos de MSC foram preparados por decomposição de dicloropolivinilideno. Porém, atualmente uma grande variedade de materiais pode ser utilizada. A maioria dos MSC's comerciais é preparada a partir da Antracita ou carvão por um processo de oxidação controlada e subsequente tratamento térmico. A estrutura do poro pode ser modificada por um subsequente tratamento incluindo o craqueamento controlado de hidrocarbonetos dentro do sistema microporoso e por gaseificação parcial em condições cuidadosamente controladas. Assim, é possível preparar MSC com diâmetro de poro entre 4 e 9 Å (uma distribuição muito mais estreita que a do carvão ativado típico).

A possibilidade de se modificar o tamanho efetivo do poro pelo ajuste das condições de manufatura, faz com que seja fácil preparar um MSC para propiciar a separação de uma molécula em particular. Entretanto, é difícil atingir absoluta reprodutibilidade entre uma batelada e outra.

Apesar de estreita, a distribuição de tamanho de poro de um MSC é maior que aquela de uma zeólita, o que significa que os Carbon Molecular Sieves (MSC) são menos seletivos que as zeólitas.

2.3.5 - Zeólitas

Zeólitas são aluminosilicatos cristalinos porosos. A estrutura das zeólitas consiste de um conjunto de SiO_4 e AlO_4 tetraédricos, mantidos reunidos em vários arranjos regulares através do compartilhamento de átomos de oxigênio formando um látice (retículo) cristalino aberto contendo poros de dimensão molecular dentro dos quais moléculas podem penetrar. Uma vez que a estrutura do microporo é determinada pelo látice cristalino, esta é precisamente uniforme, sem distribuição de tamanho de poro. Este é o fato que distingue as zeólitas de outros adsorventes microporosos.

É conveniente pensar nas estruturas como construídas a partir de unidades formadoras secundárias, que são formadas por arranjos de SiO_4 e AlO_4 tetraédricos.

A Figura 2.6 apresenta uma representação das unidades formadoras secundárias de zeólitas. Nestas representações cada vértice representa a localização de um átomo de Si ou Al, enquanto que as linhas representam aproximadamente o diâmetro do átomo de oxigênio ou íons, os quais são muito maiores que os átomos de Si e Al tetraédricos.

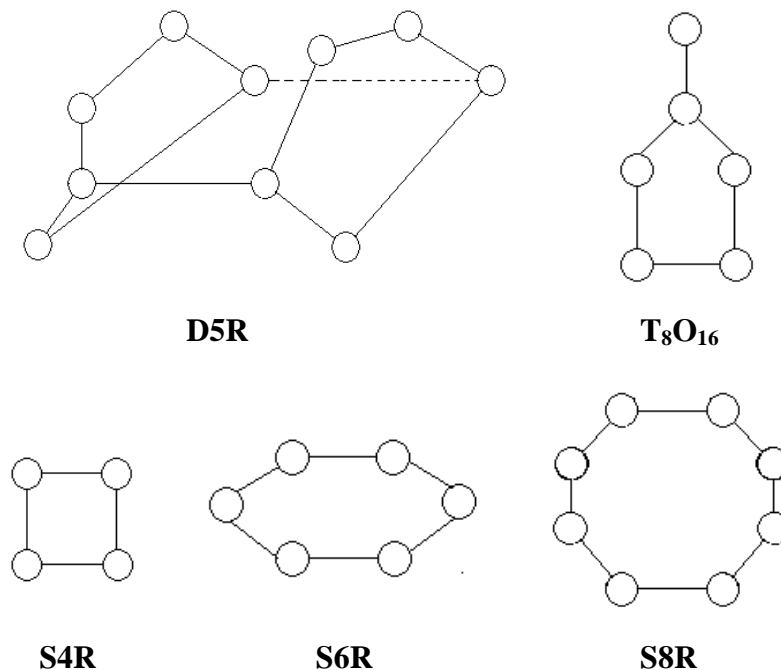


Figura 2.6 - Representação de algumas unidades secundárias formadoras das zeólitas.

Cada cátion de alumínio introduz uma carga negativa na estrutura que pode ser balanceada por um cátion permutável (Ca, K, Mg, Li, Na, etc). Os cátions permutáveis estão localizados em sítios preferenciais dentro da estrutura e têm um importante papel na determinação das propriedades adsorptivas. A troca destes cátions pode ser feita por troca iônica e é um modo útil e muito utilizado para modificação das propriedades adsorptivas.

A razão Si/Al em uma zeólita nunca é inferior a 1. No entanto, não há limite superior e a análoga sílica pura de uma estrutura zeolítica tem sido preparada.

As propriedades adsorptivas mostram uma transição entre aquelas apresentadas por zeólitas ricas em Alumínio, as quais têm grande afinidade por água e outras moléculas polares, e a sílica microporosa como as silicalites, as quais são essencialmente hidrofóbicas e adsorvem n-parafinas em preferência à água.

A transição entre o comportamento hidrofílico e hidrofóbico ocorre normalmente para a razão Si/Al entre 8 e 10. Portanto, pela escolha da estrutura secundária, da razão Si/Al e da forma catiônica, adsorventes com grande diferença de propriedades adsorptivas podem ser preparados.

2.3.6 – Biomassas

A definição de biomassa ainda não é unificada. Segundo VIANA e colaboradores (2004), biomassa é um termo utilizado para designar uma série de materiais orgânicos como árvores, plantas, resíduos agrícolas que podem ser queimados diretamente, ou transformados em outros combustíveis (exemplo o biodiesel, obtido a partir da mamona). Já segundo a Agência Nacional de Energia Elétrica – ANEEL - (2002), biomassa é toda matéria orgânica, de origem animal ou vegetal que, no processo de fotossíntese, captura a energia do sol e a transforma em energia química.

De maneira geral, pode-se dizer que toda a matéria viva existente, bem como os restos dessas substâncias, pós-morte, são denominados biomassa. Alguns tipos de biomassa comuns são os resíduos florestais e agroindustriais, a lixívia negra (resíduo da indústria de papel e celulose), a borra de café, a palha de arroz, a serragem e os resíduos animais (dejetos de suínos, aves e gado) (VIANA e colaboradores, 2004).

Ainda segundo VIANA e colaboradores (2004), a biomassa pode dividir-se em três tipos, consoante a sua origem em:

- *Biomassa Florestal* – de que fazem parte os restos de madeira provenientes da indústria, a lenha e os resíduos florestais provenientes da limpeza das florestas.

- *Biomassa Agrícola* – de que fazem parte a palha, o estrume, a casca de arroz, o bagaço de azeitona, e os restos de culturas (como por exemplo: trigo, milho e cana-de-açúcar).
- *Resíduos Urbanos* – de que fazem parte o lixo doméstico tal como papel, plásticos, cartões, tecidos e os efluentes industriais (designadamente do setor agro-alimentar).

Como já mencionado anteriormente no Capítulo 1, dentre as biomassas empregadas como bioadsorventes encontram-se as plantas aquáticas, as fibras de algodão, a serragem de madeira, o bagaço de cana, o sabugo de milho e os cocos babaçu e de praia.

A propriedade altamente hidrofóbica de biomassas, somada à elevada porosidade, desenvolve uma força capilar no sentido da adsorção de óleos. Tecidos vegetais, com alta área superficial e com grandes poros, adsorvem contaminantes orgânicos por mecanismos físico-químicos de uma maneira semelhante a do carvão ativado (RUBIO, 2003).

2.3.6.1 - Cana de açúcar: bagaço

A cana-de-açúcar (*Saccharum hybridas*) é uma gramínea de grande porte e produz colmos suculentos devido ao armazenamento de sacarose. É propagada de forma vegetativa, sendo uma cultura perene atual e semiperene no cultivo extensivo. É utilizada pelo homem há milhares de anos. Presume-se que seja originária da Ásia, numa região entre a Índia e a China. Trazida pelos portugueses, a cana de açúcar aclimatou-se muito bem ao Brasil (www.agroclubes.com.br, 2005). É cultivada principalmente nas regiões tropicais e subtropicais numa extensa área, compreendida entre os paralelos 35° de latitude Norte e Sul do Equador. O clima ideal é aquele que apresenta duas estações distintas, uma quente e úmida, para proporcionar a germinação, perfilhamento e desenvolvimento vegetativo, seguido de outra fria e seca, para promover a maturação e conseqüente acúmulo de sacarose nos colmos (www.agroclubes.com.br, 2005). Graças à sua localização geográfica e sua grande extensão territorial, o Brasil conta com dois períodos de safra distintos. As usinas do Norte/Nordeste colhem sua cana no período que vai de novembro a abril, enquanto as do Centro/Sul têm safra de junho a novembro. Esta característica permite que uma região seja complementada pela produção da outra, em casos de má safra. (www.bndes.gov.br/conhecimento/seminário/alcool_discussao.pdf, 2005).

Devido à grandeza dos números do setor sucro-alcooleiro no Brasil, não se pode tratar a cana-de-açúcar, apenas como mais um produto, mas sim como o principal tipo de biomassa energética, base para todo o agronegócio sucro-alcooleiro. Do seu processo de

industrialização, obtêm-se como produtos o açúcar nas suas mais variadas formas e tipos, o álcool (anidro e hidratado), o vinhoto e o bagaço (aproximadamente 30 % da cana moída). Este pode ser utilizado como matéria-prima para a indústria de papel e celulose, como fertilizante da própria plantação, como combustível e como bioadsorvente de contaminantes orgânicos.

2.3.6.2 - Uso de biomassas para remoção de contaminantes de efluentes

SANTOS e colaboradores (2003a e 2003b) estudaram a capacidade de adsorção de biomassas para contaminantes orgânicos, mediante a dispersão de gasolina em água para simular o efluente. Foram estudadas as seguintes biomassas: sabugo de milho; serragem da madeira; o mesocarpo de coco e bagaço de cana, na forma “in natura” e com pré-tratamento. Os autores apresentam a caracterização físico-química das biomassas estudadas (os valores estão apresentados na Tabela 2.1). Os resultados obtidos neste estudo indicam que o mesocarpo de coco e o bagaço de cana, tanto na forma “in natura” como com o pré-tratamento ácido apresentam alta de capacidade de adsorção, sendo então indicados para utilização como recheio em uma coluna de leito fixo, no tratamento de efluentes contaminados por petróleo. Os autores concluem também que, com quantidades adequadas de biomassa, é possível eliminar todo o contaminante, principalmente quando se utiliza o mesocarpo de coco.

Tabela 2.1 - Caracterização física e química para as biomassas estudadas (SANTOS e colaboradores, 2003a e 2003b).

Resultados obtidos	Sabugo de milho “in natura”	Sabugo de milho com pré-tratamento	Serragem de madeira “in natura”	Serragem de madeira com pré-tratamento	Mesocarpo do coco “in natura”	Mesocarpo do coco com pré-tratamento
Umidade [%]	27,0 ± 0,20	26,0 ± 0,20	15,0 ± 0,22	12,8 ± 0,21	15,9 ± 0,18	14,6 ± 0,20
Matéria volátil [%]	25,7 ± 0,15	25,4 ± 0,20	83,2 ± 0,18	83,0 ± 0,15	87,0 ± 0,17	91,0 ± 0,15
Teor de cinzas [%]	27,0 ± 0,22	26,3 ± 0,15	91,45 ± 0,22	87,6 ± 0,20	76,04 ± 0,22	85,4 ± 0,21
Carbono fixo [%]	20,3 ± 0,15	22,1 ± 0,15	89,65 ± 0,16	83,4 ± 0,15	78,94 ± 0,15	91,0 ± 0,15
Granulometria [mm]	1,00 – 2,00	1,00 – 2,00	1,00 – 2,00	1,00 – 2,00	1,00 – 2,00	1,00 – 2,00

RUBIO e colaboradores (2003) estudaram a utilização de biomassa morta derivada de uma planta aquática hidrofóbica, a *Salvinia sp.*, como um filtro de óleo para emulsões óleo/água. A *Salvinia sp.* estudada é uma macrófita aquática abundante e em alguns lugares é uma praga que precisa ser removida periodicamente. Esta biomassa obteve um excelente desempenho na adsorção de óleos. Isto é provavelmente devido à sua grande área superficial, sua hidrofobicidade, sua expandibilidade e sua superfície filamentosa (tipo “cabelos”), onde o

óleo pode ser retido no espaço entre os filamentos. RUBIO e colaboradores (2003) ainda compararam a eficiência da biomassa com a turfa processada (“Peat Sorb”) que é um material adsorvente comercial utilizado pela Petrobrás para remediar derramamentos de óleos. Os autores observaram que no caso da *Salvinia sp.*, a quantidade média de emulsão passada pelo filtro até a saturação foi 18,7 L contendo 10,61g de óleo. A quantia de óleo retida foi 9,53 g ou 1,33 g óleo/g biomassa (90 % do óleo). Já a quantidade média de emulsão passada através do filtro “Peat Sorb” até a saturação foi 4,0 L contendo 2,68 g de óleo, da qual 1,66 g óleo ou 0,26 g óleo/g “Peat Sorb” foi retida (62 %).

Ainda segundo RUBIO e colaboradores (2003), sorventes em geral, atuam através de dois mecanismos, adsorção e absorção. Na absorção, o acúmulo de óleo ocorre através da capilaridade ou sucção capilar. Já a adsorção é baseada na área superficial específica do adsorvente e na interação hidrofóbica entre o adsorvente e o adsorvato. O mecanismo é uma função da hidrofobicidade, da porosidade, da estrutura molecular do adsorvente, das interações adsorvente-adsorvato, e do volume de poro do adsorvente. Em muitos casos, a sorção de hidrocarbonetos apolares ocorre através de uma combinação de ambos mecanismos. Entretanto, no caso da sorção de óleos, depois que os capilares estão parcialmente cheios, óleo adicional deve ser capaz de se adsorver no material por interação com o óleo já sorvido.

SWAMINATHAN e colaboradores (2005) estudaram a remoção de Pb(II) de solução aquosa pelo uso do carbono derivado de rejeitos agrícolas como bioadsorventes, dentre estes o bagaço, que foi caracterizado físico-quimicamente e os resultados estão apresentados na Tabela 2.2. Estas características estruturais e químicas do adsorvente são de fundamental importância nas características adsorptivas do mesmo. O tamanho médio das partículas adsorventes utilizadas no processo de adsorção foi de 0,5 - 0,8 mm. Os resultados obtidos demonstram claramente o potencial do bagaço de cana na remoção de Pb(II) de soluções aquosas, pois dentro de 120 min de tempo de contato conseguiu-se 95 % de remoção.

Tabela 2.2 - Características físico-químicas do bagaço da cana-de-açúcar (SWAMINATHAN e colaboradores, 2005).

Características	Resultados
Densidade [g mL ⁻¹]	0,826
Umidade [%]	8,1
Conteúdo de cinzas [%]	1,3
Área superficial [m ² g ⁻¹]	312
Porosidade [mL g ⁻¹]	0,35
pH (1 % da pasta)	5,6

2.4 - Isotermas de Adsorção

De maneira geral, o equilíbrio envolvendo uma fase fluida (constituída de apenas um componente puro) e a fase adsorvida é dependente da temperatura, da pressão, e do sistema sólido fluido. No entanto, como a fase líquida pode, em geral, ser considerada independente da pressão, a forma de representação das isotermas de equilíbrio varia de acordo com o estado da fase fluida (líquida ou gasosa). Assim, é interessante subdividir as isotermas em Isotermas de Gases e Isotermas de Líquidos.

As isotermas, em geral, apresentam uma relação entre a quantidade da espécie adsorvida no sólido e sua concentração no fluido, a uma dada condição de temperatura especificada.

2.4.1 - Isotermas de Adsorção de Gases

A quantidade adsorvida de um gás (x) por unidade de massa de sólido (adsorvente) depende, no equilíbrio, da pressão (P), temperatura (T) e também da natureza do sólido e da espécie adsorvida.

Assim, pode-se representar esta quantidade como:

$$x = f(P, T, \text{adsorvente}, \text{adsorvato}) \quad (2.1)$$

Para um dado sistema adsorvente-adsorvato, mantida a temperatura fixa pode-se escrever:

$$x = f(P)_{T, \text{adsorvente}, \text{adsorvato}} \quad (2.2)$$

Esta forma de representação é denominada isoterma de adsorção, e é utilizada para representação da adsorção de um componente puro em fase gasosa. Segundo a forma, as isotermas de adsorção podem ser classificadas em tipos. Segundo ROMANIELO (1999), a primeira classificação para os diversos tipos de isoterma de adsorção foi apresentada por BRUNAUER e colaboradores (1940) que propuseram a divisão das isotermas em cinco categorias, baseados no comportamento experimental observado. Este tipo de classificação é comumente referenciado como classificação BET (BRUNAUER, EMMET e TELLER). Segundo BALBUENA; GUBBINS (1993) citados por ROMANIELO (1999), em 1985 a comissão em Colóide e Química de Superfície da IUPAC propôs uma modificação a esta classificação, adicionando um sexto tipo às cinco categorias iniciais. A Figura 2.7 apresenta, de forma esquemática, estas isotermas, nas quais o volume adsorvido (V_{ads}) é graficado em

função da pressão normalizada, isto é, razão entre a pressão e a pressão de vapor do adsorvato (P/P_0).

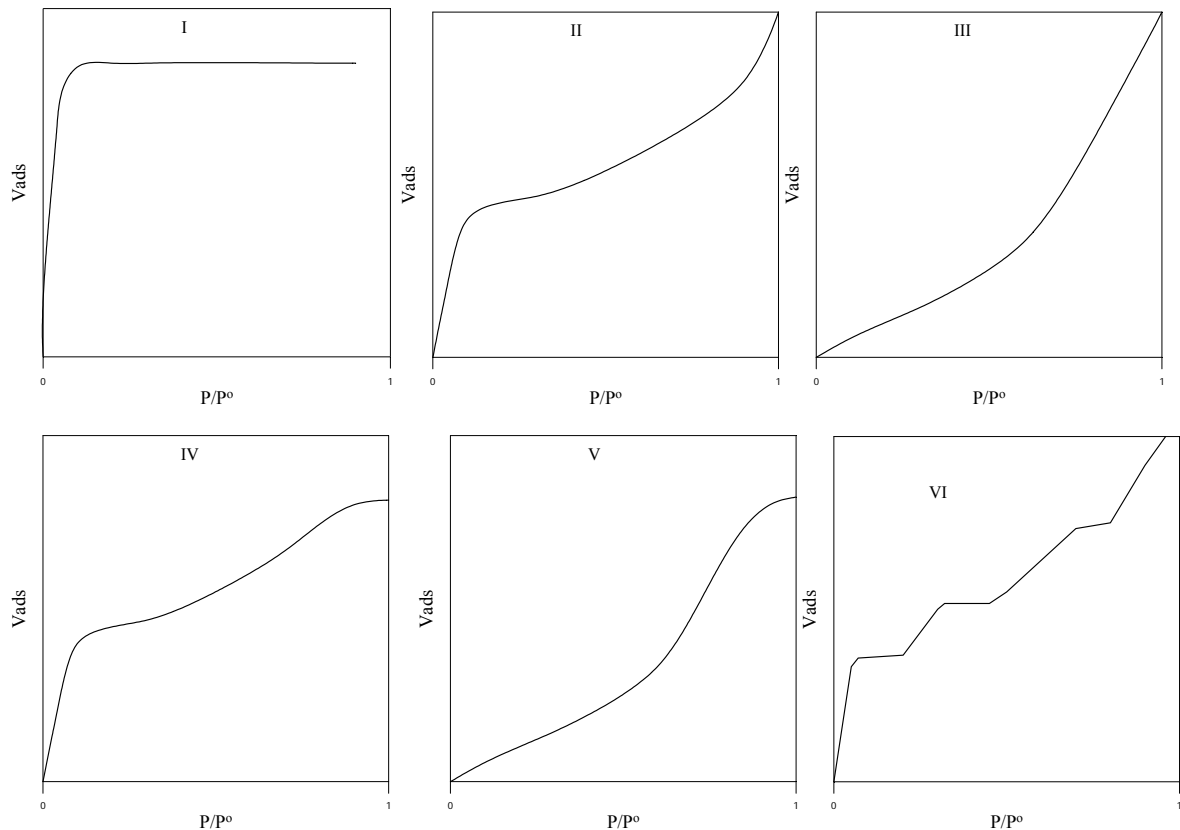


Figura 2.7 - Classificação das isotermas de adsorção segundo a IUPAC.

A curva I refere-se às isotermas do tipo Langmuir, que se caracterizam por limitar a quantidade adsorvida àquela relativa à formação da monocamada. Esse tipo de conduta é esperada na quimissorção. No entanto, este tipo de isoterma também pode representar a adsorção física nos seguintes casos:

- Na adsorção em sólidos microporosos uniformes (exemplo: zeólitas). Neste caso, o tamanho das moléculas é da mesma ordem de grandeza da dimensão dos poros, acarretando que a saturação ocorre sem que seja associada a um processo de condensação capilar.
- Na adsorção em sólidos não porosos em temperaturas adequadas de forma que não possibilite o fenômeno de adsorção em multicamadas.

As isotermas do tipo II são exemplos comuns do comportamento observado na adsorção física. Em valores baixos de P/P_0 (0,1-0,3) ocorre a formação da monocamada e à medida que o valor de P/P_0 se aproxima da unidade ocorre a condensação capilar.

A isoterma do tipo III é semelhante à do tipo II, diferenciando-se pela magnitude das forças de interação adsorvente - adsorvato, as quais são fortes no tipo II e fracas no tipo III.

O tipo IV representa um comportamento similar ao discutido para o tipo II com a diferença de que o adsorvente apresenta uma estrutura de mesoporos, de tal sorte que, após a condensação, ocorre uma etapa de saturação devido ao preenchimento dos capilares. As interações sólido-fluido são fortes e frequentemente há observação de histerese.

As isotermas do tipo V são relativamente raras. São casos típicos nos quais as forças de interação entre adsorvato e adsorvente são relativamente fracas, quando comparadas às interações adsorvato-adsorvato. Como no tipo IV usualmente ocorre condensação capilar e histerese

A isoterma do tipo VI é bastante rara e só ocorre para sistemas nos quais as interações sólido-adsorvato são relativamente fortes, em condições especiais de temperatura. Um exemplo é a adsorção de Kriptônio em carvão à temperatura de $-183\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2.4.2 - Isotermas de Adsorção de Líquidos

No caso da adsorção de líquidos, não é conveniente expressar as isotermas em função da pressão, uma vez que os líquidos podem ser considerados incompressíveis para fins práticos. Assim, normalmente as isotermas de adsorção de líquidos representam a quantidade adsorvida de uma dada espécie (x) por unidade de massa de adsorvente em função da concentração da espécie na fase líquida em equilíbrio com a fase adsorvida, a uma dada temperatura, para um dado sistema sólido-fluido:

$$x = f(C_{eq})_{T,adsorvente,adsorvato} \quad (2.3)$$

Segundo GREGG; SING (1967), GILES e colaboradores (1960) examinaram a forma de um grande número de dados experimentais de isotermas em fase líquida e dividiram-nas em quatro tipos principais, (“S”, “L”, “H” e “C”) com subdivisões em cada tipo. A Figura 2.8 apresenta a classificação proposta por GILES e colaboradores (1960). Os principais tipos são caracterizados pela curvatura da isoterma na região de diluição da fase líquida.

O tipo “S” é convexo ao eixo da concentração e o tipo “L” ou de Langmuir é côncavo. Estes dois são análogos aos tipos III e I, respectivamente, da classificação BET para adsorção em fase gasosa. A isoterma “H” ou “high affinity” (alta afinidade) é de grande inclinação em baixas concentrações, implicando forte adsorção preferencial do soluto; e o tipo

“C” ou “constant partition” (partição constante) é completamente retilíneo, como a extensão da lei de Henry na adsorção em fase gasosa. As linhas 2 a 5 da Figura 2.8 mostram as subdivisões dos principais tipos.

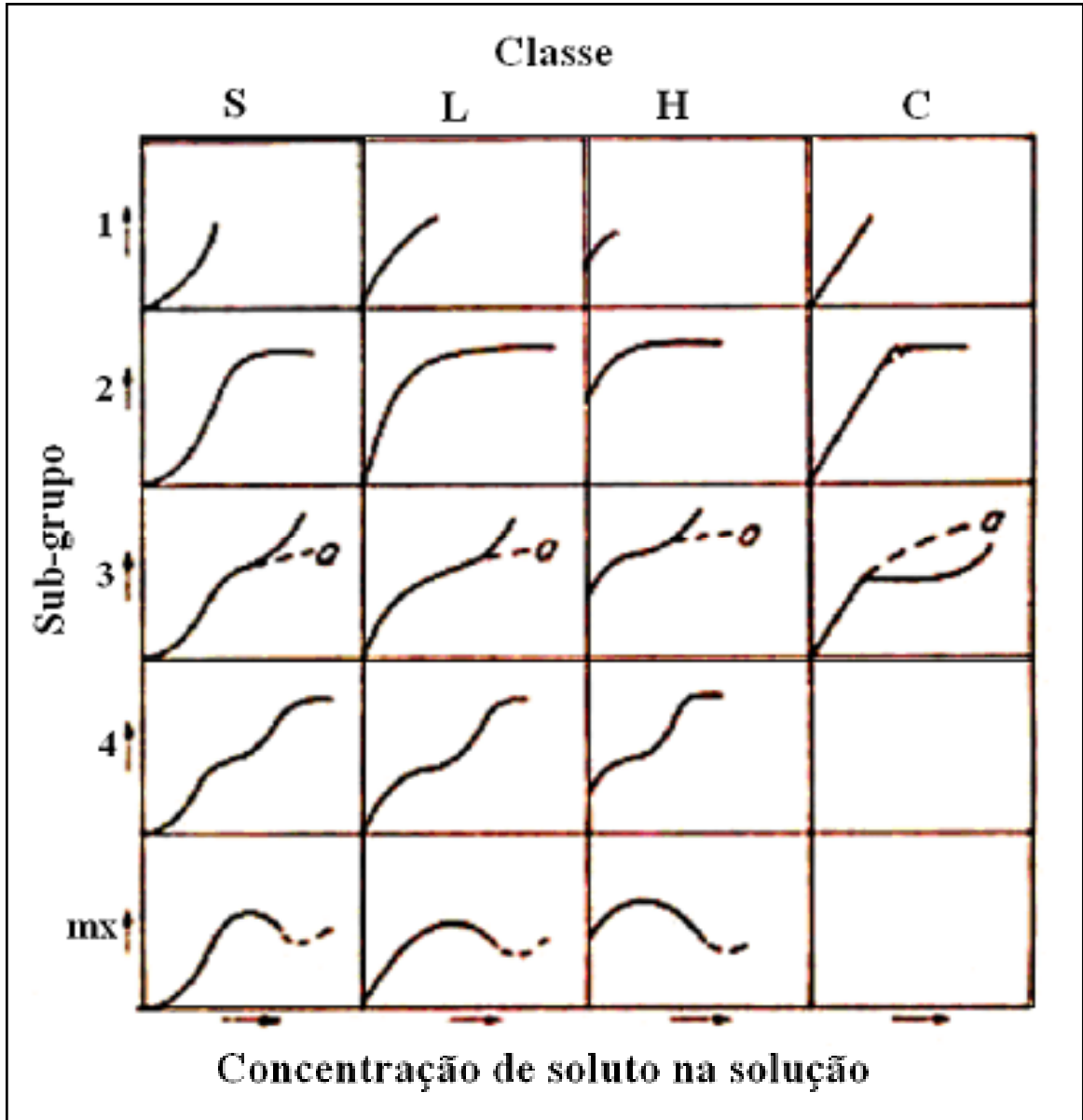


Figura 2.8 - Classificação das isotermas para adsorção de soluções (GILES e colaboradores, 1960, citados por GREGG; SING, 1967).

2.5 - Modelagem da Adsorção

Como visto, várias são as formas em que as isotermas de adsorção podem se apresentar, cada uma fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção, a natureza das forças entre o adsorvente e o soluto, além de informações referentes à natureza do sólido (homogênea/heterogênea).

Informações como a quantidade máxima adsorvida de uma dada espécie em uma dada condição de temperatura são obtidas pelo equilíbrio de fases e são de grande importância no desenvolvimento e otimização de processos adsorptivos. Assim, é de fundamental importância o desenvolvimento e a avaliação de modelos matemáticos para a correlação e predição de dados de adsorção. A partir da determinação experimental das isotermas de adsorção, parâmetros de projeto tais como a capacidade adsorptiva do sistema estudado em função das condições experimentais, podem ser obtidos através da correlação destes dados experimentais por modelos adequados.

Independentemente da fase (líquida ou gasosa) em contato com o adsorvente, os modelos de adsorção podem ser divididos em relação à topografia do sólido: homogênea ou heterogênea. Os modelos homogêneos consideram o sólido constituído de sítios de mesma energia adsorptiva. Já os modelos heterogêneos consideram que o sólido é constituído por dois ou mais tipos distintos de sítios ativos, com diferentes energias adsorptivas.

Segundo ROMANIELO (1999), devido a constatações freqüentes da não homogeneidade de grande parte dos sólidos utilizados na adsorção e também da ineficiência dos modelos para sólidos homogêneos em descrever o comportamento de grande parte de sistemas fortemente não ideais, é notadamente crescente o estudo e aumento dos modelos baseados na heterogeneidade da energia dos sítios ativos. No processo de adsorção em superfícies heterogêneas, a topografia dos sítios de adsorção na superfície do sólido exerce um importante papel. JARONIEC; MADEY (1988) apresentam uma breve e clarificadora explanação dos tipos dos modelos de topografia adotados na modelagem de superfícies heterogêneas, os quais são apresentados esquematicamente na Figura 2.9. Dois modelos de superfície heterogênea são mais freqüentemente utilizados: O modelo de “patchwise” e o modelo de distribuição randômica. O primeiro modelo foi sugerido por Langmuir e popularizado por ROSS; OLIVER (1964). De acordo com este modelo a superfície do adsorvente é considerada como composta de um número de áreas com mesma capacidade de adsorção ou “patches”, que são consideradas totalmente independentes umas das outras e comportam-se como se fossem faces cristalinas separadas. As interações adsorvato-adsorvato são permitidas dentro de um mesmo “patch”. O segundo modelo, que é denominado modelo randômico, assume que existe uma distribuição randômica dos sítios, com diferentes energias adsorptivas, sobre a superfície do sólido. JARONIEC; MADEY (1988), baseados em trabalhos anteriores, JARONIEC (1983a, b) e JARONIEC (1987), apresentam ainda dois outros modelos de distribuição de sítios. O modelo “medial”, que considera os sítios distribuídos randomicamente entre “patches” monoenergéticos existentes na superfície. O último modelo,

denominado modelo regular admite que os sítios ativos apresentam uma distribuição regular sobre a superfície.

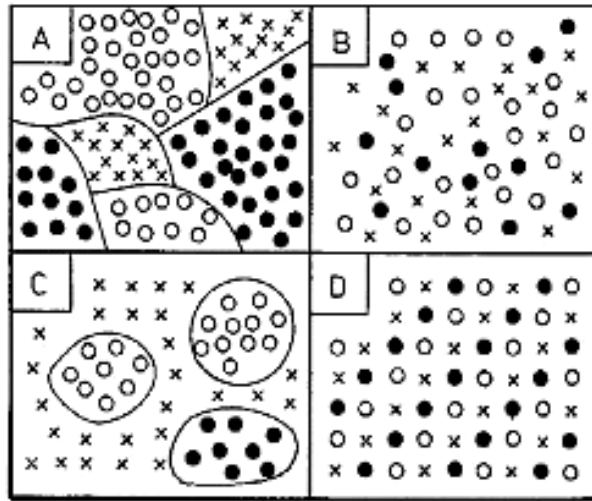


Figura 2.9 - Representação esquemática dos diferentes modelos para superfície heterogênea: A- "patchwise", B- Randômica, C- Medial e D- Regular. (JARONIEC; MADEY, 1988)

Normalmente, a maioria dos modelos já desenvolvidos utiliza o tratamento proposto por ROSS; OLIVER (1964), que descreve a superfície heterogênea dos sólidos como dividida em partes homogêneas.

SIRCAR (1991) apresenta um modelo simples e analítico para descrever a adsorção de gases puros e multicomponentes em adsorventes heterogêneos. O modelo utiliza a estrutura proposta por ROSS; OLIVER (1964) de seções homogêneas (teoria "patchwise") de uma estrutura heterogênea, usando a isoterma de Langmuir para calcular o equilíbrio local em uma dada seção, com a constante de Henry representando a heterogeneidade energética. A distribuição uniforme é utilizada para descrever a distribuição energética dos "patches". A isoterma global gerada, escrita em função da fração de cobertura (θ) é escrita como:

$$\theta = \theta_H \left[1 - \frac{1 - \theta_H}{\theta_H} f(z) \right] \quad (2.4)$$

com:

$$\theta = \frac{N}{N_m} \quad (2.5)$$

$$\theta_H = \frac{\mu P}{1 + \mu P} \quad (2.6)$$

$\mu \equiv$ média da constante de Henry

$$z = \psi \theta_H \quad (2.7)$$

ψ \equiv parâmetro de heterogeneidade dado por uma relação entre a dispersão e a média da constante de Henry e

$$f(z) = \frac{1}{2z} \ln \left[\frac{1+z}{1-z} \right] - 1 \quad (2.8)$$

Portanto, os parâmetros do modelo são a sua capacidade de saturação N_m , o parâmetro de heterogeneidade do sólido ψ e a média da constante de Henry μ . N é a quantidade adsorvida. No caso de gases, a variável independente é a pressão (P).

Dentre os modelos de isotermas mais utilizadas na modelagem da adsorção líquida destacam-se as isotermas de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich. Segundo TAVARES e colaboradores (2003), o modelo em monocamadas de Langmuir e o modelo de Freundlich, particularmente para a bioadsorção em fase líquida, são os mais utilizados e representam apropriadamente os dados de equilíbrio.

A seguir são apresentados alguns modelos de isotermas de adsorção.

2.5.1 - Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir é um dos modelos mais simples para representação de isotermas de adsorção, e corresponde a um tipo de adsorção altamente idealizada. As considerações básicas do modelo de Langmuir são:

- A superfície do sólido é constituída por um número finito de sítios de adsorção nos quais as moléculas se adsorvem;
- Cada sítio tem a capacidade de adsorver apenas uma molécula;
- Todos os sítios possuem a mesma energia adsortiva;
- Não existem interações entre moléculas adsorvidas em sítios vizinhos.

A partir destas considerações a isoterma de Langmuir pode ser deduzida matematicamente pela termodinâmica estatística. A isoterma, aplicada à adsorção de líquidos tem a seguinte forma geral:

$$q_{eq} = \frac{q_{\max} KC_{eq}}{1 + KC_{eq}} \quad (2.9)$$

que pode ser expressa na forma linearizada:

$$\frac{1}{q_{eq}} = \frac{1}{q_{max}} + \frac{1}{q_{max}K} \times \frac{1}{C_{eq}} \quad (2.10),$$

sendo C_{eq} a concentração no equilíbrio e q_{eq} é a quantidade adsorvida no equilíbrio por unidade de massa de adsorvente. Os dois parâmetros (K e q_{max}) refletem convenientemente a natureza do material adsorvente e podem ser usados para comparar o desempenho da bioadsorção. O parâmetro de Langmuir q_{max} está relacionado com a capacidade máxima de adsorção e K com as forças de interação adsorvente-adsorvato. Pela linearidade de um gráfico de $1/q_{eq}$ versus $1/C_{eq}$, pode-se então calcular os parâmetros de Langmuir.

SANTOS e colaboradores (2003b) estudaram a adsorção de gasolina por bioadsorventes (serragem da madeira, mesocarpo de coco e sabugo de milho) “in natura” e com pré-tratamento ácido. Os resultados experimentais obtidos para as isotermas a 25°C são apresentados na Figura 2.10. A isoterma de Langmuir apresentou um bom ajuste aos dados experimentais. A Tabela 2.3 mostra os valores de q_{max} e K encontrados pelos autores na correlação dos dados experimentais pela isoterma de Langmuir. Pelos valores experimentais obtidos por SANTOS e colaboradores (2003b) pode-se verificar que o mesocarpo do coco, tanto na forma “in natura” quanto tratado com ácido, é a biomassa que apresenta os melhores valores de capacidade de adsorção, em torno de 13mL de gasolina por g de biomassa.

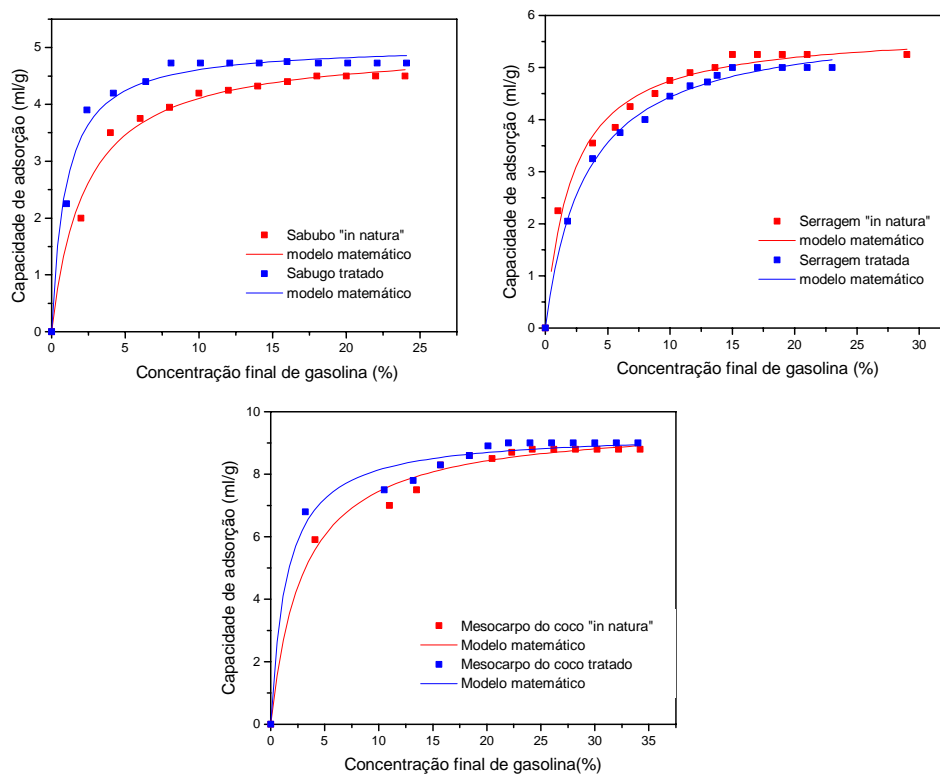


Figura 2.10 -. Isotermas de adsorção da gasolina nas biomassas “in natura” e com pré-tratamento, a 400 rpm (SANTOS e colaboradores, 2003b).

Tabela 2.3 - Valores dos parâmetros de equilíbrio (SANTOS e colaboradores, 2003b).

Parâmetros	Sabugo “in natura”	Sabugo tratado	Serragem “in natura”	Serragem tratada	Mesocarpo do coco “in natura”	Mesocarpo do coco tratado
q_{max} [mL/g]	$5,39 \pm 0,11$	$4,85 \pm 0,07$	$5,89 \pm 0,19$	$5,78 \pm 0,27$	$13,24 \pm 0,20$	$13,66 \pm 0,17$
K [100 mL de efl/mL de gas]	$0,93 \pm 0,05$	$1,047 \pm 0,12$	$0,30 \pm 0,05$	$0,47 \pm 0,056$	$0,33 \pm 0,056$	$0,68 \pm 0,13$

2.5.2 - Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é uma equação empírica que considera a existência de uma estrutura em multicamadas, e não prevê a saturação da superfície. O modelo considera o sólido heterogêneo, ao passo que aplica uma distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsorptivas. Além disso, o modelo de Freundlich não se torna linear em baixas concentrações, mas permanece côncavo ao eixo da concentração (TAVARES e colaboradores, 2003). Este modelo é representado pela isoterma escrita na forma:

$$q_{eq} = K' C_{eq}^{1/n} \quad (2.11)$$

que pode ser expressa também como:

$$\log q_{eq} = \log K' + \frac{1}{n} \log C_{eq} \quad (2.12),$$

sendo C_{eq} a concentração no equilíbrio e q_{eq} é a quantidade adsorvida no equilíbrio por unidade de massa de adsorvente; K' e n são os dois parâmetros de Freundlich. O parâmetro K' está relacionado com a capacidade de adsorção e n está relacionado à heterogeneidade do sólido. A magnitude do expoente n dá uma indicação da favorabilidade: valores de n entre 1 e 10 indicam adsorção favorável (NASSAR e colaboradores (1985) citados por NAMASIVAYAN e colaboradores (2001)).

SWAMINATHAN e colaboradores (2005) obtiveram dados de equilíbrio para a remoção de Pb (II) usando rejeitos agrícolas (dentre estes o bagaço de cana) como bioadsorventes. A quantidade de adsorvente foi mantida fixa (2 g dm^{-3}) e a concentração de Pb(II) foi variada ($50\text{-}1000 \text{ mg dm}^{-3}$). Os dados foram analisados usando-se as isotermas de Langmuir e Freundlich. O gráfico linear de $1/q_e$ versus $1/C_e$ (Figura 2.11) mostra a aplicabilidade do modelo de Langmuir. Os valores de q_{max} e K para o bagaço de cana, determinados pela inclinação e intersecção dos gráficos, estão apresentados na Tabela 2.4. A Figura 2.12 mostra a reprodução dos dados contidos na Figura 2.11 de forma a apresentá-los

na forma convencional de representação das isotermas de líquidos, ou seja, quantidade adsorvida por unidade de massa de adsorvente em função da concentração de equilíbrio do soluto na solução. Além disso, esta forma de representação concede-nos informações importantes sobre os mecanismos envolvidos no processo adsorptivo. Os gráficos de $\log q_e$ versus $\log C_e$ também produziram linhas retas com inclinação $1/n$ e intersecção $\log K'$ (Figura 2.13). Os baixos valores observados para $1/n$ (Tabela 2.4) representaram bom potencial de adsorção dos adsorventes. Portanto, neste estudo, os autores concluíram que os dados de equilíbrio seguiram ambas as isotermas, de Langmuir e Freundlich.

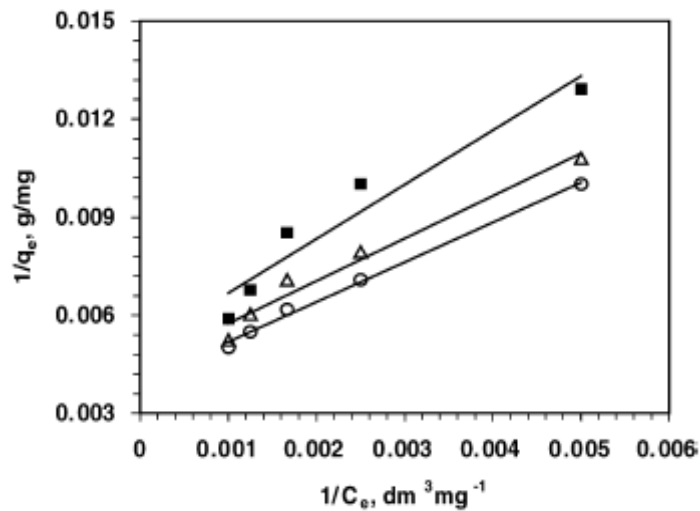


Figura 2.11 - Isoterma de Langmuir para adsorção de Pb (II): (Δ) Bagaço; (\blacksquare) Resíduo da indústria de polpa; (\circ) pó de serragem. (Quantidade adsorvente = 2 g dm^{-3} ; pH = 5,0; agitação = 100 rpm) (SWAMINATHAN e colaboradores, 2005).

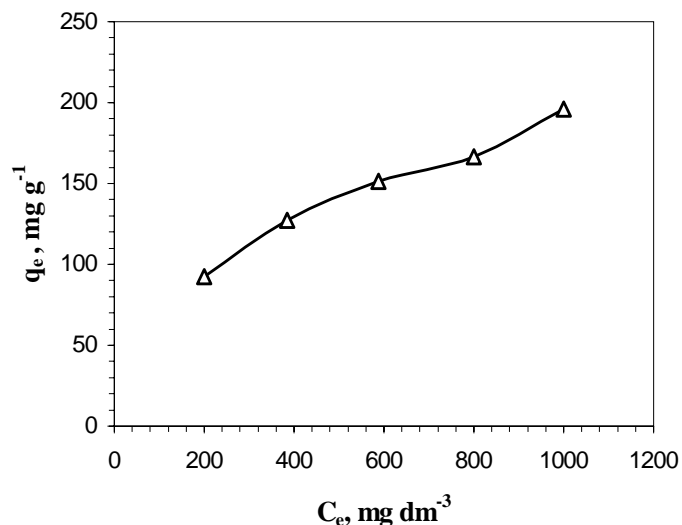


Figura 2.12 – Reprodução da Figura 2.10 (apresentando a isoterma na forma convencional) para adsorção de Pb (II) em bagaço de cana (Δ) (Quantidade adsorvente = 2 g dm^{-3} ; pH = 5,0; agitação = 100 rpm).

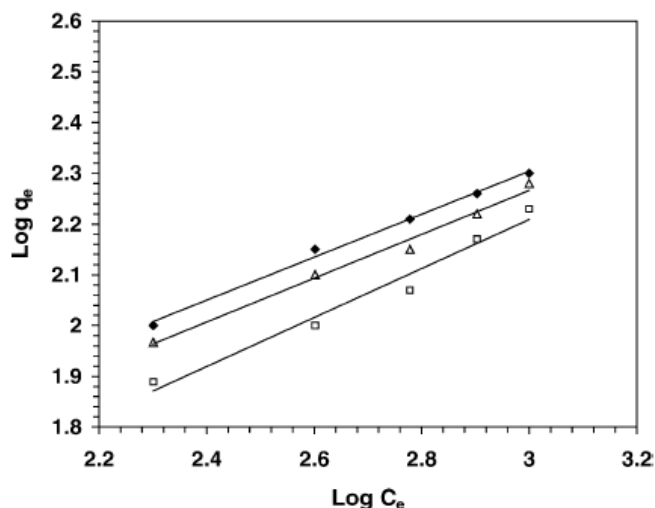


Figura 2.13 - Isoterma de Freundlich para adsorção de Pb (II): (Δ) Bagaço; (◆) Resíduo da indústria de polpa; (□) pó de serragem. (Quantidade adsorvente = 2 g dm⁻³; pH = 5,0; agitação = 100 rpm) (SWAMINATHAN e colaboradores, 2005).

Tabela 2.4 - Constantes de Langmuir e Freundlich para adsorção de Pb(II) em bagaço de cana (SWAMINATHAN e colaboradores, 2005).

Constantes de Langmuir			Constantes de Freundlich		
Coefficiente Correlação	q_{max} [mg g ⁻¹]	K [dm ³ mg ⁻¹]	Coefficiente Correlação	K'	$1/n$
0,9699	227,27	0,0033	0,9885	9,32	0,432

Ambos os modelos, apesar de capazes de descrever muitas isotermas de biossorção, dificilmente podem ter uma interpretação física significativa. Os resultados obtidos pelas isotermas de Freundlich e Langmuir na correlação dos sistemas testados pelos diversos autores aqui apresentados não podem ser extrapolados uma vez que os dados experimentais não estão disponíveis numa ampla faixa de concentração. Nenhuma conclusão preditiva pode ser feita para sistemas que operem sob diferentes condições, uma vez que os modelos não incorporam os efeitos de qualquer outro fator ambiental externo (VOLESKY; HOLAN, 1995, citados por TAVARES e colaboradores, 2003).

RUBIO e colaboradores (2003) estudaram a utilização de biomassa morta derivada de uma planta aquática hidrofóbica, a *Salvinia sp.*, como um filtro de óleo para emulsões óleo/água. A Figura 2.14 mostra um gráfico de Langmuir dos dados para adsorção de óleo na biomassa. Os dados obtidos nesta figura também foram reproduzidos e mostrados na forma convencional de apresentação de isotermas de líquido (Figura 2.15). A Figura 2.16 mostra um gráfico de Freundlich para os mesmos dados. Segundo os autores, por causa das projeções superficiais tipo filamentos na *Salvinia sp.*, a superfície é particularmente heterogênea, além de

hidrofóbica. Assim, deve estar ocorrendo adsorção em multicamadas. Portanto, a adsorção segue melhor o modelo de Freundlich uma vez que a heterogeneidade superficial é inicialmente importante, mas torna-se menos à medida que os interstícios são preenchidos com óleo. Além disso, adsorção em soluções é, algumas vezes, melhor descrita pela isoterma de Freundlich, como neste caso.

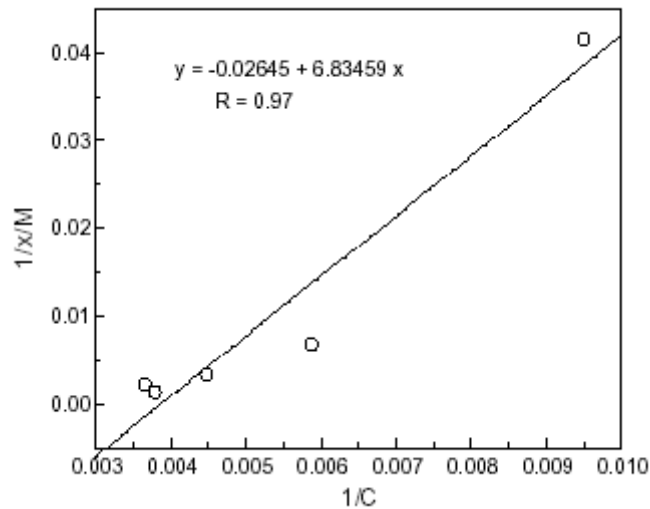


Figura 2.14 - Isoterma de Langmuir para o sistema emulsão óleo-água/biomassa. É um gráfico de $1/\text{óleo adsorvido/peso biomassa}$ ($1/x/M$) em função de $1/\text{concentração de óleo no equilíbrio}$ ($1/C$). Temperatura = 25 °C (RUBIO e colaboradores, 2003).

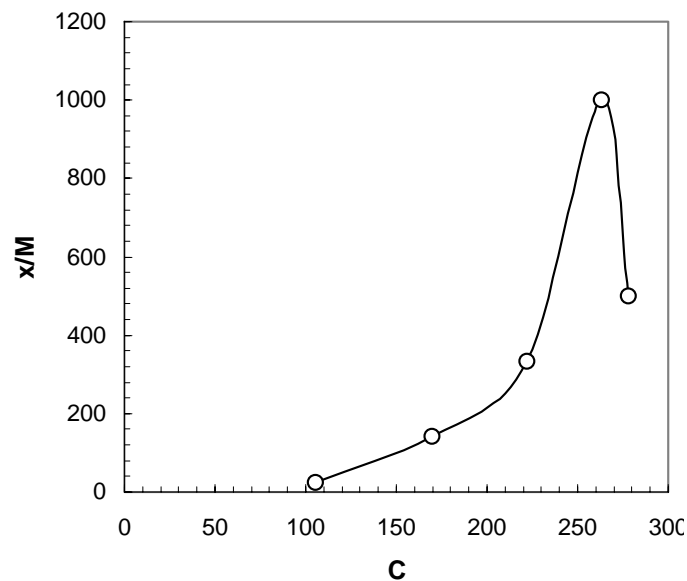


Figura 2.15 – Reprodução da Figura 2.14 (apresentando a isoterma na forma convencional) para o sistema emulsão óleo-água/biomassa. É um gráfico de $\text{óleo adsorvido/peso biomassa}$ (x/M) em função da Concentração de óleo no equilíbrio (C). Temperatura = 25 °C.

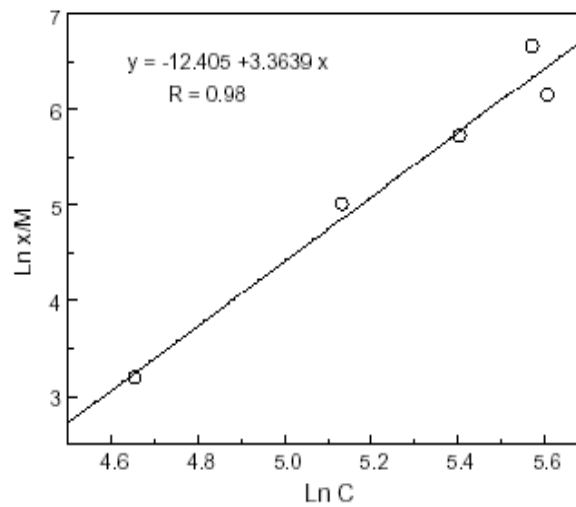


Figura 2.16 - Isoterma de Freundlich para o sistema emulsão óleo-água/biomassa. É um gráfico de ln óleo adsorvido/peso biomassa ($\ln x/M$) em função de ln concentração de óleo no equilíbrio ($\ln C$). Temperatura = 25 °C. (RUBIO e colaboradores, 2003).

2.5.3 – Isoterma de Langmuir-Freundlich para líquidos

A isoterma de Langmuir-Freundlich considera a heterogeneidade do sólido, uma vez que utiliza uma distribuição exponencial de energia para os sítios, adotando que a isoterma local, de cada sítio, é do tipo Langmuir. Observa-se que neste caso o parâmetro c representa a heterogeneidade do sólido e, no caso de $c = 1$, o modelo recai sobre a isoterma de Langmuir em sólidos homogêneos. A forma geral, aplicada à adsorção líquida é apresentada na Equação 2.13:

$$q_{eq} = \frac{q_{max} (KC_{eq})^c}{1 + (KC_{eq})^c} \quad (2.13),$$

sendo os parâmetros q_{max} e K os mesmos apresentados pelo modelo de Langmuir e o parâmetro c equivalente ao parâmetro $1/n$ do modelo de Freundlich.

2.5.4 – Isoterma de Jovanovic-Freundlich

QUIÑONES; GUIOCHON (1996) apresentam um novo modelo denominado isoterma de Jovanovic-Freundlich para adsorção de gases puros em superfícies heterogêneas. A isoterma global é dada por:

$$\theta(P) = 1 - \exp\left(-(aP)^\nu\right) \quad (2.14),$$

sendo ν o parâmetro relativo à heterogeneidade do sólido, P a pressão e a um parâmetro do modelo.

Esta isoterma pode ser considerada uma combinação das isotermas de Jovanovic e Freundlich. Para $\nu = 1$, ela se reduz à isoterma de Jovanovic para sólidos homogêneos. Para altos valores de pressão, a fração de cobertura, θ , tende à unidade, ou seja, a saturação é alcançada. No caso de baixas pressões, a isoterma é equivalente à de Freundlich.

Os autores testaram o modelo na correlação de dados experimentais de uma série de hidrocarbonetos clorados em sílica gel microporosa em diversas temperaturas. A performance do modelo foi comparada àquela obtida pelos modelos da isoterma Langmuir e VSM (Modelo de Solução de Vazios), utilizando a equação de Flory-Huggins para o coeficiente de atividade da fase adsorvida. O modelo Jovanovic-Freundlich apresentou os melhores resultados.

2.5.5 – Isoterma de Langmuir com Dois Sítios (DSL)

Na mesma linha apresentada por SIRCAR (1991), MATHIAS e colaboradores (1996) apresentam um modelo denominado “Dual-Site Langmuir Model” (DSL), no qual assumem que a isoterma de adsorção local é dada pela equação de Langmuir, e que a distribuição de energia do sólido é discreta, constituída de dois sítios. A isoterma de adsorção global é dada:

$$N = \frac{m^{(1)} K_1 P}{1 + K_1 P} + \frac{m^{(2)} K_2 P}{1 + K_2 P} \quad (2.15),$$

na qual m e K indicam a capacidade de saturação e a constante de Henry, respectivamente, e os índices 1 e 2 indicam o tipo de sítio a que se referem. Assim o modelo DSL tem 4 parâmetros a se determinar. Os autores testaram a referida isoterma na correlação dos dados experimentais de adsorção de oxigênio, nitrogênio puros e de seus binários em zeólita 5A a 23 e 45 °C.

2.5.6 – Isoterma de Múltiplos Espaços (MSAM)

GUSEV e colaboradores (1996) apresentam um modelo para adsorção em múltiplos espaços, o qual denominaram MSAM (“Multispace Adsorption Model”), para aplicação em sólidos porosos não cristalinos. A idéia do modelo é que existem regiões do sólido desde a

superfície até o centro do mesmo, onde a forma de interações entre o sólido e o adsorvato se modifica.

Os autores consideraram que a existência de apenas duas regiões é suficiente para conseguir uma boa correlação com os dados experimentais. Assim, pode-se escrever que a quantidade total adsorvida em um fluido puro é a soma das quantidades adsorvidas em cada uma das regiões (I e II).

A adsorção na região I (próxima à superfície) é considerada independente da região II (afastada da superfície), e descrita pela isoterma de Langmuir.

Já a adsorção no espaço II é dependente da adsorção no espaço I. O espaço I (com as moléculas adsorvidas) é considerado um “pseudoadsorvente” onde as moléculas do espaço II se adsorvem. Assim, a isoterma da região II, também do tipo Langmuir, é escalonada pela fração de cobertura da região I.

A isoterma global para a adsorção de substâncias puras é dada:

$$\frac{N}{N^{\infty}} = \theta_I [\xi + (1-\xi)\theta_{II}] \quad (2.16)$$

na qual:

$$\xi = \frac{N_I^{\infty}}{N^{\infty}} \equiv \text{parâmetro que reflete a estrutura do sólido} \quad (2.17)$$

$$\theta_I = \frac{K_I P}{1 + K_I P} \quad (2.18)$$

$$\theta_{II} = \frac{K_{II} P}{1 + K_{II} P} \quad (2.19)$$

Assim a isoterma de Múltiplos Espaços, assim como a Isoterma DSL apresenta quatro parâmetros para se determinar. A diferença fundamental entre os dois modelos é no caso DSL a adsorção nos sítios do tipo 1 e 2 são consideradas independentes, enquanto que no modelo MSAM existe uma dependência entre elas.

GUSEV e Colaboradores (1996) testaram o desempenho do modelo na adsorção de diversos hidrocarbonetos e suas misturas em BPL.

2.6 - Cinética da Adsorção

Na bioadsorção, o estudo da cinética é importante, pois revela a influência do tempo de contato sobre a quantidade de contaminante adsorvido pela biomassa. A cinética da

adsorção detalha as resistências oferecidas à transferência de massa na partícula do adsorvente desde a fase líquida externa até nas regiões microporosas do adsorvente. A série de resistências é caracterizada por: resistência no filme externo à partícula, resistência à difusão intercrystalina (macroporos) e resistência à difusão intracrystalina (microporos) (ULSON DE SOUZA e colaboradores, 2003). A transferência de massa é um parâmetro importante nos estudos de adsorção visto que ela controla o período de tempo de um processo de adsorção em leito fixo.

Uma das equações mais amplamente usadas para a taxa de adsorção em fase líquida é a equação de LAGERGREN (LAGERGREN, 1898, citado por SWAMINATHAN e colaboradores, 2005). A equação da taxa, de ordem um (1), é escrita:

$$\log(q_e - q) = \log q_e - \frac{k_{ad}}{2,303} t \quad (2.20),$$

sendo q_e e q as quantidades de soluto adsorvidas por unidade de peso do adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente; e k_{ad} a constante da taxa de adsorção. A aplicabilidade da equação acima é verificada pela linearidade do gráfico $\log(q_e - q)$ versus t . Valores de k_{ad} podem ser calculados a partir da inclinação dos gráficos lineares.

As curvas cinéticas experimentais, segundo SANTOS e colaboradores (2003c), podem ser modeladas tendo como base à equação de Michaelis-Menten adaptada para sistemas adsorptivos, que é representada pela seguinte equação:

$$q = \frac{q_{max} t}{k + t} \quad (2.21),$$

sendo q_{max} o valor de saturação do adsorvato por unidade de massa de adsorvente, e a relação q_{max}/k corresponde à taxa inicial de adsorção, determinada no limite de $t \rightarrow 0$. Os valores de q_{max} e k podem ser obtidos por ajustes matemáticos.

SWAMINATHAN e colaboradores (2005) estudaram a remoção de Pb(II) de solução aquosa pelo uso do carbono derivado de rejeitos agrícolas (dentre estes o bagaço de cana) como bioadsorventes. Os experimentos de adsorção foram realizados para diferentes tempos de contato, a uma quantidade fixa de adsorvente (2 g dm^{-3}) e pH 5,0. Os resultados estão apresentados na Figura 2.17. O equilíbrio foi alcançado dentro dos primeiros trinta minutos de adsorção para todos os adsorventes e um nível de saturação foi atingido. No começo, os íons adsorvidos ocuparam seletivamente os sítios ativos nos adsorventes. À medida que o tempo de contato aumentou, estes sítios foram preenchidos. A taxa de adsorção tornou-se

gradualmente menor até o equilíbrio ser alcançado. Dentro de 120 min de contato, o percentual máximo de metal adsorvido pelo bagaço foi de aproximadamente 95 %.

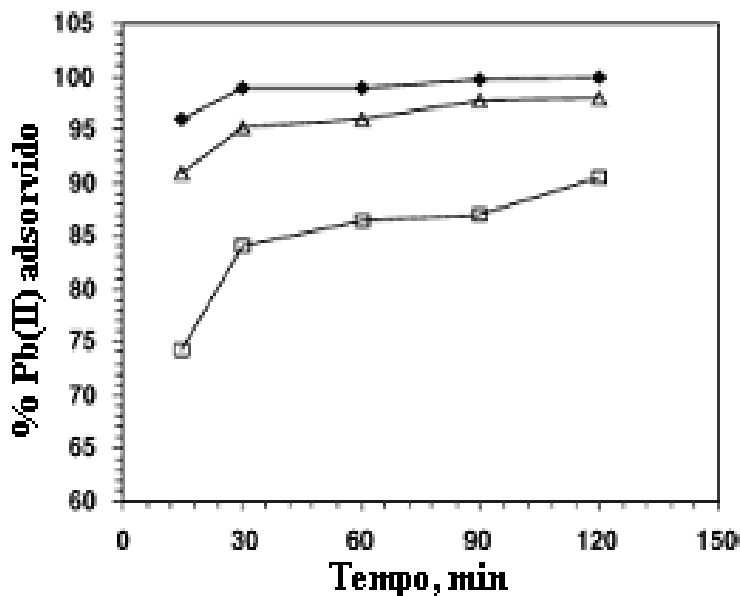


Figura 2.17 - Efeito do tempo de contato na remoção de Pb(II). (Δ) Bagaço; (\blacklozenge) Resíduo da indústria de polpa; (\square) pó de serragem (Velocidade de agitação = 100 rpm, pH=5,0, Concentração Pb(II) = 100 mg dm⁻³, Quantidade de adsorvente = 2 g dm⁻³) (SWAMINATHAN e colaboradores, 2005).

A cinética da adsorção também foi modelada segundo a equação da taxa de Lagergren. Os gráficos de $\log (q_e - q)$ versus t (Figura 2.18) são retas, o que mostra a validade da expressão de primeira ordem. As constantes da taxa, nas duas diferentes concentrações iniciais (100 e 200 mg dm⁻³), para adsorção de Pb(II) em bagaço de cana, estão mostradas na Tabela 2.5.

Tabela 2.5 - Constantes da taxa pela equação de Lagergren para adsorção de Pb(II) em bagaço de cana (SWAMINATHAN e colaboradores, 2005).

Concentração Pb(II) [mg dm ⁻³]	Coefficiente de Correlação	Equação	K _{ad}
100	0,9989	y=-0,0385 x + 0,6088	0,0887
200	0,9828	y=-0,0393 x + 0,7713	0,0905

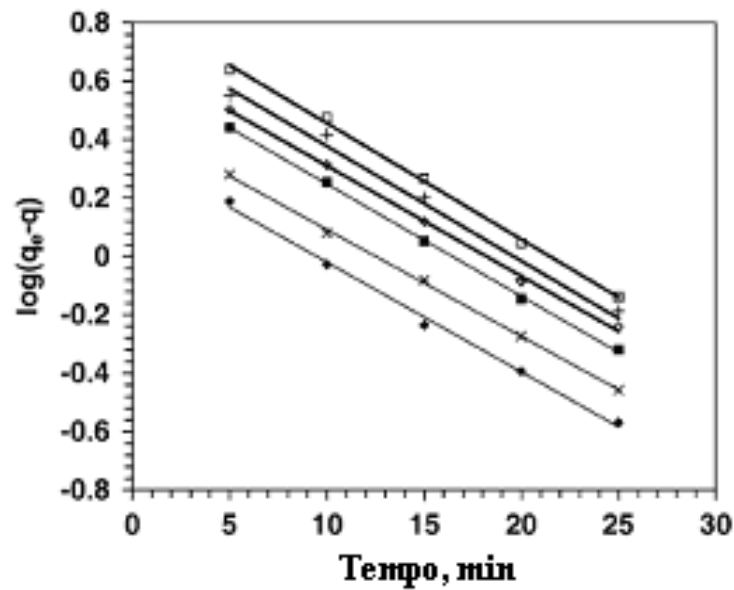


Figura 2.18 - Gráfico de Lagergren para a adsorção de Pb (II). (x) Bagaço: Concentração Pb(II) = 100 mg dm⁻³; (+) Bagaço: Concentração Pb(II) = 200 mg dm⁻³; (◆) Resíduo da indústria de polpa: Concentração Pb(II) = 100 mg dm⁻³; (◇) Resíduo da indústria de polpa: Concentração Pb(II) = 200 mg dm⁻³; (■) Pó de serragem: Concentração Pb(II) = 100 mg dm⁻³; (□) Pó de serragem: Concentração Pb(II) = 200 mg dm⁻³ (Velocidade de agitação = 100 rpm, pH=5, quantidade de adsorvente = 2 g dm⁻³) (SWAMINATHAN e colaboradores, 2005).

Em batelada, devido à rápida agitação da solução do adsorvato com o adsorvente na célula de adsorção, existe a possibilidade da difusão do adsorvato para dentro dos poros do adsorvente. Isto foi determinado por meio dos gráficos (Figura 2.19) da difusão intraparticular entre a quantidade de metal adsorvido e a raiz quadrada do tempo (WEBER; MORRIS, 1963, citados por SWAMINATHAN e colaboradores, 2005). A linha pontilhada refere-se ao efeito da difusão na camada limite, ao passo que a linha contínua refere-se ao efeito da difusão intra-particular. Quando o adsorvente é adicionado à solução do metal, a taxa inicial de adsorção é rápida (difusão na camada limite) seguida por uma taxa menor resultando na parte linear final (difusão intra-particular).

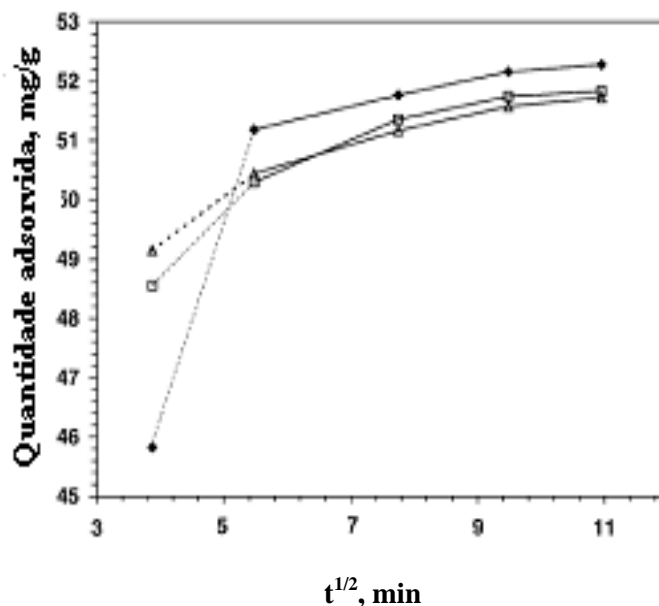


Figura 2.19 – Gráficos de WEBER; MORRIS (1963) citados por SWAMINATHAN e colaboradores (2005). (Δ) Bagaço; (\blacklozenge) Resíduo da indústria de polpa; (\square) pó de serragem (Velocidade de agitação = 100 rpm, pH=5,0, Concentração Pb(II) = 100 mg dm⁻³, Quantidade de adsorvente = 2 g dm⁻³).

Portanto, SWAMINATHAN e colaboradores (2005) concluíram que a cinética da remoção de Pb(II) é de primeira ordem, e a etapa controladora da taxa é a difusão intraparticular.

NAMASIVAYAM e colaboradores (2001), estudando a remoção de corantes ácidos e básicos de efluentes usando fibra de coco como adsorvente, também modelaram a cinética da adsorção segundo a equação de Lagergren. Os gráficos lineares de $\log(q_e - q)$ versus t , para todos os corantes estudados, mostraram a aplicabilidade da equação.

SANTOS e colaboradores (2003c), estudando a cinética da adsorção da gasolina em sabugo de milho, concluíram que a cinética é fortemente influenciada pela proporção \mathcal{P} inicial de gasolina/biomassa, sendo mais rápida quanto maior o valor de \mathcal{P} (Figura 2.20). Observou-se que, no caso de $\mathcal{P}=7,5$ mL/g, a taxa inicial de adsorção é praticamente infinita. No caso de $\mathcal{P}=3,75$ mL/g, o valor no equilíbrio aparente é normalmente baixo, devido à não saturação do adsorvente. Pode-se observar também que, para tempos acima de 30 minutos, a quantidade final de gasolina dispersa em água é pequena quando comparada com a quantidade inicial de gasolina utilizada. Para o experimento realizado com 75 mL de gasolina e 20 g de biomassa ($\mathcal{P}=3,75$), toda a gasolina foi adsorvida pelo sabugo de milho, a partir de 40 minutos de contato.

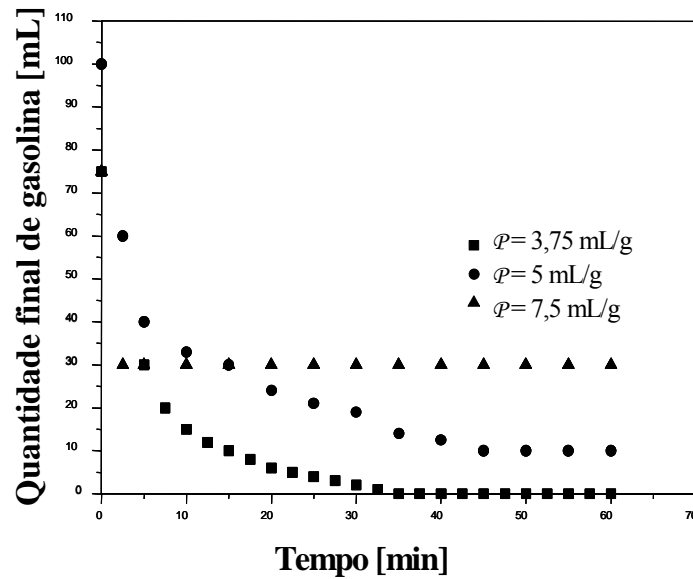


Figura 2.20 - Influência do tempo sobre a quantidade de gasolina adsorvida em sabugo de milho para uma rotação de 400 rpm, (SANTOS e colaboradores, 2003c).

A partir dos dados obtidos para diversos tempos de contato, foram construídas as curvas que representam a cinética de adsorção do material orgânico pela biomassa. A Figura 2.21 apresenta as curvas cinéticas na forma de gasolina retida pelo sabugo de milho [mL/g] em função do tempo. Estas curvas experimentais foram modeladas tendo com base a equação de Michaelis-Menten (Equação 2.21) e pôde-se observar um bom ajuste ao modelo aplicado, com desvios padrões médios inferiores a 0,27 % em torno da média. Os valores de q_{max} e k obtidos pelo ajuste matemático estão mostrados na Tabela 2.6. Pelos valores observados na Tabela 2.6 e na Figura 2.21, os autores concluíram que o valor da capacidade de adsorção para o sabugo de milho é de aproximadamente 4,5 [mL/g], valor este alcançado quando se tem um valor de $P = 7,50$ mL de gasolina/g de sabugo de milho. Quanto à curva experimental obtida para $P = 5,0$ mL de gasolina/g de biomassa, o valor elevado de q_{max} deve-se ao método de ajuste do modelo matemático aplicado, já que após 50 minutos, os pontos de ambos os experimentos coincidem. A curva experimental obtida com $P = 3,75$ mL de gasolina/g de sabugo de milho apresentou um valor aparente do parâmetro q_{max} , uma vez que a quantidade de gasolina empregada foi insuficiente para atingir a saturação.

Tabela 2.6 - Valores dos parâmetros cinéticos (SANTOS e colaboradores, 2004).

P [mL/g]	q_{max} [mL/g]	k [min]
3,75	3,9348	2,2320
5,00	5,3632	10,3851
7,50	4,499	-0,00011

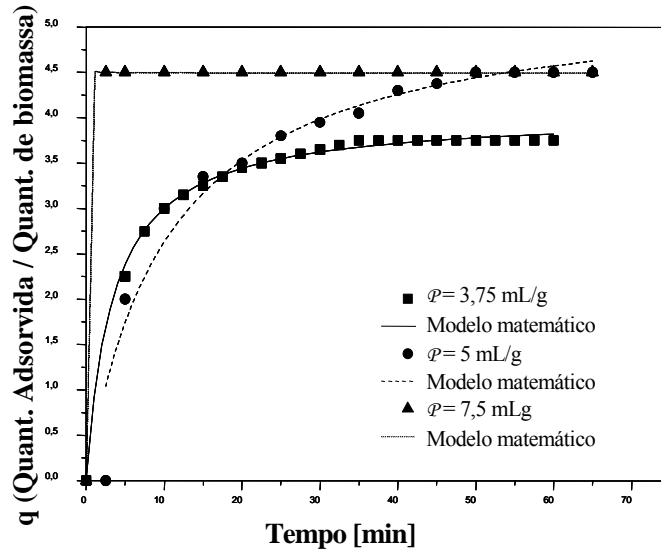


Figura 2.21 - Cinética da adsorção de gasolina em sabugo de milho para uma rotação de 400 rpm (SANTOS e colaboradores, 2003c).

RUBIO e colaboradores (2003), estudando a adsorção de óleo em biomassa morta derivada de uma planta aquática hidrofóbica, a *Salvinia sp.*, obtiveram os dados cinéticos mostrados na Figura 2.22. Estes indicam elevadas capacidade e cinética de adsorção de óleo pela *Salvinia sp.* quando usada em pequenas quantidades. Dentro de um pequeno tempo de contato (15 min), houve uma redução de cerca de 50 % do óleo emulsificado. O equilíbrio foi atingido dentro de 1 hora. Considerando um meio consistindo de 200 mL de emulsão com uma concentração de óleo 800 mg/L, obteve-se, após 180 min, uma redução da concentração do óleo para cerca de 240 mg/L com apenas 0,1 g de biomassa. Isto constitui uma capacidade de retenção de cerca de 950 mg de óleo emulsificado por g de biomassa.

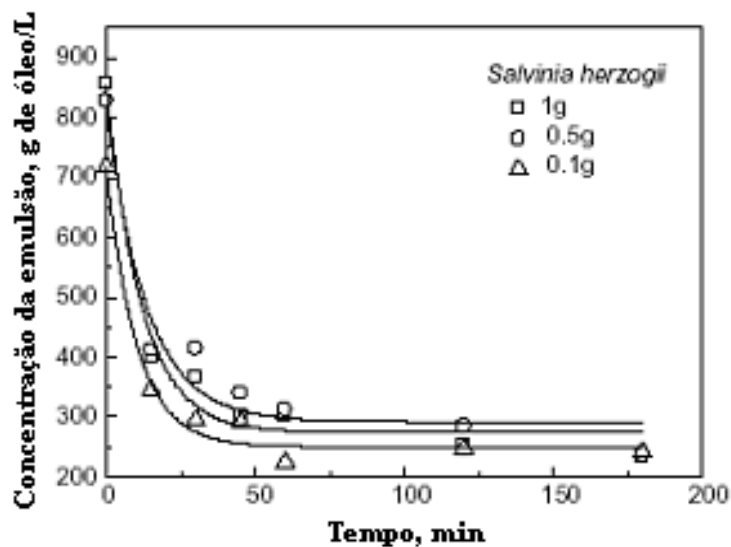


Figura 2.22 - Dados cinéticos para o sistema emulsão óleo-água/biomassa *Salvinia* (RUBIO e colaboradores, 2003)

2.7 – Possíveis parâmetros que afetam a adsorção líquida em condições ambientes

2.7.1 – Natureza do material adsorvente em solução e do adsorvato

SANTOS e colaboradores (2003a) estudaram a capacidade de adsorção de biomassas para contaminantes orgânicos, mediante a dispersão de gasolina em água para simular o efluente. Foram mostrados os resultados da capacidade de adsorção para o sabugo de milho, a serragem da madeira e o mesocarpo de coco, na forma “in natura” e com pré-tratamento ácido.

A Figura 2.23 apresenta os valores para capacidade de adsorção para cada biomassa empregada. Estes valores indicam quanto de soluto, ou seja, gasolina, uma determinada biomassa pode reter. Os valores encontrados para a capacidade de adsorção do sabugo de milho e da serragem da madeira, tanto na forma “in natura”, como com o pré-tratamento ácido aplicado, são praticamente equivalentes, em torno de 8 mL de gasolina/g de biomassa utilizada. Já os valores obtidos para o mesocarpo de coco, ficam em torno de 12 mL/g. Os autores concluíram também que o pré-tratamento realizado com solução de HCl não apresentou influência significativa sobre os valores de capacidade de adsorção das biomassas utilizadas.

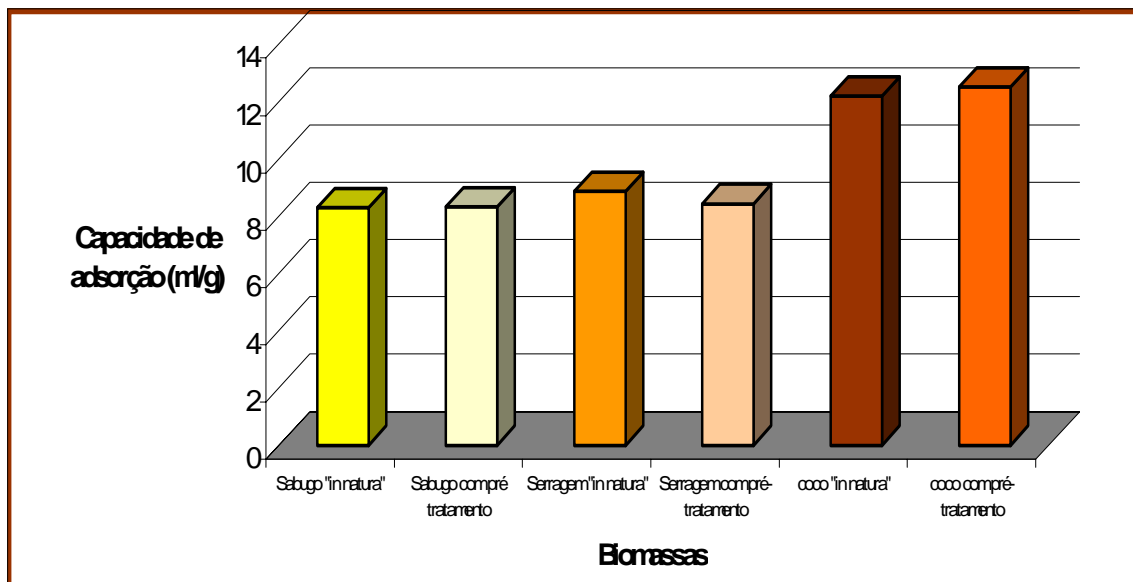


Figura 2.23 - Valores de capacidade de adsorção para cada biomassa na forma “in natura” e com pré-tratamento (SANTOS e colaboradores, 2003a).

Em um outro trabalho, SANTOS e colaboradores (2004) estudaram o desempenho de uma coluna de leito fixo de biomassa para a adsorção de contaminantes orgânicos. Dado que

o interesse era obter um efluente com um baixo valor de contaminante, foram monitorados os valores da concentração média de saída ($C_{\text{méd}})$ na solução efluente para um dado tempo de operação. Pode-se observar, pelos resultados ilustrados na Figura 2.24, que os valores da concentração média de gasolina no efluente final, para o mesocarpo do coco foram menores que os obtidos para o bagaço de cana, nos mesmos tempos de funcionamento do leito fixo. Estes resultados mostram que, quando se utiliza o mesocarpo do coco como material adsorvente, é possível obter um maior tempo de funcionamento do leito.

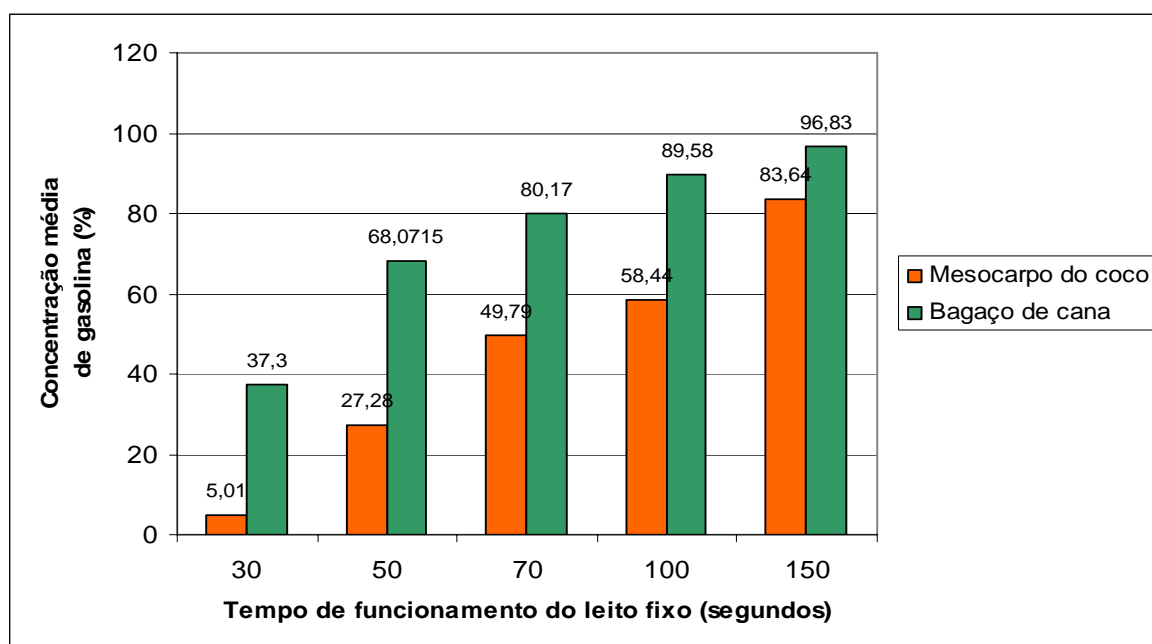


Figura 2.24 - Concentração média de saída de gasolina em função do tempo de funcionamento do leito fixo para o mesocarpo do coco e o bagaço de cana (SANTOS e colaboradores, 2004).

NAMASIVAYAM e colaboradores (2001) estudaram a remoção de corantes ácidos e básicos de efluentes usando fibra de coco, gerada no processamento das indústrias de coco, como adsorvente. As capacidades de adsorção da fibra de coco para os corantes violeta ácida, azul brilhante ácido e rodamina B (corante básico) encontradas são 1,65 , 16,67 , 203,25 mg g^{-1} , respectivamente. Os autores concluíram que a fibra de coco é capaz de adsorver eficientemente corantes de soluções aquosas e que a capacidade de adsorção é diferente para cada soluto estudado, neste caso corante.

Os resultados de KIPLING; WRIGHT (1962) citados por GREGG; SING (1967), para a adsorção do ácido esteárico proveniente de soluções diferentes com vários solventes, ilustram o efeito da natureza do adsorvente e do solvente (no qual está contido o soluto) na adsorção em fase líquida. Foram utilizadas duas formas diferentes de carvão ativado como

adsorvente, Spheron 6 e Graphon. As isotermas obtidas com o Spheron 6 variaram nitidamente com a natureza do solvente utilizado, o que pode ser observado na Figura 2.25. Ainda assim, todas foram ajustadas a equações do tipo Langmuir e as capacidades da monocamada foram calculadas para cada solvente utilizado. Rejeitando-se a hipótese improvável de que a orientação das moléculas de ácido esteárico na superfície Spheron depende da natureza do solvente, deve-se concluir que o solvente está sendo também adsorvido, o que explica as variações nas curvas.

Já quando Graphon foi utilizado como adsorvente, verificou-se uma influência desprezível do solvente na forma da isoterma. A concentrações bem baixas, as isotermas exibiram um platô cuja altura foi quase independente do solvente usado e corresponde a uma monocamada completa.

Os autores explicaram a diferença nos resultados entre Graphon e Spheron em termos de diferenças na natureza das superfícies dos sólidos. A superfície do Spheron 6 é dotada de grupos polares (O e OH) que atraem as moléculas do solvente em um grau dependente da polaridade das mesmas. Já a superfície do Graphon – que é feito pelo aquecimento do Spheron a 2700 °C - é livre de grupos polares e, então, exerce atração desprezível sobre o solvente comparada com a exercida sobre o soluto.

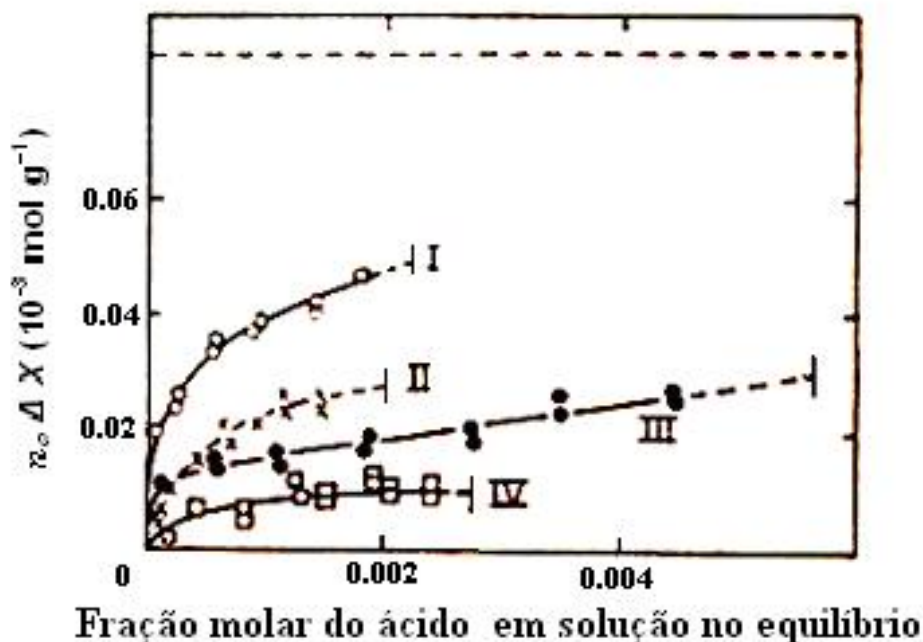


Figura 2.25 - Adsorção em Spheron 6 para soluções de ácido esteárico em: (I) Ciclohexano, (II) álcool etílico, (III) tetracloreto de carbono, (IV) benzeno. A “quebra” das linhas superiores pontilhadas mostra o valor calculado para uma monocamada completa. (KIPLING; WRIGHT, 1962, citados por GREGG; SING, 1967).

Em um outro trabalho com adsorção de Iodo (um soluto que tem sido usado extensivamente para determinação de superfície específica), KIPLING e colaboradores (1964) citados por GREGG; SING (1967) ilustraram como a presença do solvente pode conduzir ao completo desaparecimento do “ponto B” (ponto em que começa a porção linear nas isothermas tipo II com ponto de inflexão, para indicar a conclusão da monocamada). Usando-se novamente os carvões ativados Shepron e Graphon como adsorventes, os autores determinaram as isothermas da adsorção em fase vapor de iodo e de cada um dos solventes separadamente, assim como as isothermas para adsorção de solução. Deste modo, eles puderam calcular as isothermas individuais de iodo adsorvido da solução. Foi encontrado (Figura 2.26) que a forma da isoterma, em Graphon, depende fortemente da natureza do solvente e, além disso, diverge nitidamente daquela do vapor (linhas pontilhadas). Demonstrou-se que o platô da isoterma em fase vapor corresponde a uma monocamada completa. Porém, em nenhuma das isothermas de soluções, houve uma característica clara marcando a conclusão da monocamada. Além disso, é evidente na Figura 2.27 (que se refere a soluções de iodo em ciclohexano com 4 variedades diferentes de carvões ativados) que a natureza do sólido também influencia fortemente a isoterma.

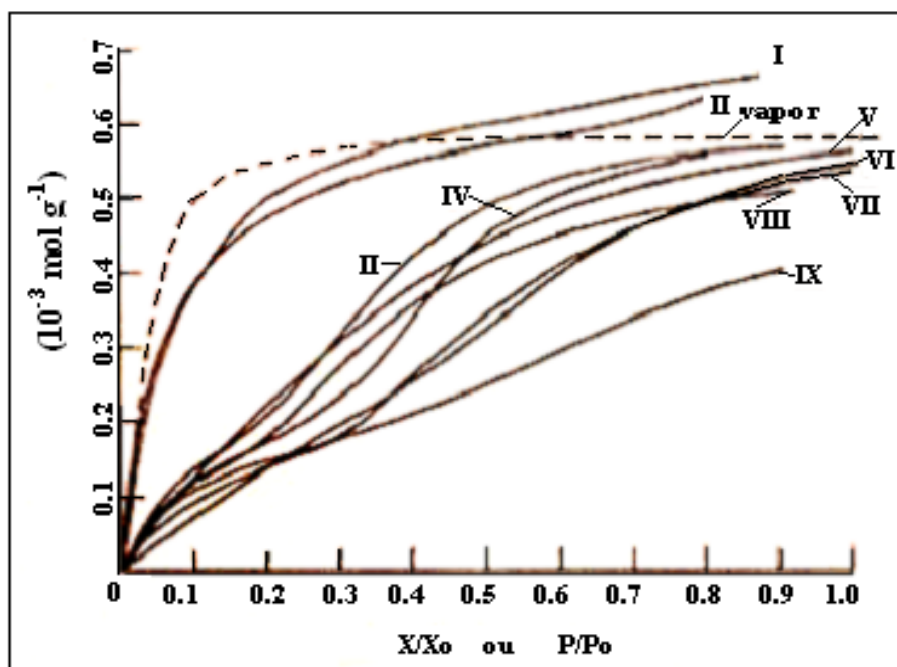


Figura 2.26 - Isothermas individuais para adsorção de Iodo em Graphon a 20 °C, em fase vapor (linha pontilhada) e em solução de: I, acetato de etila; II, álcool etílico; III, ciclohexano; IV, cloreto de n-butila; ; VI, mesitileno; VII, ácido acético; VIII, benzeno; IX, tolueno. (X = fração molar de iodo na solução; X_o = fração molar de iodo na solução no limite de solubilidade) (KIPLING e colaboradores, 1964, citados por GREGG; SING, 1967).

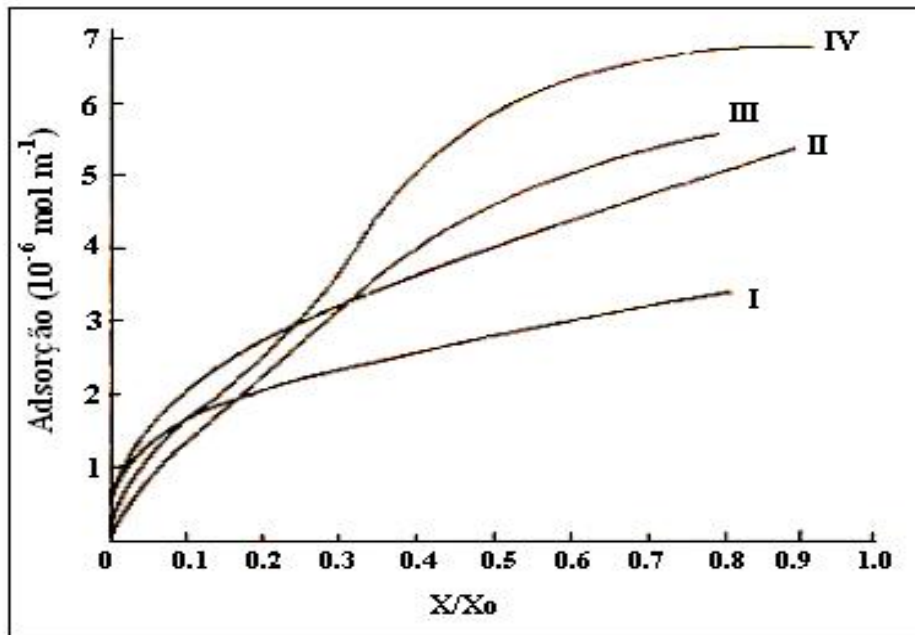


Figura 2.27 - Isotermas individuais para adsorção de Iodo de soluções em ciclohexano a 20 °C em: I, Spheron 6; II, Spheron 6 (1000 °C); III, Spheron 6 (1400 °C); IV, Graphon. . (X = fração molar de iodo na solução; X_0 = fração molar de iodo na solução no limite de solubilidade) (KIPLING e colaboradores, 1964, citados por GREGG; SING, 1967).

2.7.2 – pH

Segundo SWAMINATHAN e colaboradores (2005), a remoção de íons metálicos de soluções aquosas por adsorção depende do pH da solução, uma vez que este afeta a carga superficial dos adsorventes, o grau de ionização e as espécies de adsorvato. Como mostrado na Figura 2.28, a adsorção de Pb(II) aumentou com o aumento de pH de 2 para 6. Remoção máxima de Pb(II) foi observada ao pH 5,0 e ocorreu precipitação ao se aumentar o pH para acima de 5,0. Resultados semelhantes foram relatados por Yu (YU e colaboradores, 2001 citado por SWAMINATHAN e colaboradores, 2005) para adsorção de Pb (II) por serragem.

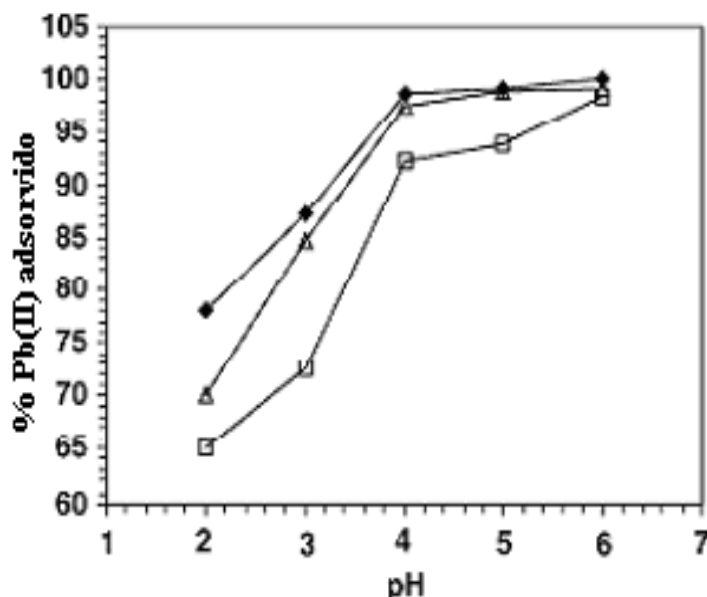


Figura 2.28 - Efeito do pH na remoção de Pb(II). (Δ)Bagaço (\blacklozenge) Resíduo da indústria de polpa; (\square) pó de serragem (Velocidade de agitação = 100 rpm, Concentração Pb(II) = 100 mg dm^{-3} , Quantidade de adsorvente = 2 g dm^{-3}) (SWAMINATHAN e colaboradores, 2005).

2.7.3 – Quantidades de Biomassa e de Solute e Rotação.

SANTOS e colaboradores (2003c), estudando a adsorção de contaminantes orgânicos em sabugo de milho, utilizaram um planejamento fatorial completo 2^3 com 3 experimentos no ponto central para verificar a influência das variáveis de entrada, quantidade inicial de gasolina, quantidade de biomassa e rotação do sistema, sobre a variável resposta capacidade de adsorção do sabugo de milho. A Tabela 2.7 mostra os valores reais e dos níveis das variáveis de entrada que foram utilizadas para a realização dos experimentos.

Tabela 2.7 - Valores reais e níveis dos fatores estudados para o planejamento fatorial 2^3 para soluções aquosas de gasolina (SANTOS e colaboradores, 2003c).

Variáveis	Nível		
	(-)	(0)	(+)
Quantidade de bioadsorvente [g]	10,0	20,0	30,0
Quantidade de gasolina inicial [mL]	50	75	100
Rotação [rpm]	200	400	600

O modelo matemático linear codificado, obtido através da regressão dos dados experimentais, está representado na Equação 2.23:

$$q = 4,1827 + 2,8075Q_g - 4,0775Q_b + 0,4925R - 1,2925 Q_g Q_b - 0,0775 Q_g R - 0,4075Q_b R \quad (2.23),$$

sendo q a capacidade de adsorção do sabugo de milho, Q_g a quantidade de gasolina inicial, Q_b a quantidade de sabugo utilizada e R a rotação do sistema. Os valores em negrito são os valores estatisticamente significativos ao nível de 95 % de confiança. Como esperado pelos autores, o nível de rotação não influencia a capacidade de adsorção, embora deve apresentar efeitos cinéticos.

As Figuras 2.29, 2.30 e 2.31 mostram as superfícies de resposta construídas a partir do modelo linear obtido. Na Figura 2.29, observa-se o efeito da quantidade inicial de gasolina e a quantidade de biomassa utilizada sobre o valor da capacidade de adsorção, estando a rotação fixada no ponto central (400 rpm). Os autores verificaram que, quanto maior a quantidade de gasolina e menor a quantidade de biomassa utilizada, maior será o valor da capacidade de adsorção do sabugo de milho, uma vez que todos os poros do adsorvente estarão preenchidos pelo soluto, na saturação.

Na Figura 2.30, pode-se verificar os efeitos da quantidade de gasolina e da rotação sobre a capacidade de adsorção do sabugo de milho, mantendo-se a variável quantidade de biomassa fixada no ponto central (20 g). Nota-se que apenas a quantidade de gasolina apresenta um efeito considerável sobre a resposta do sistema, pois à medida que se aumenta a quantidade de gasolina, aumenta-se também a capacidade da adsorção do sabugo de milho.

A Figura 2.31 mostra os efeitos das variáveis, quantidade de biomassa utilizada e rotação sobre a resposta, fixando o valor da quantidade inicial de gasolina em 75 mL. Observa-se que, quantidades de biomassa menores, proporcionam maiores capacidades de adsorção do sabugo de milho, para qualquer valor de rotação.

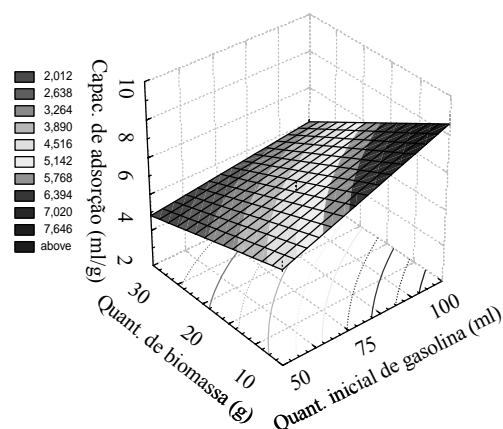


Figura 2.29 - Influência da quantidade inicial de gasolina e da quantidade de biomassa (sabugo de milho) sobre a capacidade de adsorção (SANTOS e colaboradores, 2003c).

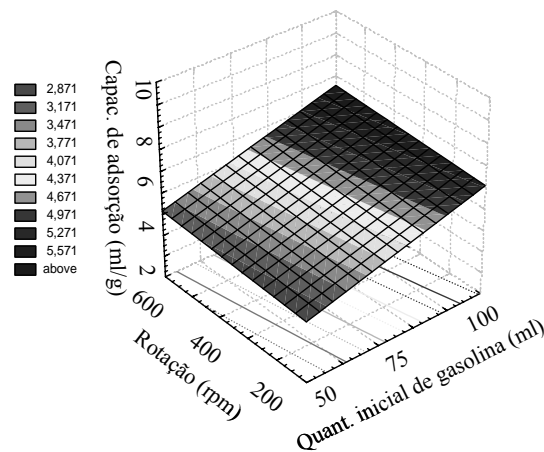


Figura 2.30 - Influência da quantidade de gasolina e da rotação sobre a capacidade de adsorção (SANTOS e colaboradores, 2003c).

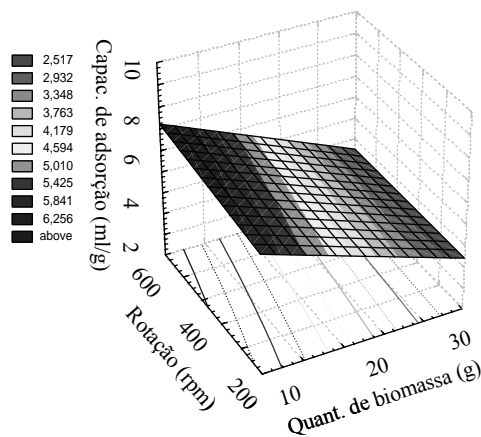


Figura 2.31 - Influência da quantidade de biomassa (sabugo de milho) e da rotação sobre a capacidade de adsorção (SANTOS e colaboradores, 2003c).

2.8 – Seletividade na Adsorção

É conveniente visualizar um adsorvente como um sólido poroso com características específicas. Quando o sólido é imerso em uma mistura líquida, os poros são preenchidos pelo líquido, o qual no equilíbrio possui composição diferente do líquido que envolve as partículas. As composições do líquido em contato com o sólido (adsorvido) e no interior (“bulk”) da fase podem ser relacionados entre si por um fator de enriquecimento análogo à volatilidade relativa utilizada na destilação. O adsorvente é seletivo para o componente mais concentrado nos poros que no líquido.

Assim, a seletividade em conjunto com a capacidade e vida útil do adsorvente são importantes variáveis para se avaliar o potencial econômico do uso da adsorção como um processo de separação.

A seletividade pode ser dependente tanto de diferenças na cinética de adsorção quanto do equilíbrio, embora, na maioria dos processos, seja dependente do equilíbrio.

Segundo RUTHVEN (1984), pode-se definir o fator de enriquecimento ou seletividade do processo adsorptivo de maneira análogo à volatilidade relativa:

$$\alpha_{ij} = \frac{x_i / x_j}{y_i / y_j} \quad (2.24),$$

sendo x_i a fração molar do i -ésimo componente na fase adsorvida e y_i a fração molar do i -ésimo componente no interior (“bulk”) da fase (gasosa ou líquida).

CAPÍTULO 3

Materiais e Métodos

Neste capítulo, encontram-se especificados os procedimentos experimentais que foram empregados na caracterização do sólido. Foram pesquisadas as técnicas, descritas detalhadamente no ANEXO I, para a medida quantitativa do contaminante nos ensaios de adsorção, assim como o derivado do petróleo a ser utilizado na síntese do efluente. Após a escolha da técnica e do efluente, foram realizados os experimentos de adsorção seguindo-se o planejamento que está detalhado a seguir. Os ensaios experimentais foram realizados nos laboratórios dos Núcleos de Físico-Química (NUFISQ), de Processos de Separação (NUCAPS) e de Biotecnologia (NUCBIO), da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia.

3.1 – Caracterização físico-química do bagaço de cana

Como já mencionado anteriormente no Capítulo 2, as características estruturais e químicas do adsorvente são de fundamental importância nas características adsorptivas do mesmo. Neste sentido, é essencial a caracterização do adsorvente, no caso, o bagaço de cana. Neste quesito, foram realizadas as seguintes caracterizações¹:

- Granulometria;
- Umidade;
- Teor de cinzas;
- Teor de matéria volátil;
- Teor de Carbono fixo;

Porém, antes de se iniciar estas determinações foi importante um pré-tratamento do adsorvente a fim de se evitar possíveis contaminantes. A seguir são apresentadas as etapas deste pré-tratamento

¹ Estas caracterizações foram as mesmas utilizadas no trabalho de SANTOS e colaboradores (2003c).

3.1.1 - Etapas de Pré-Tratamento

Lavagem

O bagaço de cana foi lavado com água abundante, e ao final enxaguado com água destilada para a remoção dos materiais indesejáveis como: pedaços de palha, areia ou madeira, que poderiam causar interferência nos resultados experimentais.

Secagem em Estufa

Após a lavagem, bagaço foi seco² em estufa a 60 °C, por aproximadamente 40 horas.

Moagem

Depois de seco, moeu-se o bagaço em um liquidificador industrial, até a obtenção aproximada de granulometria³ inferior a 2 mm.

Amostragem

As características físicas e químicas de uma partida de material particulado são determinadas por meio de ensaios com pequenas amostras. As amostras devem ser representativas da partida de sólidos (“bulk quantity”). Um método de amostragem muito utilizado é o das divisões sucessivas (método de coneamento ou quarteamento), que podem ser efetuadas manual ou mecanicamente. Manualmente, o material é empilhado na forma de um cone uniforme sobre uma superfície de papel ou outro material. Faz-se um achatamento do topo do cone, e o cone truncado é dividido em quatro partes iguais. Um par das quartas opostas é rejeitado e mistura-se bem o conteúdo do outro par preparando-se outro cone. O processo é repetido até o tamanho da amostra requerida ser obtido (MULLIN, 1992).

Valendo-se deste quarteamento, foram obtidas três amostras, as quais foram utilizadas nos ensaios para caracterização física e química do material.

Os métodos empregados para determinação das características relevantes do adsorvente, para o presente estudo, são apresentados a seguir.

² Secagem à mesma temperatura utilizada por RUBIO e colaboradores (2003).

³ Mesma granulometria utilizada por SANTOS e colaboradores (2003c).

3.1.2 – Análise Granulométrica

A análise granulométrica é um dos métodos utilizados para se efetuar a medida do tamanho de partículas simples ou sistemas de partículas. Consiste na determinação da distribuição de tamanhos de uma amostra de partículas. A série de peneiras TYLER é muito utilizada para a realização desta análise. A série completa consiste de peneiras cuja razão entre as aberturas seja $\sqrt{2}$ ou $\sqrt[4]{2}$.

A fim de se avaliar o tempo ótimo de vibração e a reprodutibilidade dos dados foram realizadas análises granulométricas das três amostras obtidas pelo quarteamento.

Nas análises foram utilizadas as peneiras da série TYLER de malhas 9, 12, 16, 32, 80 (com aberturas de 2,00 mm, 1,41 mm, 1,00 mm, 0,50 mm e 0,177 mm, respectivamente) dispostas em forma de uma pilha nesta ordem de modo que cada uma das peneiras inferiores tenham abertura menor que as superiores. A unidade disposta no fundo da pilha consiste no coletor de finos, sem perfurações. A amostra a ser analisada foi colocada na peneira superior. O conjunto foi disposto em um equipamento gerador de vibração. Os tempos de peneiramento foram variados (5, 10 e 15 minutos) de forma a se determinar o tempo ótimo. Terminada a análise, foram quantificadas as massas de cada uma das peneiras, pesando-as cuidadosamente.

Ao final da análise, as amostras foram catalogadas e dispostas em sacos plásticos, para posterior utilização.

3.1.3 – Determinação do teor de cinzas

A determinação do teor de cinzas é feita por incineração simples, que consiste no aquecimento da amostra seca, em mufla elétrica, à temperatura de 500 °C (773 K) a 600 °C (873 K), durante quatro horas ou até a obtenção de cinza clara, indicando ausência de matéria orgânica (SILVA, 1990). No presente trabalho, o bagaço de cana foi incinerado à temperatura de 580 °C (853 K) durante 4 horas e também por 30 minutos, quando se obteve cinza clara. Estes resultados foram então comparados.

Esta análise fornece apenas uma indicação da riqueza da amostra em elementos minerais. É feita apenas para se conhecer o extrato não nitrogenado (ENN) e/ou a matéria orgânica de determinadas amostras, sem a preocupação com o teor de minerais. Por meio do aquecimento, todas as substâncias voláteis que se decompõem pelo calor serão eliminadas e a matéria orgânica é toda transformada em CO₂, H₂O, etc. Alguns íons orgânicos como

tartaratos, acetatos e citratos podem também ser volatilizados. Certa quantidade de CO₂ pode ficar retida na cinza, formando carbonato com os metais alcalinos (SILVA, 1990).

3.1.4– Determinação do teor de umidade

A umidade corresponde à perda em peso sofrida pelo produto quando aquecido em condições nas quais a água é removida. O procedimento utilizado foi o aquecimento direto da amostra a 105 °C (378 K) em estufa e a pesagem após 8 horas, quando se obteve peso constante (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985).

3.1.5 – Determinação do teor de matéria volátil

A determinação da matéria volátil foi realizada segundo o procedimento (ANEXO I) encontrado no “Guia de Prática de Análise Imediata de Combustíveis Sólidos” da UFMG pelo endereço eletrônico: www.demec.ufmg.br/port/d_online/diario/ema003/praticas/PratAl.htm, 2002. O método consiste em se colocar 1,0 g de amostra isenta de umidade em um cadinho com tampa previamente seco e tarado, sobre a porta da mufla aquecida a 980 °C (1253 K) durante 3 minutos. A seguir, coloca-se o cadinho no meio da mufla por 7 minutos com a porta fechada. Retira-se da mufla, deixa-se resfriar em dessecador e determina-se a massa final. A massa volátil corresponde à porcentagem da massa perdida em relação à massa original.

3.1.6 – Determinação do teor de carbono fixo

A determinação do carbono fixo foi feita segundo o procedimento (ANEXO I) encontrado no “Guia de Prática de Análise Imediata de Combustíveis Sólidos” da UFMG pelo endereço eletrônico: http://www.demec.ufmg.br/port/d_online/diario/ema003/praticas/PratAl.htm, 2002. É feita por diferença entre a soma dos teores [%] de umidade, matéria volátil e cinzas e 100 %.

$$\text{Carbono fixo [\%]} = 100 - \text{umidade[\%]} - \text{matéria volátil[\%]} - \text{cinzas[\%]} \quad (3.1)$$

3.2 - Determinação da Técnica de Medida Quantitativa do Contaminante em Água

Várias técnicas para medida quantitativa de contaminantes orgânicos foram pesquisadas. A avaliação da técnica se deu pela sua precisão na determinação de um volume previamente conhecido de contaminante.

3.2.1- Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)

Corresponde à quantidade de O_2 demandado pelos microorganismos aeróbios, presentes ou introduzidos na amostra, para realizar a degradação biológica de todas as substâncias biodegradáveis presentes na solução.

Neste trabalho a determinação da DBO foi feita segundo a metodologia (ANEXO I) do Manual do Meio Ambiente – FEEMA (1983), utilizando a gasolina comercial para a preparação sintética do efluente, e o “chorume” (líquido percolado de aterros sanitários) como meio de cultura. A DBO é relatada em termos da DBO de 5 dias, denotada como DBO_5 . Isto porque até o 5º dia é consumida preponderantemente matéria carbonácea. A partir do 5º dia há oxidação da matéria nitrogenada (nitrificação: $N(\text{org}) \rightarrow NH_4^+ \rightarrow NO_2^- \rightarrow NO_3^-$).

3.2.2 – Demanda Química de Oxigênio (DQO)

O parâmetro DQO tem sido empregado para avaliar a carga orgânica em águas superficiais e residuárias passível de ser consumida em oxidações aeróbias; corresponde à quantidade de O_2 necessária para oxidar quimicamente uma dada substância. Essa oxidação é feita geralmente sob ação química do $Cr_2O_7^-$ ou MnO_4^- . Em geral é um teste bem conveniente, pois consegue uma oxidação quase total na maioria dos casos.

Neste trabalho foi utilizada a oxidação via dicromato, segundo o Método da HACH (ANEXO I), empregando a gasolina comercial para a preparação sintética do efluente.

Deve-se ressaltar que a medida da DQO tem sob a medida da DBO as seguintes vantagens:

- a) Maior precisão: estima-se que o erro médio da DQO situa-se na faixa de 8-10 %, enquanto que na medida de DBO este erro pode estar em torno de 20 %.

- b) Maior rapidez: por via química, a medida de DQO é feita em no máximo 3 horas; já a DBO₅ leva 5 dias.

3.2.3 – Análise de Óleos e Graxas

A análise de óleos e graxas foi realizada segundo o Método da Partição Gravimétrica (MACEDO, 2003) que se encontra detalhado no ANEXO I. Foram testados vários contaminantes para a síntese do efluente, dentre eles a gasolina comercial, o óleo diesel comercial e lubrificantes sintéticos a base de polialquileno-glicol. De acordo com o método, a amostra é acidificada, para alcançar pH menor ou igual a dois, e os óleos e graxas são extraídas com solvente orgânico, (diclorometano + metanol , 93:7 em volume), em um funil de separação. Após a destilação e secagem em banho-maria (evaporação do extrato), o resíduo é pesado.

O método inclui a medida de substâncias extraíveis pelo solvente orgânico e é aplicável a amostras de águas naturais. Este procedimento é indicado para amostras com concentração superior a 10 mg (de óleos e/ou graxas)/L. Os compostos que se volatilizam abaixo de 70 °C se perdem durante o processo. Em função de não se conhecer um solvente que dissolva seletivamente somente óleos e graxas, outras substâncias serão incluídas na determinação. Outra ressalva, se prende ao fato de alguns óleos crus ou óleos combustíveis pesados contém uma percentagem significativa de material tipo resíduo que não é extraída pelo solvente orgânico, neste caso a recuperação é baixa.

3.2.4 – Determinação do ganho de massa do bagaço após adsorção

Foram feitos alguns experimentos de adsorção de gasolina em bagaço de cana utilizando-se de um reator batelada agitado. Em um béquer de 100 mL, foram colocados um g de bagaço de cana, com diâmetro médio de 0,750 mm, juntamente com 5 mL de gasolina e 50 mL de água, ou seja uma concentração de 9,09 % em volume de contaminante no efluente e uma proporção de gasolina/água [mL/mL] de 0,1.

A mistura foi agitada por meio de um agitador magnético por um período de $t = 15$ min; em seguida filtrada a vácuo utilizando-se uma placa porosa. O bagaço de cana retido na placa foi submetido a uma secagem na capela à temperatura ambiente. O filtro foi pesado anteriormente ao experimento de adsorção e o conjunto (bagaço + placa) pós-adsorção foi

pesado após 48 horas de secagem. Por diferença de peso, tem-se o ganho de massa do bagaço após adsorção da gasolina.

3.2.5 – Cromatografia a gás

Utilizou-se nas análises o cromatógrafo Shimadzu modelo GC 17 A, equipado com uma coluna Carboxen 1010 plot 30 m e diâmetro de 0,53 mm.

Durante o processo de calibração do cromatógrafo utilizando-se diferentes soluções de n-heptano em ciclohexano, foram utilizadas as seguintes condições cromatográficas: o gás de arraste utilizado no processo foi argônio, na vazão de 1,5 mL/min; a temperatura da coluna foi mantida a 308 K (35 °C); a razão de “split” em 70; e as temperaturas do detector de ionização de chama e do injetor foram, respectivamente, 523 K (250 °C) e 493 K (220 °C). Posteriormente, foi injetado n-heptano puro, para determinação do seu tempo de retenção nestas condições cromatográficas. Em seguida foram analisadas as amostras obtidas nos experimentos de adsorção de n-heptano em bagaço de cana.

Já durante o processo de calibração do cromatógrafo utilizando-se diferentes soluções de n-octano em ciclohexano, foram utilizadas as seguintes condições cromatográficas: o gás de arraste utilizado no processo foi argônio, na vazão de 1,5mL/min; a temperatura da coluna foi mantida a 313 K (40 °C); a razão de “split” em 70; e as temperaturas do detector de ionização de chama e do injetor foram, respectivamente, 523 K (250 °C) e 493 K (220 °C). Posteriormente, foram injetados n-octano e ciclohexano puros, para se determinar o tempo de retenção dos mesmos nestas condições cromatográficas. Em seguida foi analisada a fase aquosa das amostras obtidas nos experimentos de adsorção de n-octano em bagaço de cana, a fim de se avaliar a presença de n-octano na mesma.

3.2.6 – Medida direta de volume

Após os experimentos de adsorção, a mistura era filtrada em placa porosa e o contaminante, presente no filtrado, foi determinado por medida direta de volume em proveta após separação de fases por decantação. As provetas foram selecionadas de acordo com o volume de solução (escala utilizada) de cada experimento de adsorção. Assim, nos ensaios preliminares (menor escala) do levantamento da cinética da adsorção, foram utilizadas provetas de 50 mL com subdivisões de 0,5 mL para quantificar o contaminante. Já, em todos

os experimentos de determinação da cinética da adsorção de gasolina em bagaço de cana, foram utilizadas provetas de 250 mL com subdivisões de 2 mL. Também foram utilizadas provetas de 250 mL nos experimentos do levantamento das isotermas nos quais a proporção inicial de contaminante/água foi inferior a 0,3 mL/mL. Já, nos ensaios com proporção inicial de contaminante/água maior que 0,3 mL/mL e assim um volume final de solução pós-filtração superior a 250 mL, foram utilizadas provetas de 500 mL com subdivisões de 5 mL.

3.3 – Levantamento das Curvas Cinéticas

Para a obtenção da cinética da adsorção de gasolina em bagaço de cana, foram realizados experimentos em reator agitado e em condições ambiente, nos quais o efluente foi preparado mediante dispersão de gasolina em água. Em béqueres de 600 mL, foram colocadas quantidades fixas de água, 250 mL, 10 g de bagaço de cana (com diâmetro médio inferior a 2 mm), juntamente com quantidades variáveis de gasolina e, então, submetidos à agitação. Em intervalos de tempo pré-fixados (5 min, 15 min, 30 min, 45 min, 60 min e 90 min), estas amostras eram conduzidas a uma filtração a vácuo em um filtro poroso número dois. O filtrado apresentou-se em duas fases. Após a separação destas fases por decantação, o contaminante em água foi quantificado por determinação direta de volume em proveta, obtendo-se, por diferença, a quantidade do mesmo adsorvida pelo bagaço de cana.

Os experimentos foram realizados com as proporções de gasolina/biomassa mostrados na Tabela 3.1. São as mesmas condições utilizadas por SANTOS e colaboradores (2003c), porém em escala reduzida. Foi obtida também a influência da proporção inicial de gasolina/biomassa sobre a cinética da adsorção.

Por fim, foi feita a correlação dos resultados cinéticos experimentais utilizando-se os modelos de Michaelis-Menten adaptado para sistemas adsorptivos e de Lagergren. Este ajuste foi feito utilizando-se o programa [®] STATISTICA, versão 5.1.

Tabela 3.1 – Proporção de Gasolina/Biomassa utilizada no levantamento da cinética da adsorção.

Volume de gasolina [mL]	Quantidade de biomassa [g]	Proporção gasolina/biomassa Φ [mL/g]	Proporção de gasolina/água [mL/mL]	Concentração de gasolina no efluente [%]
37,5	10,00	3,75	0,15	13,04
50,0	10,00	5,00	0,20	16,67

3.4 - Levantamento das Isotermas de Adsorção

Para a obtenção das isotermas de equilíbrio da gasolina e do n-heptano no bagaço de cana, foram realizados experimentos em reator agitado e em condições ambiente. Em béqueres de 600 mL, foram colocadas quantidades fixas de água, 250 mL, 10 g de bagaço de cana (com diâmetro médio inferior a 2 mm), juntamente com quantidades variáveis de contaminante e, então, submetidos à agitação. Em intervalos de 60 min (tempo de equilíbrio), estas amostras eram conduzidas a uma filtração a vácuo empregando-se um filtro poroso número dois. A quantidade de contaminante presente no filtrado foi determinada por determinação direta de volume em proveta após separação de fases por decantação.

Os experimentos foram realizados com as proporções de contaminante/biomassa mostrados nas Tabelas 3.2 e 3.3. As condições foram selecionadas de modo a se obter informações sobre o mecanismo de adsorção (de acordo com a forma da isoterma) e não apenas em função das características dos efluentes industriais (com baixas concentrações de contaminante, no máximo 5 % em volume). Deste modo, também foram focalizadas situações mais extremas como, por exemplo, um derramamento acidental de contaminante. Os resultados experimentais obtidos foram ajustados por alguns modelos de adsorção.

Tabela 3.2 - Proporções de gasolina/bagaço utilizadas no levantamento das isotermas

Proporção de gasolina/bagaço \mathcal{P} [mL/g]	Volume inicial de gasolina V_{inicial} [mL]	Proporção de gasolina/água [mL/mL]	Concentração de gasolina no efluente [%]
1,50	15,0	0,06	5,66
2,00	20,0	0,08	7,41
2,50	25,0	0,10	9,09
3,30	33,0	0,13	11,66
3,75	37,5	0,15	13,04
5,00	50,0	0,20	16,67
6,00	60,0	0,24	19,35
7,50	75,0	0,30	23,08
9,00	90,0	0,36	26,47
10,00	100,0	0,40	28,57
15,00	150,0	0,60	37,50
20,00	200,0	0,80	44,44
25,00	250,0	1,00	50,00

Tabela 3.3 - Proporções de n-heptano/bagaço utilizadas no levantamento das isotermas

Proporção n-heptano/bagaço φ [mL/g]	Volume inicial de n-heptano $V_{inicial}$ [mL]	Proporção de n-heptano/água [mL/mL]	Concentração de n-heptano no efluente [%]
1,50	15,0	0,06	5,66
2,50	25,0	0,10	9,09
3,75	37,5	0,15	13,04
5,00	50,0	0,20	16,67
6,00	60,0	0,24	19,35
7,50	75,0	0,30	23,08

3.5 – Modelagem Termodinâmica

Os dados experimentais coletados foram utilizados na modelagem termodinâmica da adsorção. Foram selecionados alguns modelos termodinâmicos com diferentes abordagens a fim de se avaliar a influência de cada uma das variáveis relevantes ao fenômeno, tais como heterogeneidade superficial do sólido e interação sólido-fluido.

A regressão não linear dos dados experimentais das isotermas de adsorção pelos modelos testados neste trabalho foi realizada utilizando-se o programa @STATISTICA versão 5.1, e empregando como critério de minimização o método dos mínimos quadrados ponderados:

$$F_{obj} = \sum_i \frac{(q_{eq}^e - q_{eq}^{cal})^2}{q_{eq}^e} \quad (3.2),$$

sendo q_{eq}^e a quantidade adsorvida no equilíbrio medida experimentalmente e q_{eq}^{cal} a quantidade adsorvida no equilíbrio calculada pelo modelo.

Para todos os modelos, foram calculados os desvios médios relativos (DMR) [%], representados pela Equação 3.3, sendo n o número de pontos utilizados.

$$DMR = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{|q_i^{cal} - q_i^e|}{q_i^e}}{n} \quad (3.3)$$

Dentre os modelos testados estão as isotermas de Langmuir, de Freundlich e de Langmuir-Freundlich uma vez que estes são os modelos mais citados na literatura para descrever os processos de adsorção em fase líquida, em especial a bioadsorção. Estes modelos já foram descritos no Capítulo 2 (Revisão Bibliográfica). No entanto, devido à limitação dos

mesmos na descrição das isotermas experimentais obtidas, buscaram-se outros modelos que pudessem descrever melhor o comportamento das isotermas observadas. Dentre as isotermas escolhidas, embora estas ainda não tenham sido testadas na adsorção líquida, estão:

- Isoterma de Jovanovic-Freundlich (JF);
- Isoterma de Langmuir com Dois Sítios (DSL) e
- Isoterma de Múltiplos Espaços (MSAM-“Multispace Adsorption Model”).

A seguir, se apresenta cada uma destas isotermas.

3.5.1 - Isoterma de Jovanovic-Freundlich (JF) para líquidos

Como já mencionado no Capítulo 2, o modelo Jovanovic–Freundlich foi apresentado por QUIÑONES; GUIOCHON (1996) na descrição da adsorção de gases puros em superfícies heterogêneas. Estendendo as considerações do modelo para a adsorção em fase líquida e substituindo a variável independente P (no caso de gases) pela variável C_{eq} a isoterma pode ser escrita, para adsorção em fase líquida, na seguinte forma:

$$q_{eq} = q_{\max} (1 - \exp(-(KC_{eq})^c)) \quad (3.4),$$

sendo q_{eq} a quantidade adsorvida por unidade de massa de adsorvente, q_{\max} o parâmetro relativo à saturação do sólido, K a constante de Henry, e c um parâmetro relativo à heterogeneidade do sólido.

3.5.2 - Isoterma de Langmuir com Dois Sítios (DSL) para líquidos

O modelo DSL, apresentado por MATHIAS e colaboradores (1996) na descrição de isotermas de gases, assume que a isoterma de adsorção local é dada pela equação de Langmuir e a distribuição de energia do sólido é discreta, constituída de dois sítios.

Na isoterma de adsorção global DSL para gases, a variável independente é a pressão (P). Já na descrição de isotermas de líquidos, considerando a fase líquida incompressível, pode-se substituir a pressão (P) pela concentração do soluto na fase líquida (C_{eq}). Assim, a equação, aplicada à adsorção de líquidos, pode ser escrita na forma:

$$q_{eq} = q_{1\max} \frac{K_1 C_{eq}}{1 + K_1 C_{eq}} + q_{2\max} \frac{K_2 C_{eq}}{1 + K_2 C_{eq}} \quad (3.5),$$

sendo q_{1max} e q_{2max} a capacidade máxima de adsorção dos sítios do tipo 1 e 2 respectivamente; K_1 e K_2 a constante de Henry, que expressa a força de interação entre o soluto e o sítio do tipo 1 e 2, respectivamente. Deste modo, o modelo DSL tem 4 parâmetros a se determinar.

3.5.3 - Isoterma de Múltiplos Espaços (MSAM) para líquidos

O modelo MSAM foi apresentado por GUSEV e colaboradores (1996) na descrição da adsorção de gases. Estendendo as considerações do modelo, apresentadas no Capítulo 2, para a adsorção em fase líquida e substituindo a variável independente P (no caso de gases) pela variável C_{eq} a isoterma pode ser escrita, para adsorção em fase líquida, na seguinte forma:

$$q_{eq} = q_{max} \frac{K_1 C_{eq}}{1 + K_1 C_{eq}} \left(\frac{q_{1max}}{q_{max}} + \left(1 - \frac{q_{1max}}{q_{max}}\right) \frac{K_2 C_{eq}}{1 + K_2 C_{eq}} \right) \quad (3.6)$$

Assim a isoterma de Múltiplos Espaços, assim como a Isoterma DSL, apresenta quatro parâmetros a se determinar: q_{max} , q_{1max} , K_1 e K_2 . A diferença fundamental entre os dois modelos é que, no caso DSL, a adsorção nos sítios do tipo 1 e 2 são consideradas independentes, enquanto que no modelo MSAM existe uma dependência entre elas.

3.6- Determinação do efeito das variáveis iniciais na capacidade de adsorção do bagaço de cana

Através do emprego de um planejamento fatorial 3^2 , foi possível verificar a influência das variáveis: quantidade inicial de biomassa e quantidade inicial do contaminante (gasolina) sobre a capacidade de adsorção do bagaço de cana. Estas variáveis são as mesmas pesquisadas por SANTOS e colaboradores (2003c), excetuando-se a rotação, uma vez que esta não apresenta influência significativa na variável resposta (capacidade de adsorção), segundo SANTOS e colaboradores (2003c). A Tabela 3.4 mostra os valores reais dos níveis das variáveis de entrada utilizados para a realização dos experimentos, que foram feitos em duplicata a fim de se avaliar a reprodutibilidade dos resultados. Estes valores são proporcionais (em escala reduzida) aos utilizados por SANTOS e colaboradores (2003c).

Tabela 3.4: Valores reais e níveis dos fatores estudados para o planejamento fatorial 3^2 para soluções aquosas de gasolina.

Variáveis	Nível		
	(-)	(0)	(+)
Quantidade de bioadsorvente [g]	5,0	10,0	15,0
Quantidade inicial de gasolina [mL]	25,0	37,5	50,0

CAPÍTULO 4

Resultados e Discussão

4.1 - Caracterização físico-química do bagaço de cana

Antes de se iniciar a caracterização físico-química do bagaço, foi realizado um pré-tratamento do adsorvente a fim de se evitar possíveis contaminantes. Através da técnica do quarteamento, foram obtidas três amostras para serem utilizadas nos ensaios para caracterização física e química do material.

4.1.1 - Granulometria

Fez-se a análise granulométrica das três amostras obtidas pelo quarteamento. Para a 1ª amostra (Amostra A), fez-se uma variação do tempo de peneiramento (5, 10 e 15 min) a fim de se determinar o tempo mais adequado para se fazer a análise. Os ensaios com a 2ª e 3ª amostras (amostras B e C, respectivamente) foram feitos no tempo ótimo selecionado anteriormente (nos experimentos com a amostra A) a fim de se avaliar a reprodutibilidade dos resultados.

Nas primeiras análises, foram utilizadas as peneiras da série TYLER de malhas 9, 12, 16, 32, 325, com aberturas de 2,00 mm, 1,41 mm, 1,00 mm, 0,50 mm e 0,044 mm, respectivamente. Foram quantificadas as massas de cada uma das peneiras cuidadosamente antes e após cada análise e também a massa inicial da amostra. Os resultados estão detalhados no Apêndice A. Nas Tabelas 4.1 e 4.2, têm-se os resultados finais das análises 01 a 04 expressos em termos das frações mássicas retidas em cada peneira. Como pode ser observado nestes ensaios, o tempo de análise influencia principalmente na quantidade de material que fica retido ou que passa pela peneira 12. Quanto maior o tempo de análise, mais material passa pela peneira 12 e fica retido na 16. Pode-se também observar que uma melhor reprodutibilidade dos dados é conseguida no tempo $T=10$ min (com desvios padrões menores) que foi, então, o tempo escolhido para os ensaios 06 e 07 com as outras amostras. A Tabela 4.3 apresenta os resultados de todas as análises com tempo de peneiramento de 10 min. Pode-se observar que houve a reprodutibilidade dos resultados.

Tabela 4.1 - Resultados das análises granulométricas 01 e 04.

Tempo de peneiramento de 10min (Amostra A)					
Peneira ⁴	D _{médio} [mm] ⁵	Fração retida ⁶ 1 [%]	Fração retida 4 [%]	Média [%]	Desvio Padrão [%]
" +9"	> 2,00	1,4	0,3	0,9	0,8
"-9 +12"	1,705	17,3	16,1	16,7	0,8
"-12 +16"	1,205	18,1	17,6	17,9	0,4
"-16 +32"	0,750	36,6	38,9	37,8	1,6
"-32 +325"	0,272	25,4	25,8	25,6	0,3
"-325"	< 0,044	1,4	1,2	1,3	0,1

Tabela 4.2 – Resultados das análises granulométricas 02 e 03.

Tempo de peneiramento de 15min (Amostra A)					
Peneira	D _{médio} [mm]	Fração retida 2 [%]	Fração retida 3 [%]	Média [%]	Desvio Padrão [%]
" +9"	> 2,00	0,2	0,7	0,5	0,4
"-9 +12"	1,705	10,7	13,5	12,1	2,0
"-12 +16"	1,205	23,8	18,2	21,0	4,0
"-16 +32"	0,750	37,1	39,9	38,5	2,0
"-32 +325"	0,272	26,6	26,3	26,5	0,2
"-325"	< 0,044	1,6	1,4	1,5	0,1

Tabela 4.3 – Resultados de todas as análises granulométricas para T=10min.

Tempo de peneiramento de 10min (Amostra A, B e C)						
Peneira	Fração retida	Fração retida	Fração retida	Fração retida	Média [%]	Desvio Padrão [%]
	A1 [%]	A4 [%]	B6 [%]	C7 [%]		
" +9"	1,4	0,3	0,3	0,2	0,6	0,6
"-9 +12"	17,3	16,1	12,8	15,2	15,4	1,9
"-12 +16"	18,1	17,6	14,3	14,4	16,1	2,0
"-16 +32"	36,6	38,9	43,5	41,7	40,2	3,0
"-32 +325"	25,4	25,8	27,9	27,3	26,6	1,2
"-325"	1,4	1,2	1,6	1,1	1,3	0,2

Ao final dos ensaios, preservaram-se as amostras utilizadas acondicionando-as em sacos plásticos até sua posterior utilização nas análises físico-químicas do bagaço. O restante da partida, da qual foram tiradas as três amostras, foi passado nestas mesmas peneiras, e a fração retida em cada peneira foi coletada e embalada em sacos plásticos etiquetados com o diâmetro médio da fração até a sua utilização nos experimentos de adsorção.

⁴ -9 +12: material que passou pela peneira 09 e ficou retido na peneira 12.

⁵ Diâmetro médio das partículas: média dos diâmetros das peneiras entre as quais a fração ficou retida.

⁶ Fração mássica da amostra retida na peneira.

Posteriormente, moeu-se mais bagaço, e também por meio do quarteamento, obteve-se mais duas amostras que foram utilizadas em outras duas análises granulométricas, porém trocando-se a peneira de malha 325 (abertura de 0,044 mm) pela 80 (abertura de 0,177 mm) de forma a diminuir a diferença de diâmetro em relação à peneira de malha 32 (abertura de 0,50 mm). Os resultados também se encontram detalhados no Apêndice A. Na Tabela 4.4, estão os resultados finais das análises 08 e 09. Estes resultados são os que melhor refletem a granulometria do bagaço de cana utilizado neste trabalho.

Tabela 4.4 – Granulometria do bagaço de cana.

Tempo de peneiramento de 10min (Amostras D e E)					
Peneira	D _{médio} [mm]	Fração retida 8 [%]	Fração retida 9 [%]	Média [%]	Desvio Padrão [%]
" +9"	> 2,00	2,3	1,9	2,1	0,3
" -9 +12"	1,705	34,7	33,2	34,0	1,1
" -12 +16"	1,205	23,6	22,6	23,1	0,7
" -16 +32"	0,750	20,3	21,6	21,0	0,9
" -32 +80"	0,3385	13,3	13,4	13,4	0,1
" -80"	< 0,177	6,1	7,4	6,8	0,9

4.1.2 - Teor de cinza ou matéria mineral

Os resultados da determinação do teor de cinzas estão apresentados nas tabelas a seguir. Nas Análises 01 e 02, as amostras foram incineradas durante quatro horas e, na Análise 03, durante 30 min (quando se obteve cinza clara indicando a ausência de matéria orgânica).

Análises 01 e 02

- A amostra não foi seca previamente em estufa (base úmida)
- A amostra foi calcinada durante quatro horas

Tabela 4.5 - Resultados da Análise 01 do teor de cinzas

n°	M amostra inicial[g]	M amostra calcinada [g]	% cinzas
1	1,1298	0,0143	1,26
2	1,1581	0,0131	1,13
3	2,0182	0,0238	1,18
4	2,0794	0,0256	1,23

Sendo,

Teor de cinzas [%] = (M amostra calcinada / M amostra inicial)*100.

Tabela 4.6 - Resultados da Análise 02 do teor de cinzas

n°	M amostra inicial[g]	M amostra calcinada [g]	% cinzas
1	1,2285	0,0145	1,18
2	2,0875	0,0246	1,18
3	2,0802	0,0238	1,14
4	2,0622	0,0237	1,15

Considerando-se estes resultados, tem-se como teor de cinzas médio (base úmida) para o bagaço de cana:

- Teor de cinzas [%] = $1,18 \pm 0,04$

Análise 03

- A amostra foi seca previamente em estufa (base seca)
- A amostra foi calcinada até o aparecimento de cinza clara (30 min)

Tabela 4.7 - Resultados da Análise 03 do teor de cinzas

n°	M amostra inicial[g]	M amostra calcinada [g]	% cinzas
1	1,0033	0,0153	1,52
2	1,9296	0,0251	1,30
3	1,8992	0,0259	1,36
4	1,8394	0,0231	1,25

Considerando-se estes resultados, tem-se como teor de cinzas médio (base seca) para o bagaço de cana:

- **Teor de cinzas [%] = $1,36 \pm 0,12$**

Este resultado está de acordo com o obtido por SWAMINATHAN e colaboradores em 2005, que foi de 1,3 % (Tabela 2.2).

4.1.3 Teor de Umidade

Foram realizadas 2 análises do teor de umidade, uma com 8 e outra com 9 amostras, a fim de se avaliar a reprodutibilidade dos resultados, os quais estão apresentados nas tabelas a seguir.

Tabela 4.8 - Resultados da Análise 01 do Teor de Umidade

n°	M amostra [g]	M amostra seca [g]	Umidade [%] ⁷
01	2,0117	1,8499	8,04
02	2,0254	1,8618	8,07
03	2,0390	1,8766	7,96
04	2,0166	1,8462	8,45
05	2,03238	1,8723	7,94
06	2,0235	1,8621	7,97
07	2,0552	1,8914	7,97
08	2,0265	1,8625	8,09
09	2,1294	1,9617	7,87

Tabela 4.9 - Resultados da Análise 02 do Teor de Umidade

n°	M amostra [g]	M amostra seca [g]	Umidade [%]
01	2,0536	1,8829	8,31
02	2,0175	1,8528	8,16
03	2,0175	1,8538	8,11
04	2,0047	1,8396	8,23
05	2,0620	1,8947	8,12
06	2,0719	1,8976	8,41
07	2,0989	1,9257	8,25
08	2,0073	1,8395	8,36

Pela média dos resultados das Análises 01 e 02, tem-se o teor de umidade do bagaço de cana:

- **Teor de umidade [%] = 8,14 + 0,17**

Este resultado também está de acordo com o obtido por SWAMINATHAN e colaboradores em 2005, que foi de 8,1 % (Tabela 2.2).

⁷ Teor de Umidade [%] = [(M amostra - M amostra seca) / M amostra] * 100

4.1.4 Teor de Matéria Volátil

As Análises 01 e 02 a seguir apresentam os resultados obtidos para o teor de matéria volátil do bagaço de cana.

Análise 01

Massa (M) amostra inicial = 1,0089 g

Massa (M) amostra calcinada = 0,1233 g

Teor de Matéria Volátil [%] = [(M amostra inicial – M amostra calcinada)/M amostra]*100

Teor de Matéria Volátil [%] = 87,78

Análise 02

Tabela 4.10 - Resultados da Análise 02 do teor de matéria volátil

n°	M amostra inicial[g]	M amostra calcinada [g]	Matéria Volátil [%]
1	0,6493	0,0809	87,54
2	1,1192	0,1056	90,56

Pela média dos resultados das Análises 01 e 02, tem-se o teor de matéria volátil do bagaço de cana:

- **Teor de matéria volátil [%] = 88,63 ± 1,68**

4.1.5 Teor de Carbono Fixo

É determinado por diferença entre a soma dos teores [%] de umidade, matéria volátil (base seca) e cinzas (base seca) e 100 %.

$$\text{Carbono fixo [\%]} = 100 - \text{umidade[\%]} - \text{matéria volátil[\%]} - \text{cinzas[\%]}$$

$$\text{Carbono fixo [\%]} = 100 - 8,14 - 88,63 - 1,36$$

- **Teor de Carbono fixo [%] = 1,87**

4.2- Técnicas pesquisadas de medida quantitativa do contaminante em água

As análises para a determinação da técnica mais adequada para a medida quantitativa do contaminante em água foram realizadas utilizando-se, para preparação sintética do efluente, gasolina comercial, óleo diesel comercial, lubrificantes sintéticos a base de polialquilenoglicol, n-heptano e n-octano. A avaliação da técnica se deu pela sua precisão na determinação de um volume previamente conhecido de contaminante.

Dados físico-químicos da gasolina comercial comum:

- 25,0 % etanol
- Densidade relativa (20 °C/4 °C) = 0,7540

4.2.1 - Resultados da análise da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)

Foram feitas várias tentativas de determinação da DBO de quantidades conhecidas de gasolina em água. Porém, algumas dificuldades foram encontradas; dentre elas:

- a) A técnica exige 5 dias, portanto é muito demorada.
- b) A técnica exige amostragem para se realizar as análises, o que a torna inviável devido à imiscibilidade da gasolina na água. Isto compromete a reprodutibilidade dos dados.
- c) É necessário primeiramente acertar o fator de diluição para depois se testar a reprodutibilidade dos dados.

O fator de diluição é expresso por:

$$f_D = V_{total}/V_{amostra} \quad (4.1)$$

Assim, para um volume total de 100 mL, foram utilizados fatores de diluição (f_D) de 5, 10, 20 e 50. Porém, não foi possível a realização das medidas do oxigênio dissolvido no 5º dia. Isto porque o método envolve a titulação com tiosulfato de sódio 0,025 N até o desaparecimento da coloração azul e no 5º dia a amostra já estava transparente. Uma diminuição do fator de diluição, ou seja, um aumento do volume da amostra, seria inviável, pois dificultaria ainda mais o processo de amostragem.

- d) A literatura relata um erro médio de aproximadamente 20 % para a análise da DBO. Isto aliado às demais dificuldades, principalmente a do tempo, levou-nos a concluir que esta técnica não é adequada para a realização dos demais experimentos da pesquisa em questão.

4.2.2 - Resultados da análise da Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A análise DQO foi realizada segundo o método da HACH (Espectrofotômetro), empregando-se como contaminante a gasolina. Os resultados dos valores de λ , obtidos no espectrofotômetro, na faixa do espectro de 620 nm, foram levados à curva de calibração (Equação 4.2), para a obtenção do valor da DQO, y .

$$y = (2986,2 \lambda - 1,653) f_D \quad (4.2)$$

Para verificação se o procedimento está sendo efetuado corretamente pelo pesquisador, para esta curva, preparam-se soluções de biftalato de potássio para as quais se têm os valores da DQO esperada:

⇒ Utilizando um balão de 500 mL, preparam-se soluções com as massas de biftalatos especificadas na Tabela 4.11 e então se faz as análises, comparando os resultados obtidos com os valores da DQO esperada.

Tabela 4.11 - DQO esperada para biftalato

DQO [mg O ₂ /L]	50	100	150	200	250	300	350	400	450
M biftalato [g]	0,0213	0,0425	0,0638	0,0850	0,1063	0,1273	0,1488	0,1700	0,1913

Nesta pesquisa, foi feito o teste com biftalato para DQO esperada de 300, com 5 amostras, e os resultados estão apresentados a seguir.

⇒ Comprimentos de onda para cada amostra lidos no espectrofotômetro:

$$\lambda_1 = 0,100 \text{ \AA}; \lambda_2 = 0,098 \text{ \AA}; \lambda_3 = 0,097 \text{ \AA}; \lambda_4 = 0,096 \text{ \AA}; \lambda_5 = 0,099 \text{ \AA}$$

$$\text{Média aritmética dos valores: } \lambda_{\text{médio}} = 0,098 \text{ \AA}$$

Assim, pela equação 4.2, foi calculado o valor da DQO: $y = 290,99 \text{ mgO}_2/\text{L}$

$$\text{Erro relativo} = [(300-290,99)/300]100 \rightarrow \text{Erro relativo} = 3,00 \%$$

Pelo baixo valor do erro relativo, pode-se concluir que o procedimento de análise está sendo efetuado corretamente pelo pesquisador.

Resultados para a DQO para soluções de Gasolina 5 % em volume.

1° TESTE:

$$V_{\text{amostra}} = 1 \text{ mL} \quad V_{\text{total}} = 100 \text{ mL de solução} \rightarrow f_D = 100$$

⇒ Comprimentos de onda para cada amostra lidos no espectrofotômetro:

$$\lambda_1 = 0,097 \text{ \AA}; \lambda_2 = 0,102 \text{ \AA}; \lambda_3 = 0,108 \text{ \AA}; \lambda_4 = 0,104 \text{ \AA}$$

$$\text{Média aritmética dos valores: } \lambda_{\text{médio}} = 0,10275 \text{ \AA}$$

⇒ Pela equação 4.2, foi calculado o valor da DQO: $y = 30.517,9 \text{ mgO}_2/\text{L}$

2° TESTE

$$V_{\text{amostra}} = 2 \text{ mL} \quad V_{\text{total}} = 100 \text{ mL de solução} \rightarrow f_D = 50$$

⇒ Comprimentos de onda para cada amostra lidos no espectrofotômetro:

$$\lambda_1 = 0,130 \text{ \AA}; \lambda_2 = 0,111 \text{ \AA}; \lambda_3 = 0,124 \text{ \AA}; \lambda_4 = 0,128 \text{ \AA}; \lambda_5 = 0,143 \text{ \AA}; \lambda_6 = 0,128 \text{ \AA};$$

$$\lambda_7 = 0,124 \text{ \AA}$$

$$\text{Média aritmética dos valores: } \lambda_{\text{médio}} = 0,1268 \text{ \AA}$$

⇒ Pela equação 4.2, foi calculado o valor da DQO: $y = 18.858,4 \text{ mgO}_2/\text{L}$

3° TESTE

$$V_{\text{amostra}} = 2 \text{ mL} \quad V_{\text{total}} = 100 \text{ mL de solução} \rightarrow f_D = 50$$

⇒ Comprimentos de onda para cada amostra lidos no espectrofotômetro:

$$\lambda_1 = 0,193 \text{ \AA}; \lambda_2 = 0,192 \text{ \AA}; \lambda_3 = 0,191 \text{ \AA}$$

$$\text{Média aritmética dos valores: } \lambda_{\text{médio}} = 0,192 \text{ \AA}$$

⇒ Pela equação 4.2, foi calculado o valor da DQO: $y = 28.584,8 \text{ mgO}_2/\text{L}$

4 ° TESTE

$$V_{\text{amostra}} = 2 \text{ mL} \quad V_{\text{total}} = 100 \text{ mL de solução} \rightarrow f_D = 50$$

⇒ Comprimentos de onda para cada amostra lidos no espectrofotômetro:

$$\lambda_1 = 0,181 \text{ \AA}; \lambda_2 = 0,173 \text{ \AA}; \lambda_3 = 0,179 \text{ \AA}; \lambda_4 = 0,185 \text{ \AA}; \lambda_5 = 0,181 \text{ \AA}$$

$$\text{Média aritmética dos valores: } \lambda_{\text{médio}} = 0,1798 \text{ \AA}$$

⇒ Pela equação 4.2, foi calculado o valor da DQO: $y = 26.763,3 \text{ mgO}_2/\text{L}$

5° TESTE

$$V_{\text{amostra}} = 1 \text{ mL} \quad V_{\text{total}} = 100 \text{ mL de solução} \rightarrow f_D = 100$$

⇒ Comprimentos de onda para cada amostra lidos no espectrofotômetro:

$$\lambda_1 = 0,089 \text{ \AA}; \quad \lambda_2 = 0,089 \text{ \AA}; \quad \lambda_3 = 0,079 \text{ \AA}; \quad \lambda_4 = 0,080 \text{ \AA}; \quad \lambda_5 = 0,086 \text{ \AA}$$

$$\text{Média aritmética dos valores: } \lambda_{\text{médio}} = 0,0846 \text{ \AA}$$

⇒ Pela equação 4.2, foi calculado o valor da DQO: $y = 25.097,9 \text{ mgO}_2/\text{L}$

6° TESTE

$$V_{\text{amostra}} = 2 \text{ mL} \quad V_{\text{total}} = 100 \text{ mL de solução} \rightarrow f_D = 50$$

⇒ Comprimentos de onda para cada amostra lidos no espectrofotômetro:

$$\lambda_1 = 0,136 \text{ \AA}; \quad \lambda_2 = 0,133 \text{ \AA}; \quad \lambda_3 = 0,130 \text{ \AA}; \quad \lambda_4 = 0,128 \text{ \AA}; \quad \lambda_5 = 0,130 \text{ \AA}$$

$$\text{Média aritmética dos valores: } \lambda_{\text{médio}} = 0,1314 \text{ \AA}$$

⇒ Pela equação 4.2, foi calculado o valor da DQO: $y = 19.536,7 \text{ mgO}_2/\text{L}$

7° TESTE

$$V_{\text{amostra}} = 1 \text{ mL} \quad V_{\text{total}} = 100 \text{ mL de solução} \rightarrow f_D = 100$$

⇒ Comprimentos de onda para cada amostra lidos no espectrofotômetro:

$$\lambda_1 = 0,062 \text{ \AA}; \quad \lambda_2 = 0,063 \text{ \AA}; \quad \lambda_3 = 0,060 \text{ \AA}; \quad \lambda_4 = 0,061 \text{ \AA}; \quad \lambda_5 = 0,063 \text{ \AA}$$

$$\text{Média aritmética dos valores: } \lambda_{\text{médio}} = 0,0618 \text{ \AA}$$

⇒ Pela equação 4.2, foi calculado o valor da DQO: $y = 18.289,4 \text{ mgO}_2/\text{L}$

Como é mostrado, não foi possível a reprodutibilidade dos resultados, o que inviabiliza a utilização da técnica de análise da DQO como medida quantitativa do contaminante em água. Isto porque, para se fazer a análise, é necessária a retirada de amostras, e este processo de amostragem não é representativo devido à imiscibilidade da gasolina na água.

4.2.3 - Resultados da Análise de Óleos e Graxas

A análise de óleos e graxas foi realizada segundo o Método da Partição Gravimétrica (MACEDO, 2003). Foram colocadas quantidades conhecidas de contaminante e, então, avaliada a precisão da técnica em se determinar estas quantidades. Como o resultado da análise é expresso em massa, utilizou-se o valor da densidade do contaminante para convertê-lo em volume.

Todos os testes realizados com a gasolina não obtiveram êxito, visto que a gasolina é muito volátil e, como relatado da literatura, os compostos que se volatilizam abaixo de 70 °C se perdem durante a análise. Esta perda se dá principalmente no processo de secagem em banho-maria por aproximadamente 8 horas.

Para as análises, foram utilizadas amostras de 50 mL. Primeiramente, foram realizados três testes em duplicata, que estão detalhados a seguir.

1°TESTE

- Contaminante: Gasolina comercial (densidade relativa (20 °C/4 °C) = 0,7540)
- Solvente: Diclorometano + metanol (93:7 em volume)

Duas amostras de 50 mL com a composição: 10 mL de gasolina e 40 mL de água. Portanto $f_D = 5$.

Destes 10 mL iniciais de gasolina, determinou-se ao final da análise:

- Para amostra 1 → 0,2064 g, ou seja⁸, 0,274 mL. Erro relativo: 97,26 %
- Para amostra 2 → 0,2467 g, ou seja, 0,327 mL. Erro relativo: 96,70 %

2°TESTE

- Contaminante: Gasolina comercial
- Solvente: Diclorometano + metanol (93:7 em volume)

Duas amostras de 50 mL com a composição: 10 mL de gasolina e 40 mL de água. Portanto $f_D = 5$.

Destes 10 mL iniciais de gasolina, determinou-se ao final da análise:

- Para amostra 3 → 0,0297 g, ou seja, 0,0394 mL. Erro relativo: 99,60 %
- Para amostra 4 → 0,0089 g, ou seja, 0,0118 mL. Erro relativo: 99,88 %

⁸ Para esta conversão se utilizou a densidade relativa (20°C/4°C) = 0,7540: volume = massa/densidade

3°TESTE

- Contaminante: Gasolina
- Solvente: Diclorometano + metanol (93:7 em volume)

Duas amostras de 50 mL com a composição: 20 mL de gasolina e 30 mL de água. Portanto $f_D = 2,5$.

Destes 20 mL iniciais de gasolina, determinou-se ao final da análise:

- Para amostra 5 \rightarrow 0,0295 g, ou seja, 0,0391 mL. Erro relativo: 99,80 %
- Para amostra 6 \rightarrow 0,0372 g, ou seja, 0,0493 mL. Erro relativo: 99,75 %

Como se pode perceber, os resultados da análise não são representativos da quantidade de gasolina inicialmente colocada.

Avaliou-se a seguir a eficiência da técnica na quantificação de outro derivado de petróleo, com alto ponto de ebulição (335 °C) e densidade de 1,0176 g/cm³. Trata-se de uma amostra de matéria-prima para lubrificante sintético a base de Polialquileno Glicol, designado por Fluent-Lub 313 Poliglicol, gentilmente cedida pela empresa Tecnolub.

4°TESTE

- Contaminante: Fluent-Lub 313 Poliglicol (densidade de 1,0176 g/cm³)
- Solvente: Diclorometano + metanol (93:7 em volume)

Duas amostras de 50 mL com a composição: 10 mL do lubrificante e 40 mL de água. Portanto $f_D = 5$.

Destes 10 mL iniciais de contaminante, determinou-se ao final da análise:

- Para amostra 7 \rightarrow 9,0363 g, ou seja⁹, 8,8800 mL. Erro relativo: 11,19 %
- Para amostra 8 \rightarrow 8,9697 g, ou seja, 8,8145 mL. Erro relativo: 11,85 %

Como pode ser observado, com esta técnica consegue-se detectar, com um erro de aproximadamente 11 %, a presença de derivados de petróleo em amostras, a menos que os mesmos não sejam altamente voláteis como a gasolina.

5°TESTE

- Contaminante: Óleo Diesel (Densidade relativa (20 °C/4 °C) = 0,8619)
- Solvente: Diclorometano + metanol (93:7 em volume)

⁹ Para esta conversão se utilizou a densidade do lubrificante de 1,0176g/cm³

Duas amostras de 50 mL com a composição: 5 mL do óleo e 45 mL de água. Portanto $f_D = 10$.

Destes 5 mL iniciais de óleo diesel, determinou-se ao final da análise:

- Para amostra 9 \rightarrow 2,7288 g, ou seja¹⁰, 3,1660 mL. Erro relativo: 36,68 %
- Para amostra 10 \rightarrow 2,6643 g, ou seja, 3,0912 mL. Erro relativo: 38,17 %

As análises não puderam prosseguir utilizando-se, como solvente extrator, o diclorometano associado ao metanol, visto que os mesmos são muito tóxicos. Assim, nas análises subseqüentes utilizou-se o n-hexano como solvente, e os resultados estão apresentados a seguir.

6ºTESTE

- Contaminante: Fluent Lub 313 Poliglicol (densidade de 1,0176 g/cm³)
- Solvente: n-hexano

Duas amostras de 50 mL com a composição: 5 mL do óleo e 45 mL de água. Portanto $f_D = 10$. Vale ressaltar que devido à alta viscosidade do óleo, estes 5 mL foram quantificados em massa, utilizando-se para esta conversão o valor da densidade do mesmo.

A análise não foi concluída visto que não foi possível a dissolução completa do óleo no solvente n-hexano.

As análises foram repetidas, porém utilizando-se agora o lubrificante designado por Fluent-Lub 312 Poliglicol uma vez que é menos denso e viscoso.

7ºTESTE

- Contaminante: Fluent-Lub 312 Poliglicol (densidade de 1,0009 g/cm³)
- Solvente: n-hexano

Duas amostras de 50 mL com a composição: 5 mL do lubrificante e 45 mL de água. Portanto $f_D = 10$.

Destes 5 mL iniciais de óleo, determinou-se ao final da análise:

- Para amostra 11 \rightarrow 3,9805g, ou seja¹¹, 3,9769 mL. Erro relativo: 20,46 %
- Para amostra 12 \rightarrow 3,9105g, ou seja, 3,9069 mL. Erro relativo: 21,86 %

¹⁰ Para esta conversão se utilizou a densidade do óleo diesel de 0,8619g/cm³

¹¹ Para esta conversão se utilizou a densidade do lubrificante de 1,0009 g/cm³

8°TESTE

- Contaminante: Fluent-Lub 312 Poliglicol (densidade de $1,0009 \text{ g/cm}^3$)
- Solvente: n-hexano

Duas amostras de 50 mL com a composição: 5 mL do lubrificante e 45 mL de água. Portanto $f_D = 10$. Vale ressaltar que devido à alta viscosidade do óleo, estes 5 mL foram quantificados em massa, utilizando-se para esta conversão o valor da densidade do mesmo.

Destes 5 mL iniciais (aproximadamente 5 g) de óleo, determinou-se ao final da análise:

- Para amostra 13 ($M_{\text{inicial}} = 5,0085 \text{ g}$) $\rightarrow M_{\text{final}} = 3,9270 \text{ g}$. Erro relativo: 21,59 %
- Para amostra 14 ($M_{\text{inicial}} = 5,0252 \text{ g}$) $\rightarrow M_{\text{final}} = 3,8795 \text{ g}$. Erro relativo: 22,79 %

Pôde-se notar a eficiência do solvente no processo de extração. O diclorometano associado ao metanol conseguiu extrair com maior eficiência (erro de aproximadamente 11 %) um óleo (Fluent-Lub 313) mais denso, enquanto que o n-hexano conseguiu extrair com menor eficiência (erro médio de 21,67 %) um óleo (Fluent-Lub 312) menos denso. Porém, devido à toxicidade elevada do diclorometano associado ao metanol, as análises não puderam prosseguir.

4.2.4 - Ganho de massa do bagaço após adsorção.

Foram feitos alguns experimentos de adsorção de gasolina em bagaço de cana utilizando-se um reator batelada agitado. Em um béquer, foram colocados um g de bagaço de cana, juntamente com 5 mL de gasolina e 50 mL de água. A mistura foi agitada por 15 min e em seguida filtrada a vácuo empregando-se uma placa porosa. Secou-se, na capela à temperatura ambiente, o bagaço retido na placa. Pesou-se o filtro anteriormente ao experimento de adsorção e o conjunto (bagaço + placa, pós-adsorção) após 48 horas de secagem:

$$m_{\text{filtro}} = 37,1984 \text{ g}$$

$$m_{(\text{filtro} + \text{bagaço})\text{inicial}} = 38,2193 \text{ g}$$

$$m_{(\text{filtro} + \text{bagaço})48\text{hs}} = 38,1222 \text{ g}$$

Por diferença de peso, têm o ganho de massa do bagaço após adsorção da gasolina:

$$\mathbf{Ganho} = m_{(\text{filtro} + \text{bagaço})48\text{hs}} - m_{(\text{filtro} + \text{bagaço})\text{inicial}} = \mathbf{-0,0971 \text{ g}}$$

O experimento foi repetido para um tempo de adsorção de 30 min e o resultado também foi uma perda de peso: **Ganho = -0,1076 g**

O experimento foi novamente repetido para um tempo de adsorção de 60 min, porém a filtração não foi a vácuo. No entanto, também se obteve perda de peso: **Ganho = -0,2666 g**.

Explicando estes resultados, têm-se como hipóteses: no momento da filtração houve perda de bagaço de cana através da placa porosa; ou algumas das substâncias componentes do bagaço se solubilizam na água após agitação. Isto impede a utilização do ganho em massa do bagaço após adsorção como medida quantitativa do contaminante.

4.2.5 - Cromatografia a gás

4.2.5.1 - Testes com *n*-heptano

Primeiramente, injetou-se *n*-heptano puro no cromatógrafo e determinou-se para o mesmo um tempo de retenção de aproximadamente 3,9 min, como mostra a Figura 4.1. Em seguida foram analisadas as amostra obtidas na adsorção.

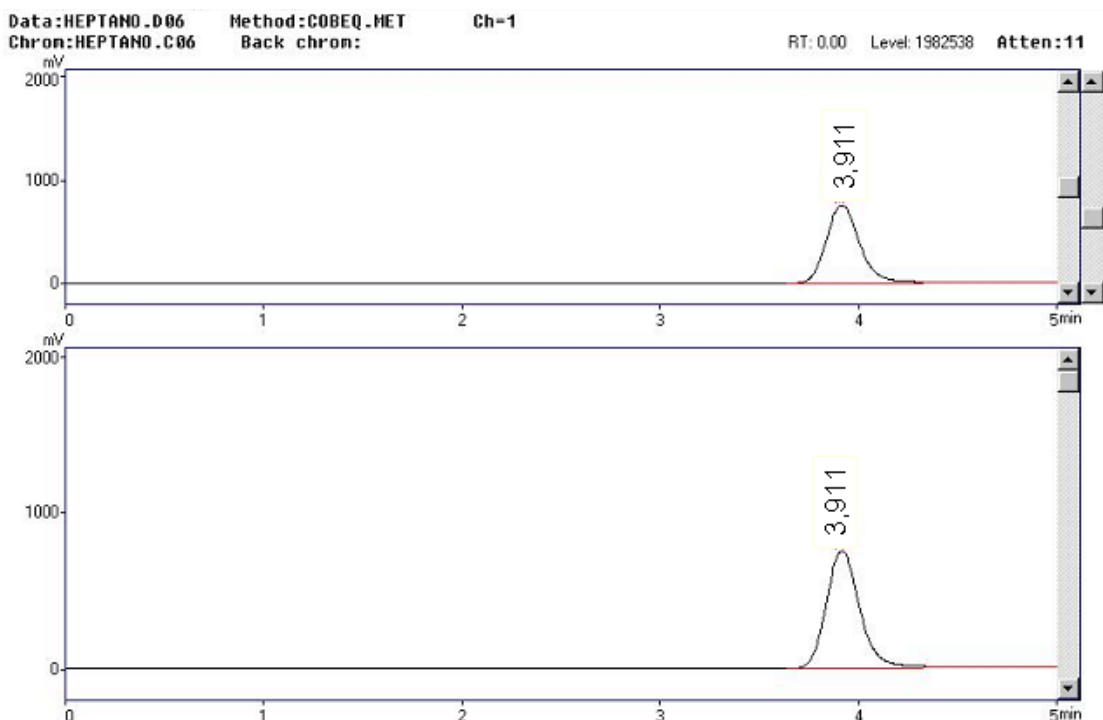


Figura 4.1 - Curva de detecção do *n*-heptano puro

Foram colocados, em um béquer de 100 mL, um (1) g de bagaço de cana, com diâmetro médio de 0,750 mm, juntamente com n-heptano e água sob agitação de quatro horas. As misturas tiveram concentrações de n-heptano de 2 %, 5 %, 7 %, 10 % em água e volume total de 50 mL para cada uma. Em seguida, estas amostras foram submetidas a uma filtração a vácuo empregando-se um filtro poroso. As soluções foram recolhidas em uma proveta e apresentaram-se em uma única fase.

Estas amostras, obtidas após o processo de adsorção de 4 horas, foram injetadas no cromatógrafo. A Figura 4.2 mostra a análise da amostra que continha inicialmente 10 % (em volume) de n-heptano em água. Observa-se que a linha de base permaneceu inalterada, mesmo no intervalo entre 3,5 min e 4,5 min, que foi o intervalo no qual observou-se, anteriormente, o pico do n-heptano puro. Pode-se então supor que todo o n-heptano foi adsorvido pelo bagaço de cana nestas condições de adsorção, ou que houve perda de n-heptano durante o tempo excessivo de agitação, o que explica a não separação de fases do efluente.

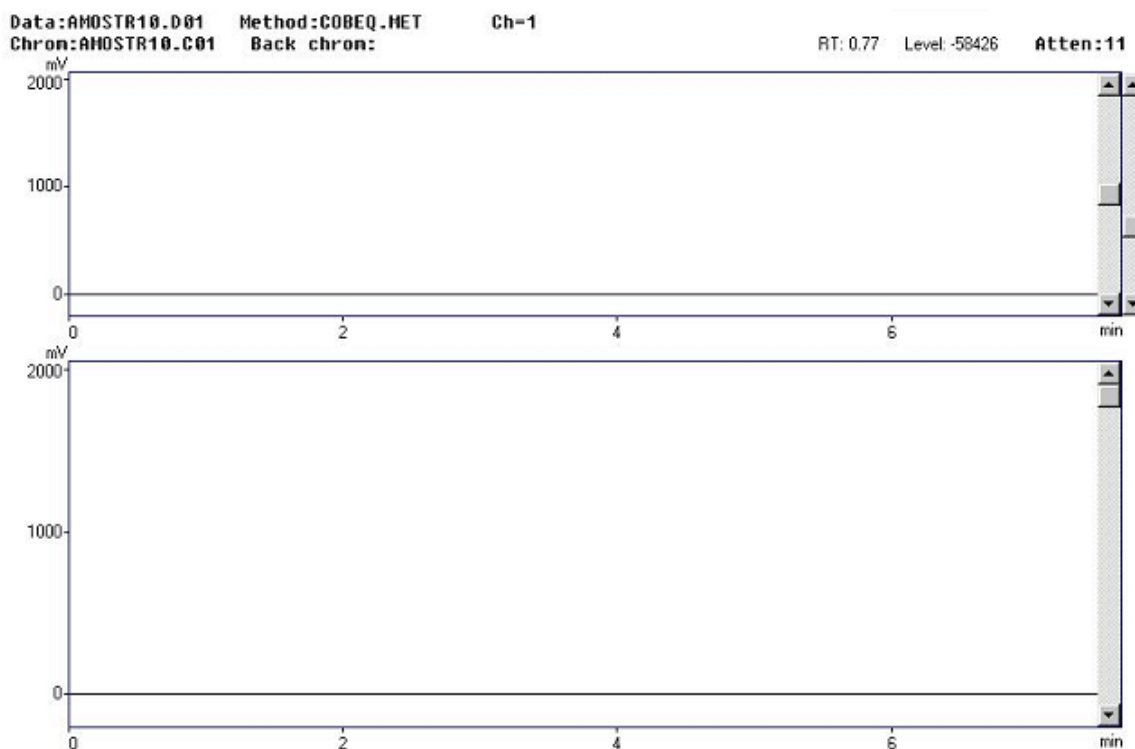


Figura 4.2 - Curva de detecção da amostra

4.2.5.2 - Testes com n-octano

Primeiramente, injetou-se n-octano e ciclohexano puros no cromatógrafo. Com isto, determinou-se um tempo de retenção para o n-octano de aproximadamente 8,9 min e para o ciclohexano de 7,2 min. As Tabelas 4.12 e 4.13 mostram os resultados das áreas e dos tempos de retenção para o n-octano e ciclohexano puros, respectivamente. A Figura 4.3 mostra a comparação destas injeções. Pode-se observar que os picos de ambos não estão sobrepostos e que o cromatógrafo consegue separar os dois compostos nestas condições cromatográficas.

Tabela 4.12 - Resultados das injeções de n-octano puro

Tempo de retenção [min]	Área cromatográfica
8,952	1.441.545
8,901	1.399.307
8,863	1.396.883

Tempo médio de retenção para n-octano [min] = $8,905 \pm 0,045$

Área cromatográfica média para n-octano = $1.412.578 \pm 25.115$

Tabela 4.13 - Resultados das injeções de ciclohexano puro

Tempo de retenção [min]	Área cromatográfica
7,269	2.769.943
7,253	2.836.083
7,247	2.882.064

Tempo médio de retenção para ciclohexano [min] = $7,256 \pm 0,011$

Área cromatográfica média para ciclohexano = $2.829.363 \pm 56.362$

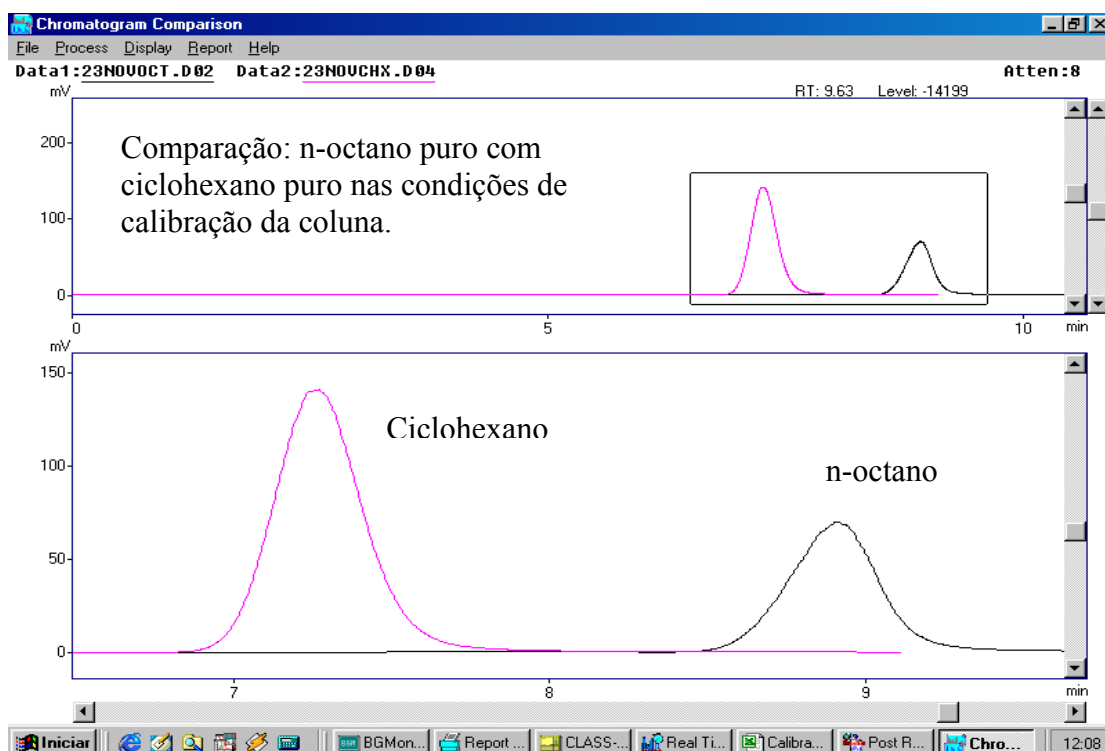


Figura 4.3 - Curva de comparação das detecções de ciclohexano e n-octano puros.

No processo de calibração do cromatógrafo, utilizaram-se soluções de diferentes concentrações [% em volume] de n-octano em ciclohexano: 10 %, 6 %, 3 %, 1 % e 0,5 %. Os resultados estão detalhados no Apêndice B. Foi observado um limite de detecção cromatográfica do n-octano para concentração de 0,5 % do mesmo em ciclohexano; ou seja, para concentrações inferiores a 0,5 % em volume o cromatógrafo não detecta presença de n-octano. Isto pode ser observado comparando-se as Figuras 4.4 e 4.5, nas quais o pico do n-octano diminui até se tornar quase imperceptível na concentração de 0,5 %. Já nas Tabelas 4.14 observam-se os valores das áreas dos compostos nas concentrações de 6 % e 0,5 %.

Tabela 4.14 - Resultados das áreas cromatográficas do n-octano e do ciclohexano nas soluções de 6 % e 0,5 % (em volume) da calibração.

Áreas cromatográficas		
Concentrações [%]	Solução: 6 % n-octano em ciclohexano	Solução: 0,5 % n-octano em ciclohexano
Pico 1: Ciclohexano	2.018.381 ± 60.611	2.643.015 ± 37.711
Pico 2: n-octano	90.732 ± 2.220	5.957 ± 252

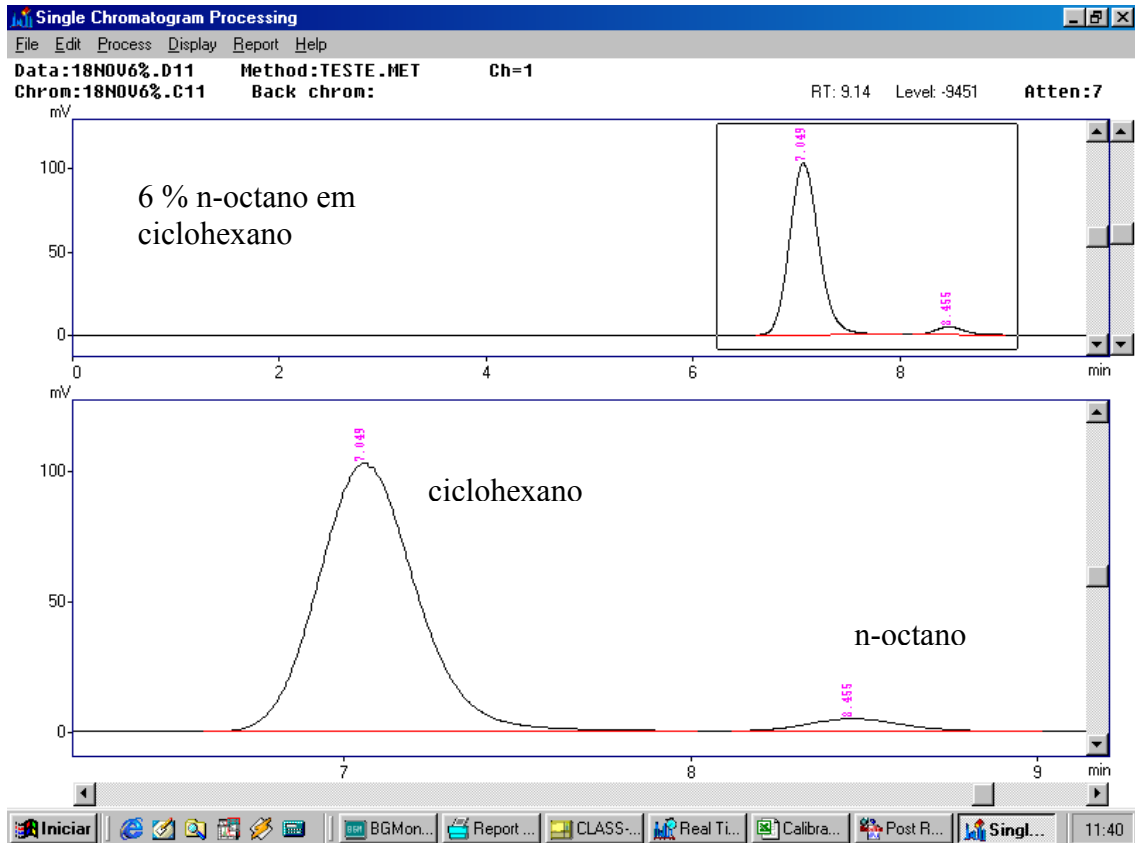


Figura 4.4 - Curva de detecção para solução de 6 % (em volume) de n-octano em ciclohexano

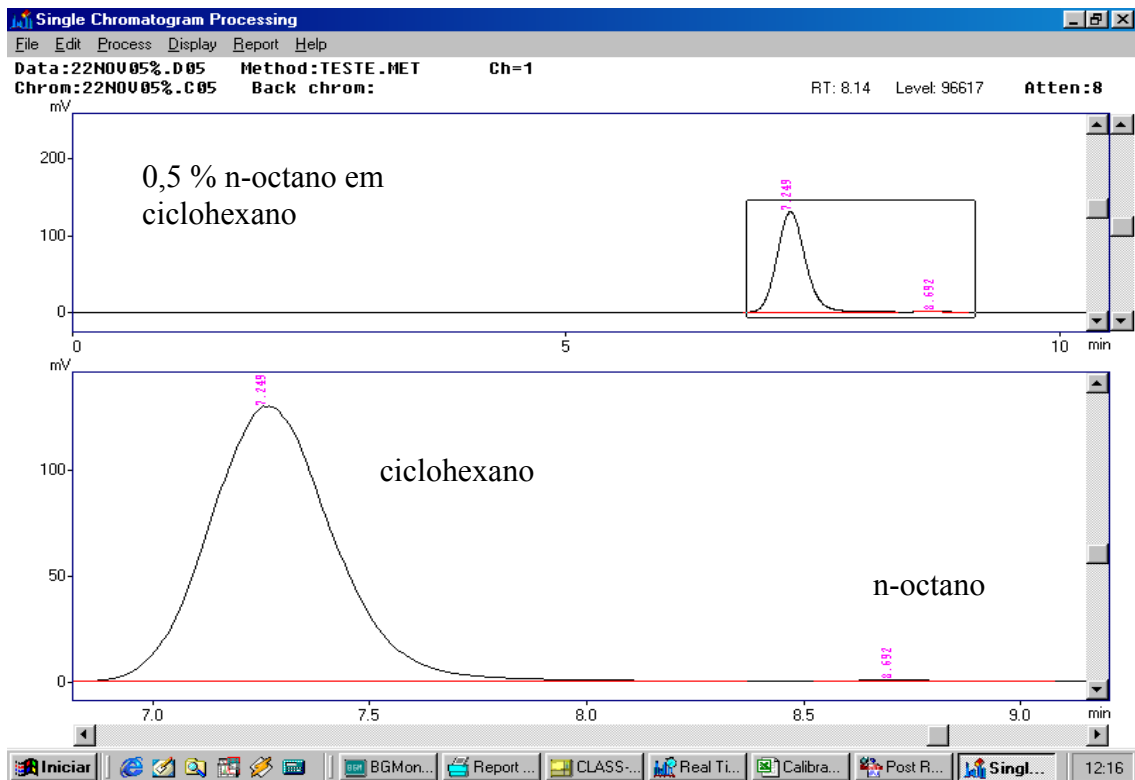


Figura 4.5 - Curva de detecção para solução de 0,5 % (em volume) de n-octano em ciclohexano.

Foram realizados, em triplicata, experimentos de adsorção com n-octano. Foram colocados em um béquer de 100 mL, 2 g de bagaço de cana, com diâmetro médio de 0,750 mm, juntamente com 10 mL de n-octano e 40 mL de água, ou seja, uma concentração de 20 % (em volume) de n-octano no efluente e uma proporção de 0,25 [mL/mL] de n-octano/água. A mistura foi agitada por 10 min e em seguida filtrada em uma placa porosa. A solução obtida após a filtração foi colocada em uma bureta. Observou-se que houve separação de fases, uma orgânica e outra aquosa, cujos volumes foram determinados por medida direta de volume na bureta após decantação das fases. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.15.

Tabela 4.15 - Resultados para adsorção de n-octano em bagaço de cana (T = 10 min)

Análise	1	2	3	Média	Desvio Padrão
V _{final n-octano} [mL]	4,7	3,5	3,9	4,03	0,61
V _{final fase aquosa} [mL]	31	34	34	33,00	1,73
V _{total} [mL]	35,7	37,5	37,9	37,03	1,17
Quantidade adsorvida [mL]	5,3	6,5	6,1	5,97	0,61
P adsorvida [%]	0,53	0,65	0,61	0,60	0,06

Em seguida, as fases foram separadas e a fase aquosa foi injetada na coluna cromatográfica a fim de se avaliar a presença de n-octano na mesma. Como não se obteve nenhum pico cromatográfico, pode-se supor que não há n-octano presente na fase aquosa, ou o mesmo está presente em concentrações tão baixas (inferiores a 0,5 % em volume - limite de detecção para n-octano, via cromatografia, obtido da calibração) que não foi possível a detecção cromatográfica. Isto pode ser observado na Figura 4.6.

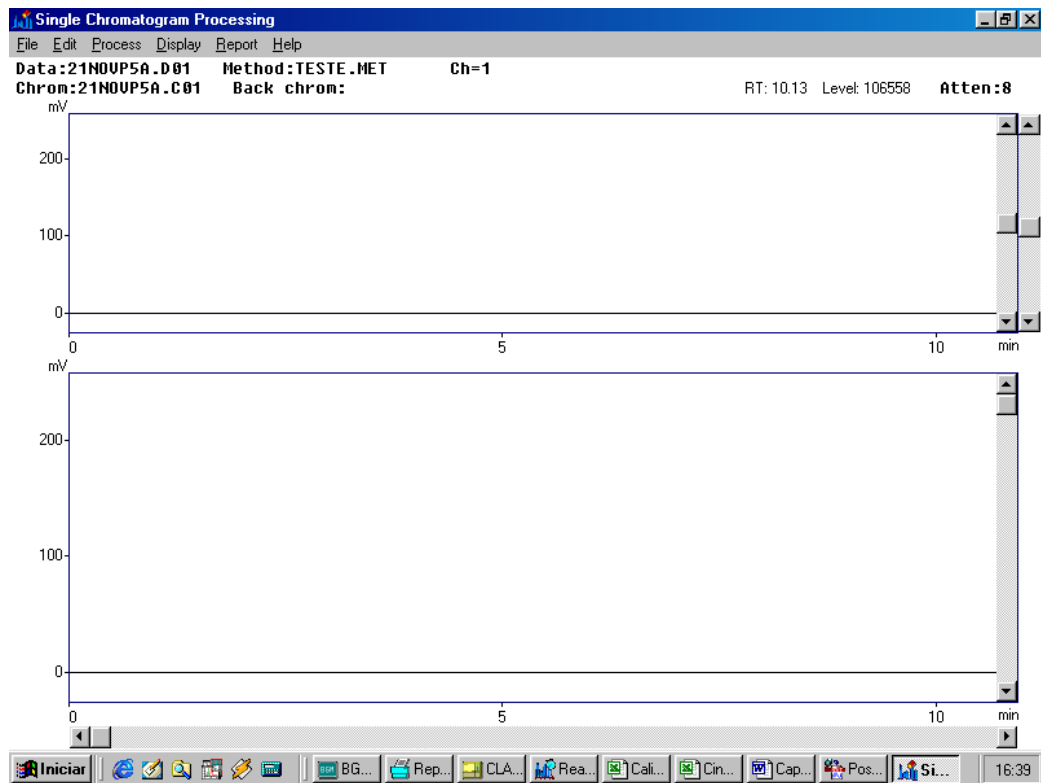


Figura 4.6 - Curva de detecção de n-octano na fase aquosa.

4.2.6 - Predição da solubilidade dos contaminantes em água.

A predição da concentração das espécies nas fases aquosa e orgânica foi realizada de duas formas distintas:

- a) **Considerando as espécies praticamente imiscíveis.** Ou seja, a fração molar de água na fase aquosa tende a um (1) enquanto que na fase orgânica tende a zero.

Neste caso, as equações de equilíbrio de fases dadas por:

$$\begin{aligned} x_1^a \gamma_1^a &= x_1^o \gamma_1^o \\ x_2^a \gamma_2^a &= x_2^o \gamma_2^o \end{aligned} \quad (4.3)$$

sujeitas às restrições:

$$\begin{aligned} x_1^a + x_2^a &= 1 \\ x_1^o + x_2^o &= 1 \end{aligned} \quad (4.4)$$

fica escrita como:

$$x_1^o = \frac{\gamma_2^\infty - 1}{\gamma_1^\infty \gamma_2^\infty - 1} \quad (4.5)$$

$$x_1^a = \frac{\gamma_1^\infty (\gamma_2^\infty - 1)}{\gamma_1^\infty \gamma_2^\infty - 1} \quad (4.6),$$

nas quais x é a fração molar do composto e γ é o coeficiente de atividade; os subscritos 1 e 2 correspondem respectivamente à água e ao componente orgânico; o sobrescrito ∞ indica diluição infinita enquanto os sobrescritos a e o indicam a fase aquosa e orgânica, respectivamente.

b) Resolvendo o sistema de equações formadas pelo conjunto das Equações 4.3 e 4.4.

Ambas as abordagens foram realizadas utilizando-se o modelo UNIFAC para calcular os coeficientes de atividade dos componentes. Este modelo foi escolhido por tratar-se de um modelo preditivo no qual os coeficientes de atividade são calculados através das contribuições dos “grupos” funcionais constituintes das moléculas. O programa utilizado para o cálculo encontra-se no Apêndice C. Foram encontrados os seguintes resultados:

Adordagem a)

Sistema n-octano-água

- Fração molar de n-octano na fase aquosa: $x_2^a = 0,000009$
- Fração molar de água na fase orgânica: $x_1^o = 0,00088$

Sistema n-heptano-água

- Fração molar de n-heptano na fase aquosa: $x_2^a = 0,00003$
- Fração molar de água na fase orgânica: $x_1^o = 0,00081$

Adordagem b)

Sistema n-octano-água

- Fração molar de n-octano na fase aquosa: $x_2^a = 0,00095$
- Fração molar de água na fase orgânica: $x_1^o = 0,00092$

Sistema n-heptano-água

- Fração molar de n-heptano na fase aquosa: $x_2^a = 0,00003$

- Fração molar de água na fase orgânica: $x_1^o = 0,00086$

Desta forma, os resultados obtidos em ambas as abordagens confirmam que as quantidades de água na fase orgânica e de n-heptano e n-octano na fase aquosa são muito pequenas. Assim, não foi possível a utilização da cromatografia a gás para a quantificação do contaminante no efluente, pois este se apresenta em duas fases e a presença do contaminante na fase aquosa é desprezível, não podendo ser detectada pelo cromatógrafo. Deste modo, optou-se por quantificar o contaminante nos experimentos de adsorção por determinação direta de volume em proveta após separação de fases por decantação.

4.3- Cinética da adsorção

Foram realizados experimentos em reator agitado em condições ambiente. Em béqueres de 600 mL foram colocadas quantidades fixas de água, 250 mL, 10 g de bagaço de cana, juntamente com quantidades variáveis de contaminante (gasolina) e, então, submetidos à agitação durante 5 min, 15 min, 30 min, 45 min, 60 min e 90 min. Para se chegar a estas condições experimentais, alguns experimentos preliminares foram realizados nos quais foram utilizados como contaminantes n-octano, n-heptano e gasolina, e os resultados encontram-se no Apêndice D. Os experimentos foram realizados com as proporções de contaminante/biomassa mostrados na Tabela 4.16.

Tabela 4.16 – Proporção de Gasolina/Biomassa utilizada no levantamento da cinética da adsorção

Volume de gasolina [mL]	Quantidade de biomassa [g]	Proporção gasolina/biomassa \mathcal{P} [mL/g]	Proporção de gasolina/água [mL/mL]	Concentração de gasolina no efluente [%]
37,5	10,00	3,75	0,15	13,04
50,0	10,00	5,00	0,20	16,67

Os resultados obtidos nos experimentos são expressos na forma de alguns parâmetros representativos da adsorção, tais como V_{ads} (quantidade de contaminante adsorvida, mL), P_{ads} (porcentagem adsorvida, %), q e q_{eq} (capacidades de adsorção no tempo t e no equilíbrio, respectivamente, mL/g) que são calculados pelas seguintes equações:

$$V_{ads} = V_{inicial} - V_{final} \quad (4.7)$$

$$P_{ads} = (V_{ads} / V_{inicial}) \times 100 \quad (4.8)$$

$$q = V_{ads} / m \quad (4.9),$$

sendo $V_{inicial}$ e V_{final} as quantidades inicial e final de contaminante [mL], respectivamente e m a massa [g] de adsorvente utilizada.

Deste modo, foram obtidos os valores dos parâmetros da adsorção em função do tempo para as proporções $\mathcal{P} = 3,75$ mL/g e $\mathcal{P} = 5$ mL/g que estão apresentados nas Tabelas 4.17 e 4.18, respectivamente.

Tabela 4.17 - Resultados cinéticos obtidos para $\mathcal{P} = 3,75$ mL/g

T [min]	V_{final} [mL]	V_{ads} [mL]	q [mL/g]	P_{ads} [%]
5	5,50 ± 0,71	32,00 ± 0,71	3,20 ± 0,07	85,33 ± 1,89
15	5,00 ± 0,00	32,50 ± 0,00	3,25 ± 0,00	86,67 ± 0,00
30	3,00 ± 0,00	34,50 ± 0,00	3,45 ± 0,00	92,00 ± 0,00
45	3,00 ± 0,00	34,50 ± 0,00	3,45 ± 0,00	92,00 ± 0,00
60	2,00 ± 0,00	35,50 ± 0,00	3,55 ± 0,00	94,67 ± 0,00
90	2,00 ± 0,00	35,50 ± 0,00	3,55 ± 0,00	94,67 ± 0,00

Tabela 4.18 - Resultados cinéticos obtidos para $\mathcal{P} = 5$ mL/g

T [min]	V_{final} [mL]	V_{ads} [mL]	q [mL/g]	P_{ads} [%]
5	8,00 ± 0,00	42,00 ± 0,00	4,20 ± 0,00	84,00 ± 0,00
15	8,50 ± 0,71	41,50 ± 0,00	4,15 ± 0,07	83,00 ± 1,41
30	9,50 ± 2,12	40,50 ± 2,12	4,05 ± 0,21	81,00 ± 4,24
45	10,00 ± 1,41	40,00 ± 1,41	4,00 ± 0,14	80,00 ± 2,83
60	6,67 ± 2,08	43,33 ± 2,08	4,33 ± 0,21	86,67 ± 4,16

A partir dos resultados obtidos para diversos tempos de contato, foram construídas as curvas que representam a cinética da adsorção de gasolina pelo bagaço de cana. Estas curvas estão apresentadas nas Figuras 4.7 e 4.8 a seguir. A Figura 4.7 mostra a influência do tempo de contato sobre a quantidade de gasolina restante na fase líquida. Na Figura 4.8 são apresentadas as curvas cinéticas na forma de quantidade de gasolina adsorvida pelo bagaço de cana [mL/g] em função do tempo (T).

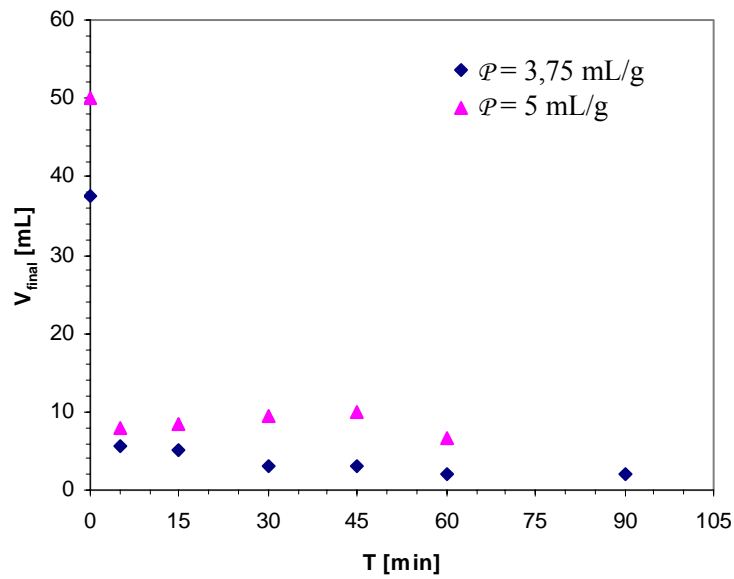


Figura 4.7 - Influência do tempo sobre a quantidade de gasolina adsorvida

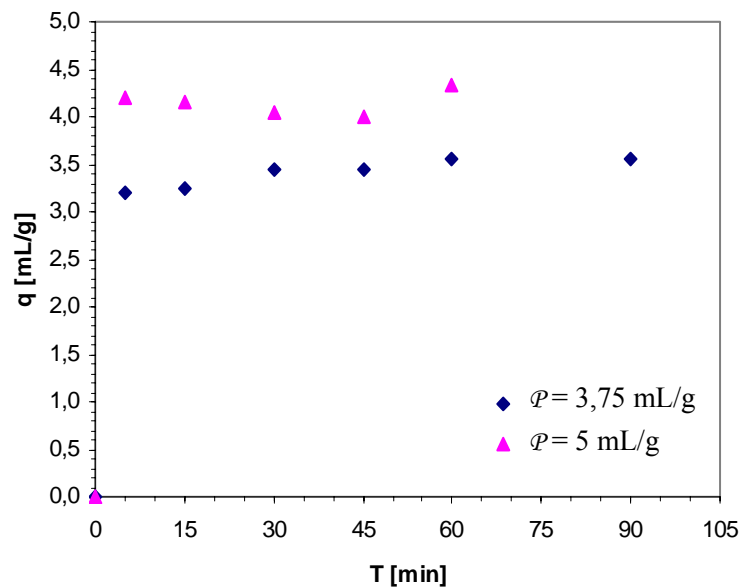


Figura 4.8 - Cinética da adsorção de gasolina em bagaço de cana, $\theta = 25 \pm 3^\circ\text{C}$

Observa-se que a cinética é levemente influenciada pela proporção inicial de gasolina/bagaço. Na proporção $P = 3,75 \text{ mL/g}$, apesar de o equilíbrio ser atingido no tempo de 60 min, as variações no volume final de gasolina observadas no decorrer do intervalo de 5 a 60 min são muito pequenas (da ordem de 3 mL) comparadas à redução inicial de 32 mL (85 % do volume inicial) ocorrida nos primeiros 5 min. Na proporção $P = 5 \text{ mL/g}$, considerando-se as variações das medidas (desvios padrões), pode-se considerar um volume final médio de 8,5 mL (ou seja, P_{ads} média de 83 %) em todo o intervalo de tempo, e que o equilíbrio foi alcançado dentro de 5 min.

Assim, pode-se concluir que a cinética da adsorção de gasolina em bagaço de cana é muito rápida, sendo a taxa inicial muito elevada em ambos os casos e o equilíbrio atingido rapidamente, nos primeiros de 5 min de adsorção.

Ajuste dos resultados pelos modelos de Lagergren e de Michaelis-Menten adaptado

A aplicabilidade dos modelos de Lagergren e de Michaelis-Menten adaptado para sistemas adsorptivos na predição da cinética da adsorção de gasolina em bagaço de cana foi analisada utilizando suas formas linearizadas representadas pelas Equações 4.10 e 4.11, respectivamente:

$$\log(q_{eq} - q) = \log(q_{eq}) + \frac{K}{2,303} t \quad (4.10)$$

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_{max}} + \frac{K}{q_{max}} \times \frac{1}{t} \quad (4.11)$$

As Tabelas 4.19 e 4.20 sintetizam os resultados obtidos nos experimentos cinéticos e mostram os valores das variáveis $1/q$, $\log(q_{eq}-q)$ e $1/t$, necessários para se realizar a regressão linear.

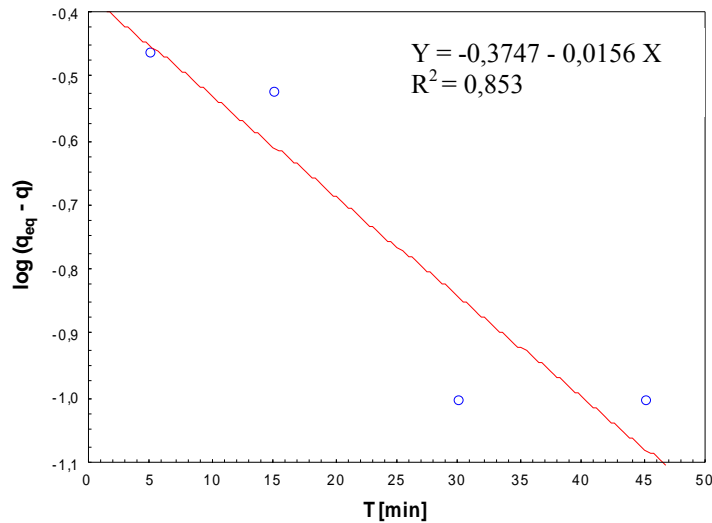
Tabela 4.19 - Valores das variáveis necessárias para o ajuste de Lagergren

	$P=3,75 \text{ mL/g}; q_{eq}= 3,55 \text{ mL/g}$		$P=5 \text{ mL/g}; q_{eq} = 4,33 \text{ mL/g}$	
<i>T [min]</i>	<i>q [mL/g]</i>	<i>log (q_{eq}-q)</i>	<i>q [mL/g]</i>	<i>log (q_{eq}-q)</i>
5	3,20	-0,46	4,20	-0,89
15	3,25	-0,52	4,15	-0,74
30	3,45	-1,00	4,05	-0,55
45	3,45	-1,00	4,00	-0,48
60	3,55	-	4,33	-
90	3,55	-	-	-

Tabela 4.20 - Valores das variáveis necessárias para o ajuste de Micheles-Menten

<i>T</i> [min]	<i>1/T</i> [min ⁻¹]	$\mathcal{P} = 3,75 \text{ mL/g}$		$\mathcal{P} = 5 \text{ mL/g}$	
		<i>q</i> [mL/g]	<i>1/q</i> [g/mL]	<i>q</i> [mL/g]	<i>1/q</i> [g/mL]
5	0,200	3,20	0,313	4,20	0,2381
15	0,067	3,25	0,308	4,15	0,241
30	0,033	3,45	0,290	4,05	0,2469
45	0,022	3,45	0,290	4,00	0,25
60	0,017	3,55	0,282	4,33	0,2309
90	0,011	3,55	0,282	-	-

As Figuras 4.9, 4.10, 4.11 e 4.12 apresentam os gráficos da regressão dos resultados experimentais e as relações lineares obtidas (nas quais os valores dos coeficientes em negrito são estatisticamente significativos ao nível de 95 % de confiança) através do programa ® STATISTICA, versão 5.1.

Figura 4.9 - Ajuste da cinética segundo Lagergren, para $\mathcal{P} = 3,75 \text{ mL/g}$

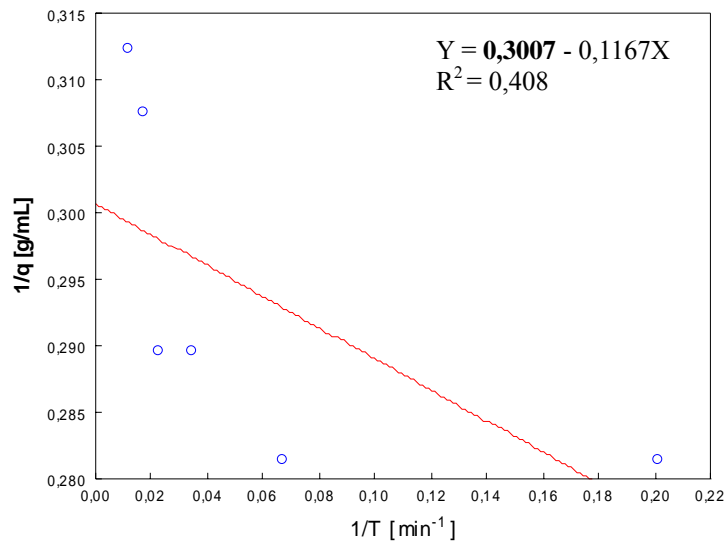


Figura 4.10 - Ajuste da cinética segundo Michaelis-Menten, para $\varphi = 3,75\text{mL/g}$

Observa-se que nenhum dos modelos é adequado para correlacionar a cinética da adsorção de gasolina em bagaço de cana na proporção inicial $\varphi = 3,75\text{mL/g}$. Observa-se que os valores de R^2 são baixos ou os coeficientes das relações lineares não são significativos ao nível de 95 % de confiança.

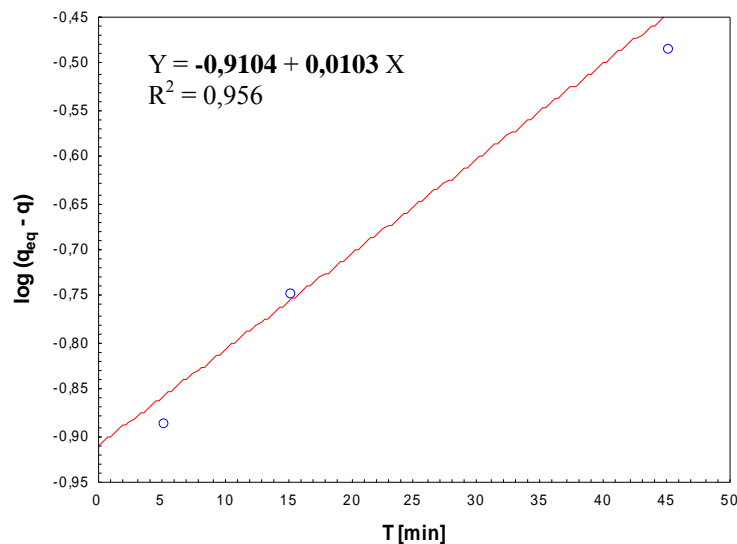


Figura 4.11 - Ajuste da cinética segundo Lagergren, para $\varphi = 5\text{mL/g}$

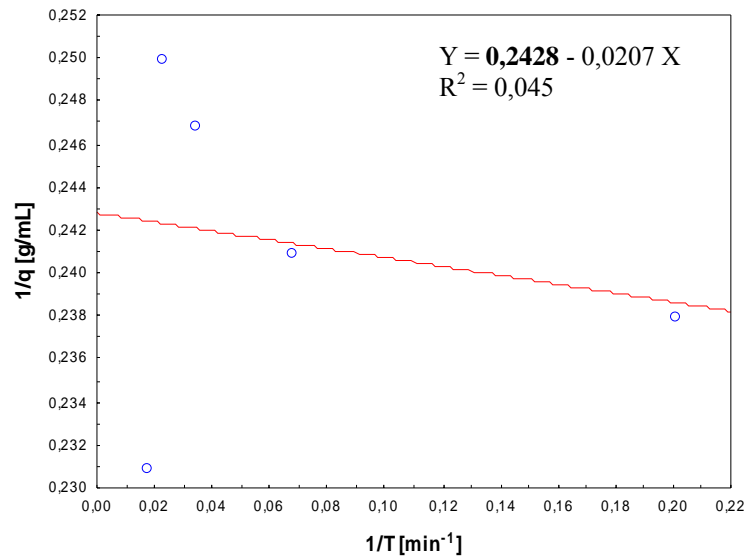


Figura 4.12 - Ajuste da cinética segundo Michaelis-Menten, para $P = 5\text{mL/g}$

Observa-se, pela gráfico (Figura 4.11), que o modelo de Lagergren foi o que melhor se ajustou aos resultados experimentais na proporção inicial $P = 5\text{mL/g}$: os coeficientes das relações lineares são significativos ao nível de 95 % de confiança e, pelo valor de R^2 , 95,5 % da variabilidade de $\log(q_{eq} - q)$ está sendo explicada pela relação linear. Porém, este valor de R^2 ainda é baixo e não é satisfatório para considerar o modelo adequado para a correlação dos resultados. Da mesma forma, o modelo de Michaelis-Menten não pode ser considerado adequado para o ajuste dos resultados da cinética da adsorção de gasolina em bagaço de cana.

4.4 - Isotermas de Adsorção

4.4.1 – Isoterma da adsorção de gasolina em bagaço de cana

Foram realizados experimentos em reator agitado em condições ambiente. Em béqueres de 600 mL foram colocadas quantidades fixas de água, 250 mL, 10 g de bagaço de cana, juntamente com quantidades variáveis de contaminante e, então, submetidos à agitação por 60 min (tempo de equilíbrio).

Para o levantamento da isoterma da adsorção de gasolina em bagaço de cana, foram realizados experimentos com as proporções de gasolina/bagaço mostrados na Tabela 4.21.

Tabela 4.21 - Proporções de gasolina/bagaço utilizadas no levantamento das isotermas

Proporção de gasolina/bagaço φ [mL/g]	Volume inicial de gasolina $V_{inicial}$ [mL]	Proporção inicial de gasolina/água [mL/mL]	Concentração inicial de gasolina no efluente [%]
1,50	15,0	0,06	5,66
2,00	20,0	0,08	7,41
2,50	25,0	0,10	9,09
3,30	33,0	0,13	11,66
3,75	37,5	0,15	13,04
5,00	50,0	0,20	16,67
6,00	60,0	0,24	19,35
7,50	75,0	0,30	23,08
9,00	90,0	0,36	26,47
10,00	100,0	0,40	28,57
15,00	150,0	0,60	37,50
20,00	200,0	0,80	44,44
25,00	250,0	1,00	50,00

A Tabela 4.22 mostra os resultados obtidos na determinação de volume de gasolina no filtrado após os experimentos de adsorção.

Tabela 4.22- Quantidade de gasolina presente no efluente após 60 min de adsorção

$V_{inicial}$ [mL]	Volume final de gasolina, V_{final} [mL]			Volume total de efluente ¹² V_{total} [mL]			Concentração final de gasolina no efluente C_{eq} [mL/mL]		
	Análise 01	Análise 02	Análise 03	Análise 01	Análise 02	Análise 03	Análise 01	Análise 02	Análise 03
15,0	0,0	0,2	-	221,0	224,0	-	0,000	0,001	-
20,0	1,0	0,0	0,5	230,0	228,0	225,0	0,004	0,000	0,002
25,0	2,0	2,0	0,3	232,0	232,0	222,3	0,009	0,009	0,001
33,0	2,0	1,7	-	232,0	232,0	-	0,009	0,007	-
37,5	4,0	2,0	2,0	232,0	233,0	232,0	0,017	0,009	0,009
50,0	5,0	6,0	-	235,0	243,0	-	0,021	0,025	-
60,0	11,0	9,0	-	243,0	238,0	-	0,045	0,038	-
75,0	25,0	20,0	-	265,0	260,0	-	0,094	0,077	-
90,0	30,0	32,5	-	270,0	275,0	-	0,111	0,118	-
100,0	35,0	37,5	-	280,0	280,0	-	0,125	0,134	-
150,0	62,5	57,0	-	320,0	312,0	-	0,195	0,183	-
200,0	92,5	95,0	-	357,5	362,5	-	0,259	0,262	-
250,0	134	127	-	419	405	-	0,320	0,314	-

Os parâmetros de adsorção foram calculados e os resultados estão apresentados na Tabela 4.23.

¹² Volume total do filtrado: fase orgânica + fase aquosa

Tabela 4.23 - Valores dos parâmetros da adsorção de gasolina em bagaço de cana

V_{inicial} [mL]	$V_{\text{final}} \text{ médio}$ [mL]	$C_{\text{eq}} \text{ média}$ [mL/mL]	V_{ads} [mL]	P_{ads} [%]	q_{eq} [mL/g]
15,0	0,1 ± 0,1	0,000 ± 0,001	14,9	99,33	1,49
20,0	0,5 ± 0,5	0,002 ± 0,002	19,5	97,50	1,95
25,0	1,4 ± 1,0	0,006 ± 0,004	23,6	94,27	2,36
33,0	1,9 ± 0,2	0,008 ± 0,001	31,2	94,39	3,12
37,5	2,7 ± 1,2	0,011 ± 0,005	34,8	92,89	3,48
50,0	5,5 ± 0,7	0,023 ± 0,002	44,5	89,00	4,45
60,0	10,0 ± 1,4	0,042 ± 0,005	50,0	83,33	5,00
75,0	22,5 ± 3,5	0,086 ± 0,012	52,5	70,00	5,25
90,0	31,3 ± 1,8	0,115 ± 0,005	58,8	65,28	5,88
100,0	36,3 ± 1,8	0,129 ± 0,006	63,8	63,75	6,38
150,0	59,8 ± 3,9	0,189 ± 0,009	90,3	60,17	9,03
200,0	93,75 ± 1,8	0,260 ± 0,002	106,25	53,13	10,63
250,0	130,5 ± 4,9	0,317 ± 0,004	119,5	47,80	11,95

Pode-se observar que, nos três primeiros testes, os desvios padrões - para a quantidade final de gasolina e para a concentração final - são da ordem de grandeza dos valores da média. Isto porque se utilizaram nestes testes as menores quantidades iniciais de gasolina e após a adsorção restaram quantidades muito pequenas (traços) da mesma, dificultando a leitura do volume da fase orgânica na proveta.

Percentagens de gasolina adsorvida superiores a 80 % foram obtidas nos sete primeiros testes, os quais se caracterizam pelas menores concentrações iniciais de gasolina no efluente, casos mais próximos dos efluentes industriais. Isto revela o caráter promissor do bagaço de cana na adsorção de derivados do petróleo para o tratamento de efluentes industriais.

Os resultados obtidos são mais facilmente visualizados na forma de gráficos. A Figura 4.13 mostra quantidade de gasolina adsorvida [mL] em função da quantidade inicial de gasolina presente em solução [mL].

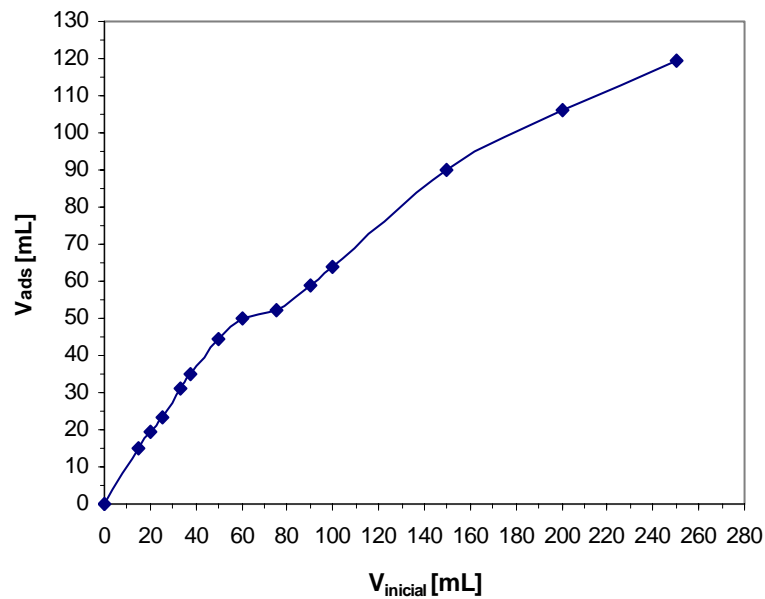


Figura 4.13 - Quantidade de gasolina adsorvida em função da Quantidade inicial de gasolina

Uma outra maneira de apresentar os resultados é apresentada na Figura 4.14, na qual a porcentagem de gasolina adsorvida é mostrada em função da proporção de gasolina/bagaço utilizada.

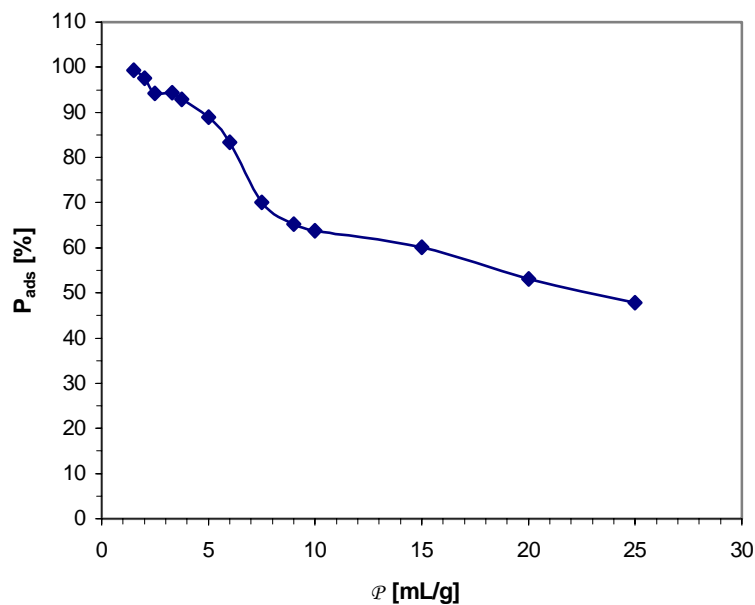


Figura 4.14 - Porcentagem de gasolina adsorvida em função da Proporção inicial de gasolina/bagaço

A Figura 4.15 apresenta a forma convencional de apresentação das isotermas de líquido, ou seja, a quantidade adsorvida por unidade de massa de adsorvente [mL/g] em função da concentração final (de equilíbrio) média de gasolina na solução [mL/mL].

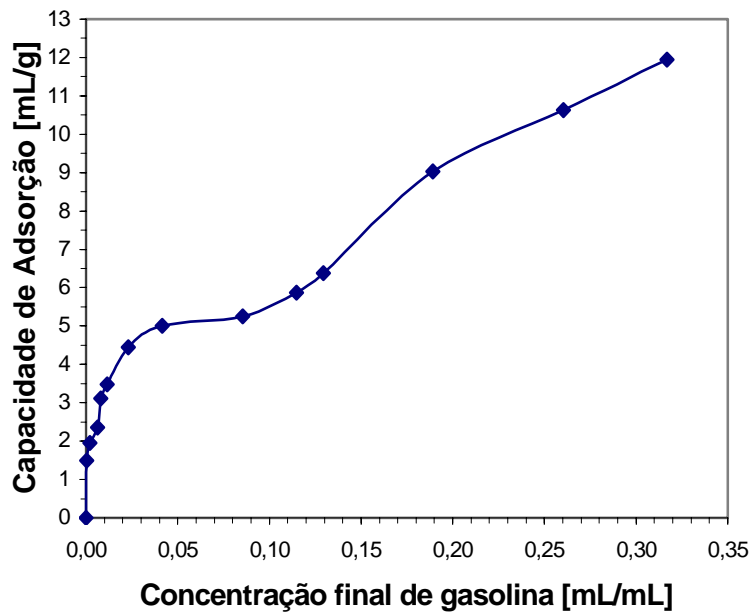


Figura 4.15 Isoterma da adsorção de gasolina em bagaço de cana, à temperatura $\theta = 25 \pm 3 \text{ }^{\circ}\text{C}$

A isoterma obtida é um exemplo de conduta comum de adsorção física com forças de interação adsorvente-adsorvato fortes, observada em sólidos com ampla distribuição de tamanho de poro. De acordo com a classificação de GILES e colaboradores esta isoterma é do tipo L-4, que representa adsorção em multicamadas. Os sete primeiros pontos são característicos de isotermas côncavas ao eixo da concentração, como a isoterma de Langmuir, que são favoráveis: grandes quantidades podem ser adsorvidas em baixas concentrações de soluto, o que foi observado pelas altas percentagens de gasolina adsorvida nesta região. O ponto de inflexão na isoterma, como sugerido por GILES e colaboradores (1960), corresponde à conclusão da monocamada. A partir deste ponto, a adsorção prossegue-se em multicamadas, porém em menor intensidade devido às menores forças de interação adsorvente-adsorvato o que é mostrado pela menor inclinação da curva e pelas menores percentagens de gasolina adsorvida nesta região formada pelos cinco últimos pontos.

4.4.2 – Isoterma da adsorção de n-heptano em bagaço de cana

Para o levantamento da isoterma da adsorção de n-heptano em bagaço de cana foram realizados experimentos com as proporções de n-heptano/bagaço mostrados na Tabela 4.24.

Tabela 4.24 - Proporções de n-heptano/bagaço utilizadas no levantamento das isotermas

Proporção n-heptano/bagaço \mathcal{P} [mL/g]	Volume inicial de n-heptano $V_{inicial}$ [mL]	Proporção de n-heptano/água [mL/mL]	Concentração de n-heptano no efluente [%]
1,50	15,0	0,06	5,66
2,50	25,0	0,10	9,09
3,75	37,5	0,15	13,04
5,00	50,0	0,20	16,67
6,00	60,0	0,24	19,35
7,50	75,0	0,30	23,08

A Tabela 4.25 apresenta os resultados obtidos na determinação de volume de n-heptano no filtrado após os experimentos de adsorção.

Tabela 4.25 - Quantidade de n-heptano presente no efluente após 60 min de adsorção

$V_{inicial}$ [mL]	V_{final} [mL]			V_{total} [mL] ¹³			C_{eq} [mL/mL]		
	Análise 01	Análise 02	Análise 03	Análise 01	Análise 02	Análise 03	Análise 01	Análise 02	Análise 03
15,0	2,0	1,5	1,0	210,0	207,5	217,0	0,010	0,007	0,005
25,0	0,5	2,0	-	217,0	224,0	-	0,002	0,009	-
37,5	12,0	13,0	-	232,0	236,0	-	0,052	0,055	-
50,0	18,0	15,0	-	235,0	231,0	-	0,077	0,065	-
60,0	30,0	32,5	-	255,0	257,5	-	0,118	0,126	-
75,0	54,0	52,0	50,0	266,0	270,0	275,0	0,203	0,193	0,182

A partir destes resultados, foram calculados os parâmetros da adsorção de n-heptano em bagaço de cana e os valores estão apresentados na Tabela 4.26.

Tabela 4.26 - Valores dos parâmetros da adsorção de n-heptano em bagaço de cana

$V_{inicial}$ [mL]	V_{final} médio [mL]	C_{eq} média [mL/mL]	V_{ads} [mL]	P_{ads} [%]	q_{eq} [mL/g]
15,0	1,5 ± 0,5	0,007 ± 0,002	13,5	90,00	1,35
25,0	1,3 ± 1,1	0,006 ± 0,005	23,8	95,00	2,38
37,5	12,5 ± 0,7	0,053 ± 0,002	25,0	66,67	2,50
50,0	16,5 ± 2,1	0,071 ± 0,008	33,5	67,00	3,35
60,0	31,3 ± 1,8	0,122 ± 0,006	28,8	47,92	2,88
75,0	52,0 ± 2,0	0,192 ± 0,007	23,0	30,67	2,30

¹³ Volume total de filtrado: fase aquosa + fase orgânica.

Novamente se pode observar que, nos dois primeiros testes, os desvios padrões - para a quantidade final de n-heptano e para a concentração final - são da ordem de grandeza dos valores da média. Nestes testes, foram utilizadas as menores quantidades iniciais de n-heptano e após a adsorção restaram quantidades muito pequenas da mesma, dificultando a leitura do volume da fase orgânica na proveta. Estes pontos, com as menores concentrações iniciais de contaminante, são mais comuns em efluentes industriais. E é nesta região que se observam as maiores percentagens de n-heptano adsorvido, superiores a 90 %, o que é importante visto que reflete a natureza promissora do bagaço de cana na adsorção de contaminantes orgânicos para o tratamento de efluentes industriais.

As Figuras 4.16, 4.17 e 4.18 apresentam os resultados obtidos na forma gráfica. A quantidade de n-heptano adsorvido [mL] em função da quantidade inicial de n-heptano na solução [mL] é apresentada na Figura 4.16.

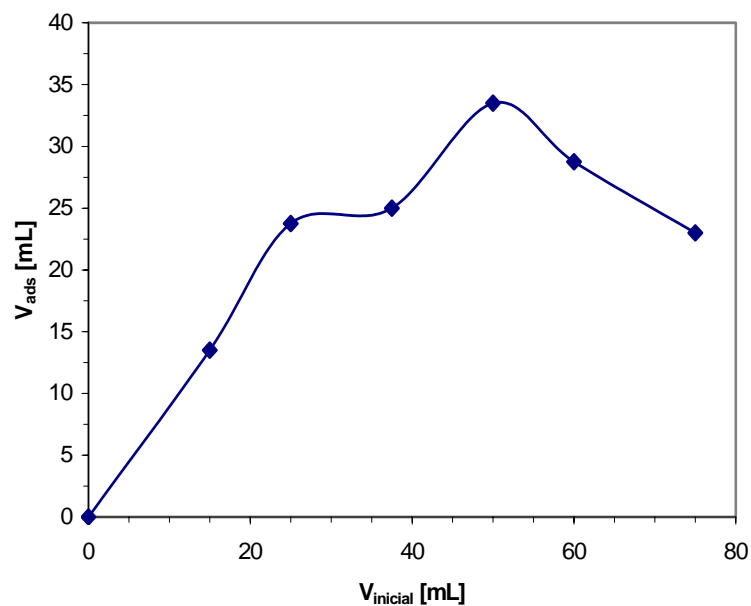


Figura 4.16 - Quantidade adsorvida em função da Quantidade inicial de n-heptano

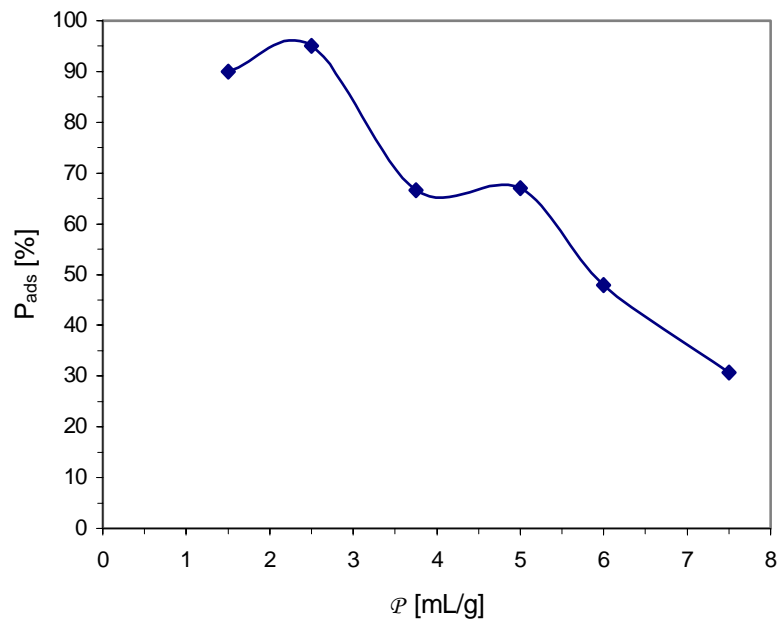


Figura 4.17 - Porcentagem de n-heptano adsorvido em função da Proporção inicial de n-heptano/bagaço

A Figura 4.18 corresponde à forma tradicional de representação de isotermas de adsorção de líquidos: Quantidade adsorvida por unidade de massa de adsorvente [mL/g] em função da concentração do soluto em equilíbrio na solução [mL/mL].

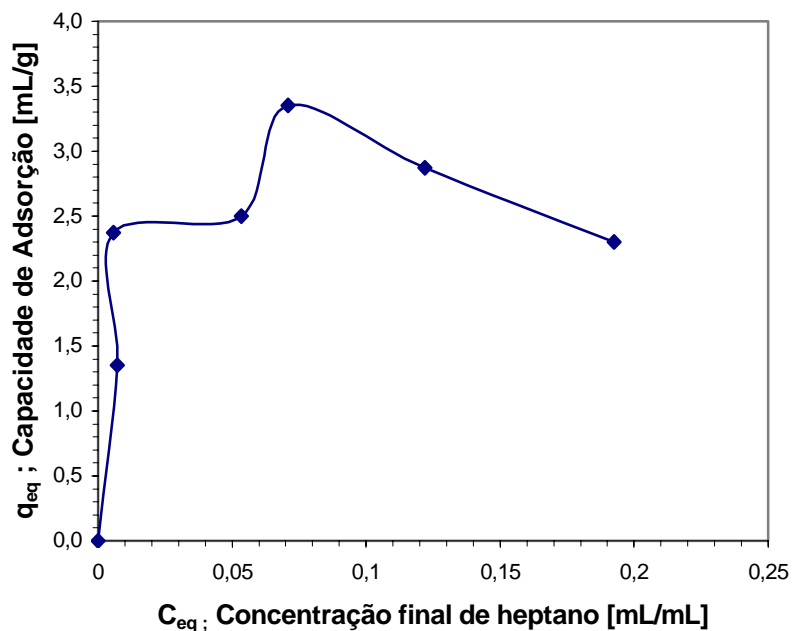


Figura 4.18 - Isoterma da adsorção de n-heptano em bagaço de cana, $\theta = 25 \pm 3$ °C.

A forma geral da isoterma obtida não é muito comum, no entanto é um tipo já observado e representado na classificação de GILES e colaboradores (vide Figura 2.8). De acordo com esta classificação, a isoterma é do subtipo mx. Os dois primeiros pontos são

característicos de isotermas côncavas ao eixo da concentração que são do tipo favoráveis, o que foi observado pelas altas percentagens de n-heptano adsorvido nesta região. O ponto de inflexão na isoterma corresponde à conclusão da monocamada. A partir daí a adsorção prossegue em multicamadas e, ao final, há um decaimento da quantidade adsorvida. Uma hipótese para este decaimento pode ser a possibilidade de formação de “clusters” dentro de micelas, o que impede a adsorção destes “clusters” de grande tamanho em grande parte dos poros do adsorvente.

4.5 - Correlação dos resultados experimentais

Na correlação dos resultados, foram utilizados seis (6) diferentes modelos de isotermas de adsorção. São eles:

- Isoterma de Langmuir;
- Isoterma de Freundlich;
- Isoterma de Langmuir-Freundlich;
- Isoterma de Jovanovic-Freundlich;
- Isoterma de Langmuir com Dois Sítios (DSL);
- Isoterma de Múltiplos espaços (MSAM).

Na Tabela 4.27, encontra-se a síntese dos resultados obtidos, de forma a possibilitar a comparação dos desempenhos dos modelos. Já nas seções 4.5.1 a 4.5.6, estes resultados são apresentados de forma mais detalhada, por meio de tabelas e de gráficos, de modo a proporcionar uma discussão mais particularizada para cada um das isotermas testadas.

Tabela 4.27 – Síntese dos desempenhos dos modelos de isotermas testados para adsorção de gasolina e n-heptano, em solução aquosa, em bagaço de cana.

Solutos → Modelos ↓	Gasolina		n-heptano	
	Coefficiente de correlação, R	DMR [%]	Coefficiente de correlação, R	DMR [%]
Langmuir	0,85358	25,34950	0,58995	19,05991
Freundlich	0,96176	12,55838	0,51071	20,25464
Langmuir-Freundlich	0,96170	13,33972	0,55760	18,28521
Jovanovic-Freundlich	0,96091	12,71395	0,39944	20,57354
DSL	0,98954	10,59748	0,60092	18,52671
MSAM	0,98955	10,59561	0,60084	18,52552

Na correlação dos dados da adsorção de gasolina em bagaço de cana, pode-se observar, pelos valores dos coeficientes de correlação e dos desvios médios relativos, que o modelo de Langmuir foi o que apresentou o pior desempenho na correlação dos dados. Já os modelos de Freundlich, Langmuir-Freundlich e Jovanovic-Freundlich apresentaram desempenhos equivalentes na correlação dos resultados experimentais e bem superiores ao modelo individual de Langmuir. Dentre estes três modelos, observando-se os desvios (DMR), a associação do modelo de Langmuir ao de Freundlich provocou um leve queda no desempenho deste modelo (Langmuir-Freundlich) em relação aos demais. Já os modelos DSL e MSAM apresentaram entre si desempenhos equivalentes e foram os que melhor correlacionaram os dados experimentais da adsorção de gasolina em bagaço de cana.

Já na correlação dos dados da adsorção de n-heptano em bagaço de cana, nenhum dos modelos testados apresentou desempenho satisfatório na descrição dos resultados experimentais.

Nas seções a seguir, está detalhado cada um dos modelos pesquisados.

4.5.1 - Isoterma de Langmuir

$$q_{eq} = \frac{q_{max} KC_{eq}}{1 + KC_{eq}} \quad (4.12)$$

Tabela 4.28 -Parâmetros estimados para a isoterma de Langmuir

Sistema	Parâmetros		Coeficiente de Correlação R	DMR [%]
	q_{max} [mL/g]	K [mL /mL]		
Água/gasolina	8,360439	60,7344	0,85358	25,34950
Água/n-heptano	2,777149	266,4997	0,58995	19,05991

A Figura 4.19 apresenta os resultados da correlação dos dados experimentais da isoterma de adsorção de gasolina em água, utilizando o bagaço de cana. Observa-se que, a baixas concentrações de gasolina em solução, a isoterma de Langmuir descreve bem os resultados experimentais (até o começo da formação da monocamada), porém, para concentrações maiores que 0,04 mL de gasolina/mL de solução, os desvios observados entre os valores experimentais e calculados pelo modelo crescem muito. Isto já era esperado, uma vez que, por hipótese, o modelo de isoterma de Langmuir limita a quantidade adsorvida à formação de uma monocamada e não se aplica bem a sistemas nos quais o adsorvente apresenta ampla distribuição de tamanho de poros.

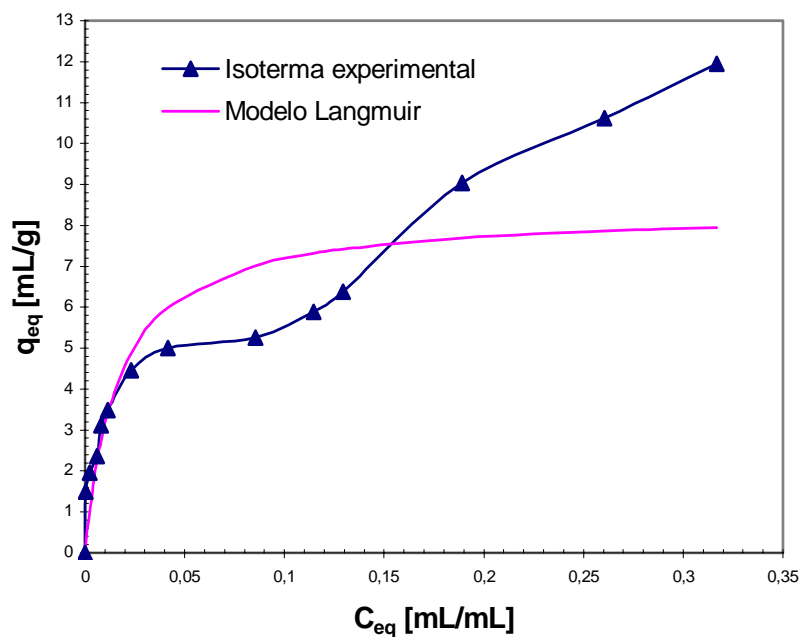


Figura. 4.19 - Isotermas de adsorção de gasolina em bagaço de cana. Valores experimentais e resultados da correlação pela isoterma de Langmuir.

A Figura 4.20 apresenta os resultados obtidos na correlação dos dados experimentais para a isoterma de adsorção de n-heptano em bagaço de cana. A mesma discussão realizada para o sistema gasolina-água se aplica ao sistema n-heptano-água. A isoterma de Langmuir se ajusta bem aos dados apenas na região de baixa concentração de soluto.

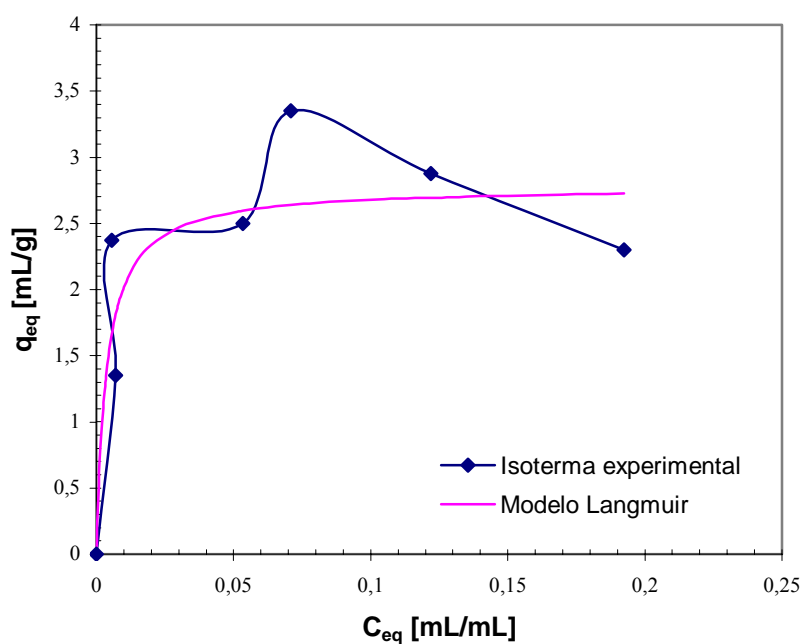


Figura 4.20 - Isotermas de adsorção de n-heptano em bagaço de cana. Valores experimentais e resultados da correlação pela isoterma de Langmuir.

4.5.2 - Isoterma de Freundlich

$$q_{eq} = K' C_{eq}^c \quad (4.13)$$

Tabela 4.28 - Parâmetros estimados para a isoterma de Freundlich

Sistema	Parâmetros		Coeficiente de correlação R	DMR [%]
	K' [-]	c [-]		
Água/gasolina	14,94498	0,343057	0,96176	12,55838
Água/n-heptano	3,46626	0,124964	0,51071	20,25464

Observa-se pela Figura 4.21, que a isoterma de Freundlich apresenta um melhor desempenho na descrição da adsorção de gasolina em bagaço quando comparada à isoterma de Langmuir. Isto pode ser atribuído à consideração, assumida pelo modelo, da heterogeneidade do sólido, o qual é constituído de sítios com diferentes energias adsortivas. Porém, o modelo só se ajusta bem aos dados na região de baixa concentração de gasolina.

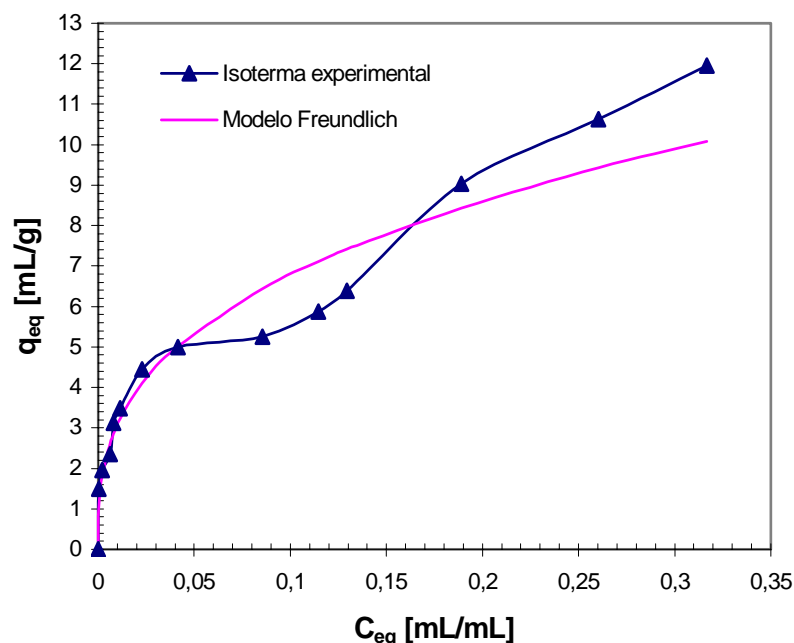


Figura. 4.21 - Isotermas de adsorção de gasolina em bagaço de cana. Valores experimentais e resultados da correlação pela isoterma de Freundlich.

A Figura 4.22 apresenta os resultados obtidos na correlação dos dados experimentais de adsorção de n-heptano, presente em solução aquosa, em bagaço de cana, utilizando a isoterma de Freundlich. Assim como ocorrido com a isoterma de Langmuir, os resultados para o sistema n-heptano-água são inferiores aos obtidos para o sistema água-gasolina

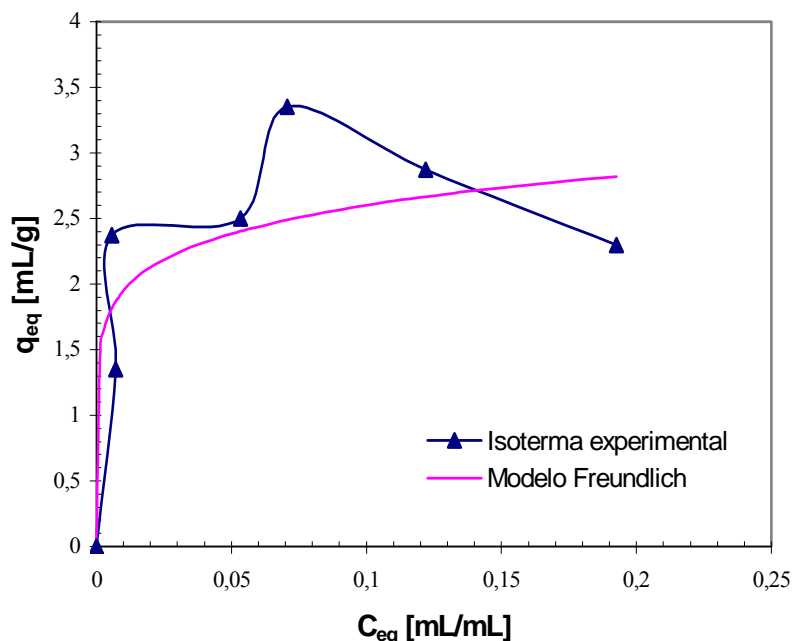


Figura 4.22- Isotermas de adsorção de n-heptano em bagaço de cana. Valores experimentais e resultados da correlação pela isoterma de Freundlich.

4.5.3 - Isoterma de Langmuir–Freundlich

$$q_{eq} = \frac{q_{max} (KC_{eq})^c}{1 + (KC_{eq})^c} \quad (4.14)$$

Tabela 4.30 - Parâmetros estimados para a isoterma de Langmuir-Freundlich

Sistema	Parâmetros			Coeficiente de correlação R	DMR [%]
	q_{max} [mL/g]	K [mL /mL]	c [-]		
Água/gasolina	117,6828	0,002458	0,343313	0,96170	13,33972
Água/n-heptano	49,8429	0,000065	0,238348	0,55760	18,28521

As Figuras 4.23 e 4.24 apresentam os resultados obtidos na correlação dos dados experimentais da isoterma de adsorção de gasolina e de n-heptano, respectivamente, em bagaço de cana utilizando-se a isoterma de Langmuir-Freundlich. O modelo de isoterma de Langmuir-Freundlich é superior ao modelo individual de Langmuir, mas equivalente ao desempenho apresentado pelo modelo individual de Freundlich. Esta equivalência no desempenho revelou que o acréscimo de um parâmetro não apresentou influência na performance do modelo na correlação dos dados experimentais da adsorção de gasolina e de n-heptano.

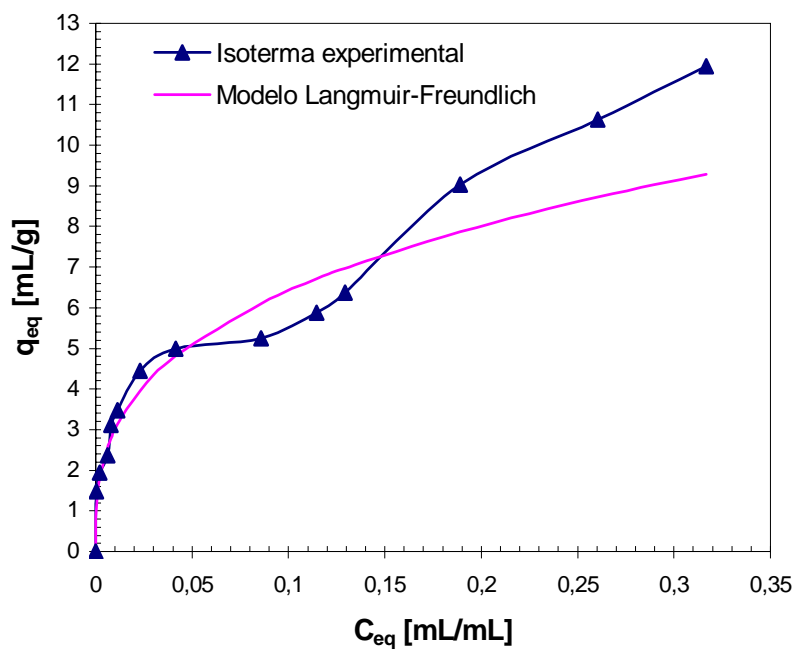


Figura. 4.23 - Isotermas de adsorção de gasolina em bagaço de cana. Valores experimentais e resultados da correlação pela isoterma de Langmuir-Freundlich.

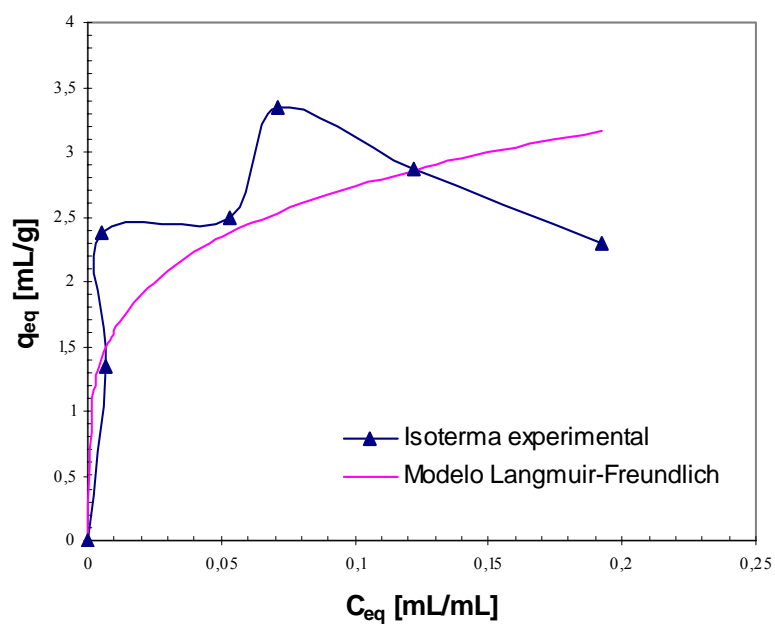


Figura 4.24 - Isotermas de adsorção de n-heptano em bagaço de cana. Valores experimentais e resultados da correlação pela isoterma de Langmuir-Freundlich.

4.5.4 - Isoterma de Jovanovic-Freundlich

$$q_{eq} = q_{max} (1 - \exp(-(KC_{eq})^c)) \quad (4.15)$$

Tabela 4.31 - Parâmetros estimados para a isoterma de Jovanovic-Freundlich

Sistema	Parâmetros			Coeficiente de correlação R	DMR [%]
	q_{max} [mL/g]	K [mL /mL]	c [-]		
Água/gasolina	163,0310	0,001169	0,348729	0,96091	12,71395
Água/n-heptano	14,1267	0,000295	0,155909	0,39944	20,57354

As Figuras 4.25 e 4.26 apresentam os resultados obtidos na correlação dos dados experimentais da isoterma de adsorção de gasolina e de n-heptano, respectivamente, em bagaço de cana utilizando a isoterma de Jovanovic-Freundlich. O modelo da isoterma de Jovanovic-Freundlich tem desempenho equivalente aos modelos de Langmuir-Freundlich e de Freundlich. Este desempenho ainda é considerado insatisfatório para toda a faixa de concentração pesquisada, em especial para a isoterma de adsorção de n-heptano.

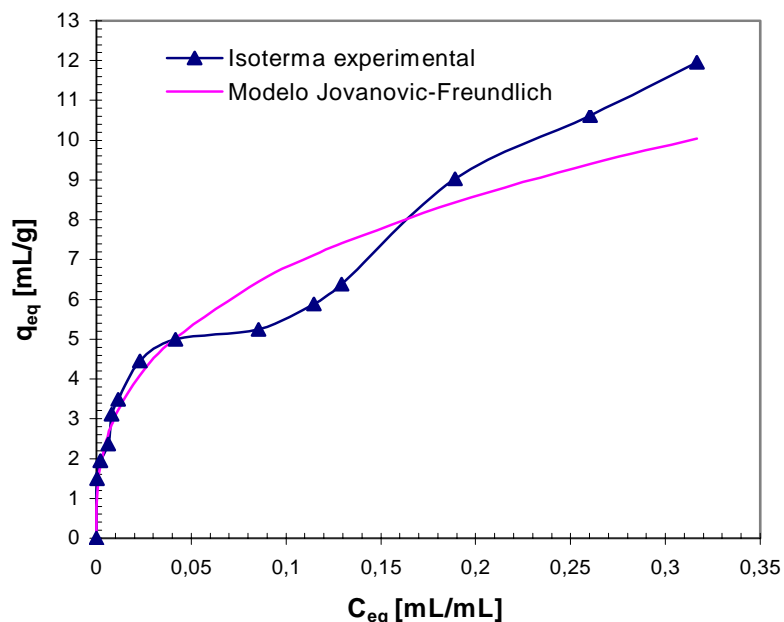


Figura. 4.25 - Isotermas de adsorção de gasolina em bagaço de cana. Valores experimentais e resultados da correlação pela isoterma de Jovanovic-Freundlich.

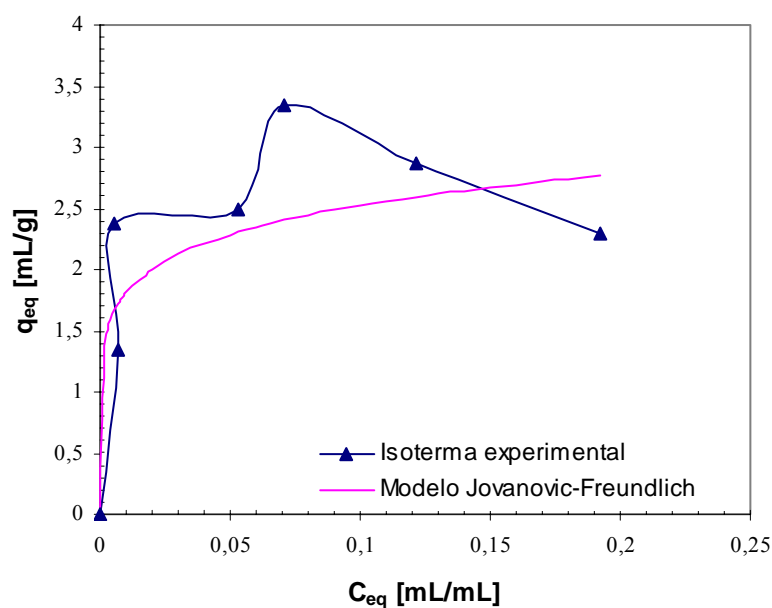


Figura. 4.26 - Isotermas de adsorção de n-heptano em bagaço de cana. Valores experimentais e resultados da correlação pela isoterma de Jovanovic-Freundlich.

4.5.6 – Isoterma de Langmuir com Dois Sítios (DSL)

$$q_{eq} = q_{1max} \frac{K_1 C_{eq}}{1 + K_1 C_{eq}} + q_{2max} \frac{K_2 C_{eq}}{1 + K_2 C_{eq}} \quad (4.16)$$

Tabela 4.32 - Parâmetros da isoterma de Langmuir com Dois Sítios (DSL)

Sistema	Parâmetros				Coeficiente de correlação R	DMR [%]
	q_{1max} [mL/g]	K_1 [mL/mL]	q_{2max} [mL/g]	K_2 [mL/mL]		
Água/gasolina	3,062703	1381,226	333,8572	0,08747	0,98954	10,59748
Água/n-heptano	1,191850	4222807	1,6682	81,65373	0,60092	18,52671

As Figuras 4.27 e 4.28 apresentam os resultados obtidos na correlação dos dados experimentais da isoterma de adsorção de gasolina e de n-heptano, respectivamente, em bagaço de cana utilizando a isoterma de Langmuir com Dois Sítios (DSL).

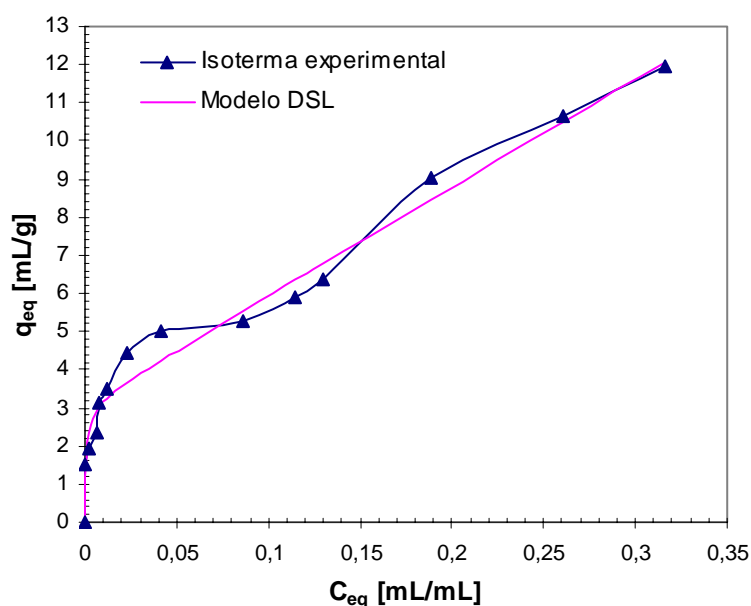


Figura. 4.27 - Isotermas de adsorção de gasolina em bagaço de cana. Valores experimentais e resultados da correlação pela isoterma DSL.

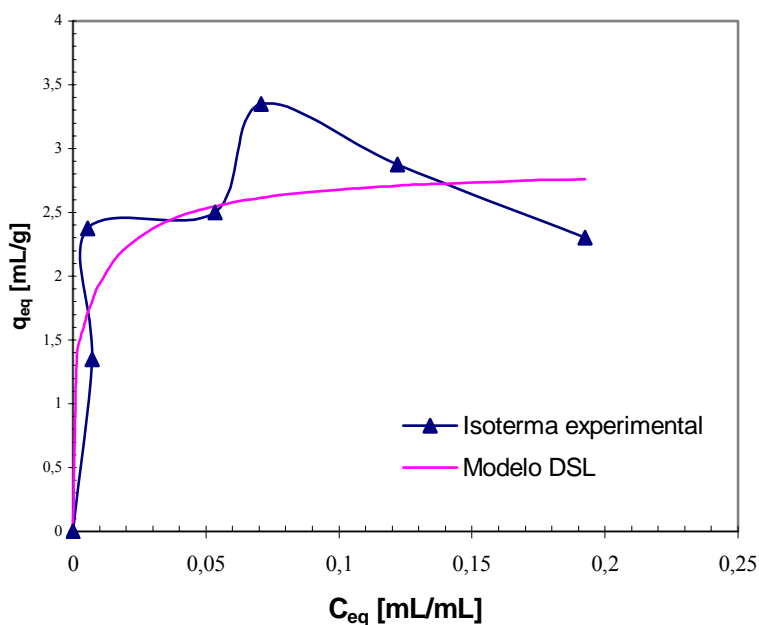


Figura. 4.28 - Isotermas de adsorção de n-heptano em bagaço de cana. Valores experimentais e resultados da correlação pela isoterma DSL.

O modelo de Langmuir com dois Sítios (DSL), que considera o adsorvente constituído por dois tipos independentes de sítios, apresenta um desempenho muito superior ao modelo de Langmuir original, que considera a existência de apenas um tipo de sítio. O desempenho do modelo também foi melhor em relação aos modelos de Freundlich (dois parâmetros), de

Langmuir-Freundlich e de Jovanovic-Freundlich (os quais possuem três parâmetros). Esta melhoria também se deve, além da consideração de dois tipos de sítios, ao maior número de parâmetros do modelo, quatro. O modelo apresentou boa concordância com os resultados experimentais da adsorção de gasolina em bagaço de cana, mas foi incapaz de descrever isotermas do subtipo mx, obtida para a adsorção de n-heptano em bagaço de cana à temperatura ambiente.

4.5.5 - Isoterma de Múltiplos Espaços (MSAM)

$$q_{eq} = q_{max} \frac{K_1 C_{eq}}{1 + K_1 C_{eq}} \left(\frac{q_{1max}}{q_{max}} + \left(1 - \frac{q_{1max}}{q_{max}}\right) \frac{K_2 C_{eq}}{1 + K_2 C_{eq}} \right) \quad (4.17)$$

Tabela 4.33 - Parâmetros da isoterma de Múltiplos Espaços (MSAM)

Sistema	Parâmetros				Coeficiente de correlação R	DMR [%]
	q_{max} [mL/g]	K_1 [mL/mL]	q_{1max} [mL/g]	K_2 [mL /mL]		
Água/gasolina	400,5249	1375,053	3,087832	0,07318	0,98955	10,59561
Água/n-heptano	2,8602	420000	1,193303	81,52060	0,60084	18,52552

A Figura 4.29 apresenta os resultados obtidos na correlação dos dados experimentais da isoterma de adsorção de gasolina em bagaço de cana utilizando a isoterma de Múltiplos Espaços.

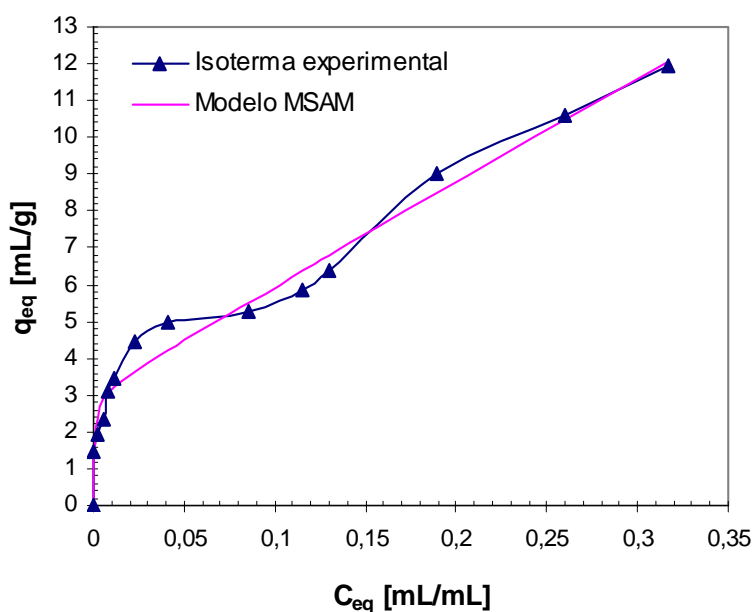


Figura. 4.29 - Isotermas de adsorção de gasolina em bagaço de cana. Valores experimentais e resultados da correlação pela isoterma MSAM.

O modelo de adsorção em múltiplos espaços (MSAM), que considera o adsorvente constituído por duas regiões com capacidades adsorptivas distintas, porém a segunda região, longe da superfície dependente da primeira região, na superfície do sólido, apresenta um desempenho equivalente ao modelo DSL, indicando que a dependência das diferentes regiões adsorptivas do sólido não é uma variável importante. No entanto, como discutido para o modelo DSL, mesmo com quatro parâmetros a se ajustar, o modelo MSAM é incapaz de descrever isotermas do subtipo mx, obtida para a adsorção de n-heptano em bagaço de cana à temperatura ambiente (Figura 4.30).

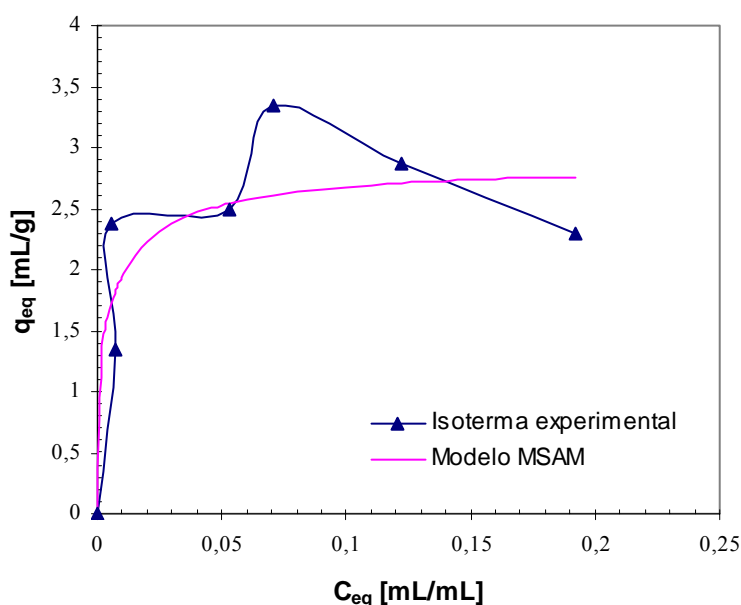


Figura. 4.30 - Isotermas de adsorção de n-heptano em bagaço de cana. Valores experimentais e resultados da correlação pela isoterma de Múltiplos Espaços.

Dada a incapacidade de descrição de isotermas do subtipo mx pelos modelos DSL e MSAM, e dado que os dois modelos utilizam a isoterma de Langmuir para descrever a adsorção nas diferentes regiões do sólido, pode-se inferir que uma das regiões, em especial a região mais afastada da superfície (adsorção em multicamada) não segue o modelo de Langmuir.

4.6 - Efeito das variáveis iniciais na capacidade de adsorção do bagaço de cana

Através de um planejamento fatorial 3^2 , verificou-se a influência das variáveis: quantidade inicial de biomassa e quantidade inicial do contaminante sobre a capacidade de

adsorção do bagaço de cana. A Tabela 4.34 mostra os valores reais dos níveis das variáveis de entrada que foram utilizados para a realização dos experimentos, sendo mantido fixo o volume de água (250 mL) e 30 min de agitação. As Tabelas 4.35 e 4.36 apresentam os resultados obtidos nos experimentos do planejamento.

Tabela 4.34 - Valores reais e níveis dos fatores estudados para o planejamento fatorial 3^2

Variáveis	Nível		
	(-)	(0)	(+)
X ₁ : Massa de bagaço de cana [g]	5,0	10,0	15,0
X ₂ : Volume inicial de gasolina [mL]	25,0	37,5	50,0

Tabela 4.35 - Quantidade de gasolina presente no efluente após 30 min de adsorção

Variáveis codificadas		V _{final} [mL]		V _{total} [mL]		C _{eq} [mL/mL]	
X ₁	X ₂	Análise 01	Análise 02	Análise 01	Análise 02	Análise 01	Análise 02
-1	-1	1,0	1,0	243,0	244,0	0,004	0,004
0	-1	0,0	0,5	226,0	226,5	0,000	0,002
1	-1	0,5	0,5	216,5	216,0	0,002	0,002
-1	0	7,0	5,0	251,0	251,0	0,028	0,020
0	0	3,0	3,0	232,0	236,0	0,013	0,013
1	0	6,0	7,0	212,0	217,0	0,028	0,032
-1	1	19,0	16,0	265,0	262,0	0,072	0,061
0	1	8,0	11,0	242,0	245,0	0,033	0,045
1	1	10,0	8,0	220,0	245,0	0,045	0,033

Tabela 4.36 - Resultados dos experimentos do planejamento fatorial

Variáveis codificadas		V _{final} médio [mL]	C _{eq} média [mL/mL]	V _{ads} [mL]	P _{ads} [%]	q _{eq} [mL/g]
X ₁	X ₂					
-1	-1	1,0 ± 0,0	0,004 ± 0,000	24,0	96,00	2,40
0	-1	0,3 ± 0,4	0,001 ± 0,002	24,8	99,00	2,48
1	-1	0,5 ± 0,0	0,002 ± 0,000	24,5	98,00	2,45
-1	0	6,0 ± 1,4	0,024 ± 0,006	31,5	84,00	3,15
0	0	3,0 ± 0,0	0,013 ± 0,000	34,5	92,00	3,45
1	0	6,5 ± 0,7	0,030 ± 0,003	31,0	82,67	3,10
-1	1	17,5 ± 2,1	0,066 ± 0,008	32,5	65,00	3,25
0	1	9,5 ± 2,1	0,039 ± 0,008	40,5	81,00	4,05
1	1	9,0 ± 1,4	0,039 ± 0,009	41,0	82,00	4,10

Tomando q_{eq} como variável resposta (Y) do planejamento, numa análise estatística, a variável X_2 (volume inicial de gasolina) foi a variável que apresentou maior influência na resposta ao nível de 95 % de confiança. Isto pode ser visualizado através do gráfico de Pareto mostrado a seguir na Figura 4.31.

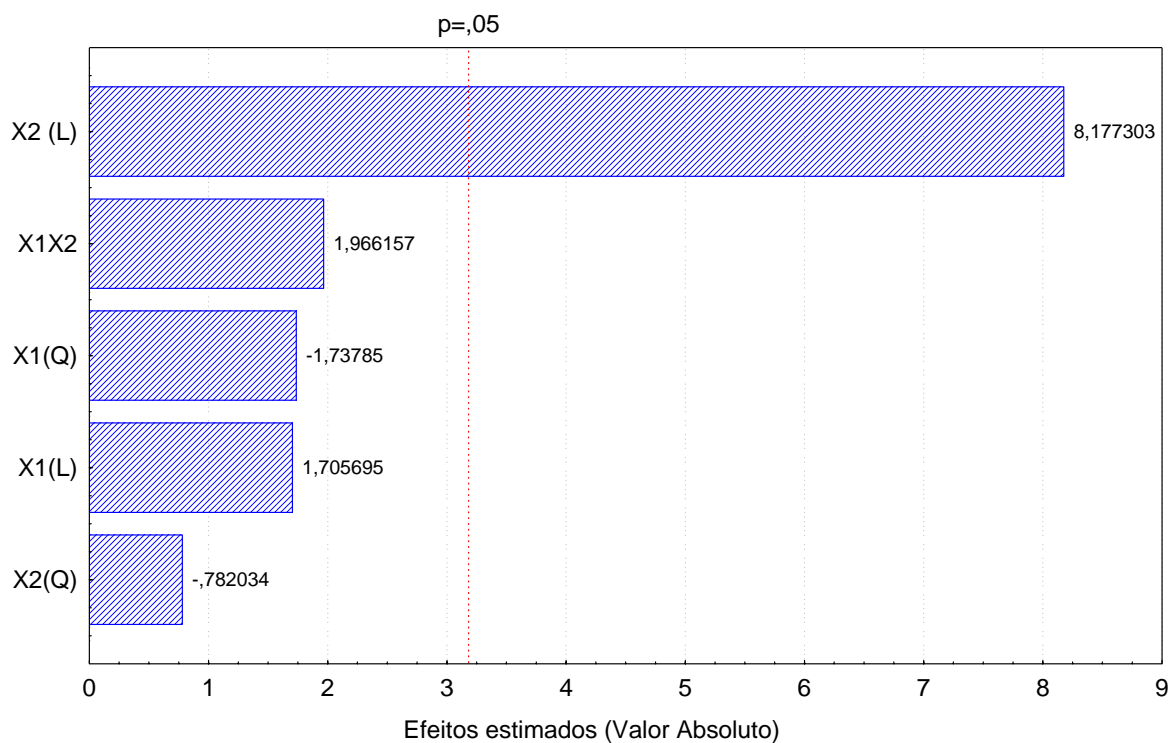


Figura 4.31 - Gráfico de Pareto

Deste modo, o modelo matemático codificado completo obtido está representado na Equação 4.18:

$$Y = \mathbf{3,4000} + 0,1416 X_1 + \mathbf{0,6792} X_2 - 0,2500X_1^2 - 0,1125 X_2^2 + 0,2000 X_1X_2 \quad (4.18),$$

na qual os valores em negrito são os valores estatisticamente significativos ao nível de 95 % de confiança. Obteve-se para o coeficiente de correlação ao quadrado o valor: $R^2 = 0,9626$; ou seja, 96,26 % da variabilidade de Y é explicada pelo modelo. A Figura 4.32 mostra os resíduos obtidos, que se encontram aleatoriamente distribuídos.

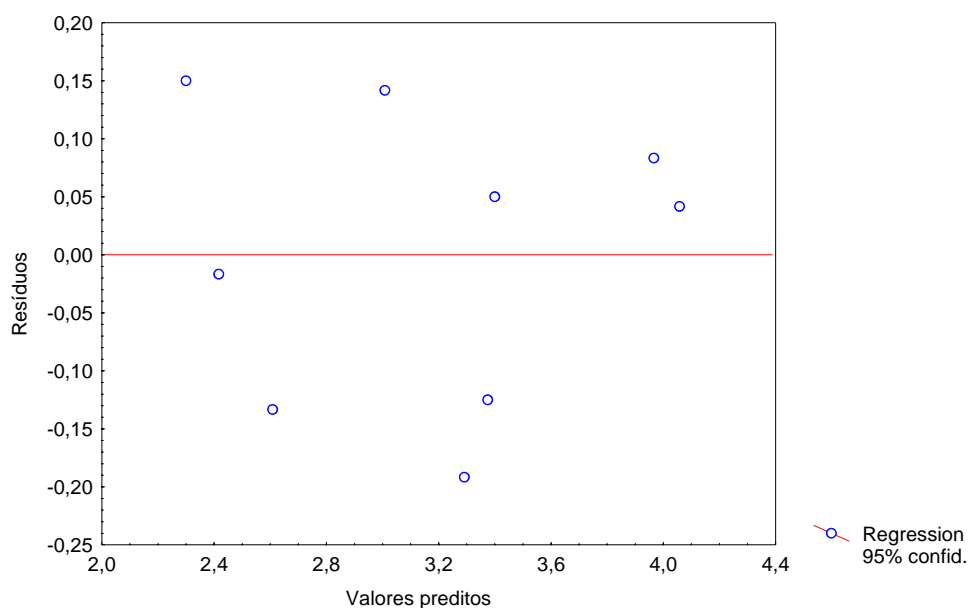


Figura 4.32 - Análise dos resíduos

A superfície de resposta obtida através do modelo reduzido, no qual se consideram apenas as variáveis estatisticamente significativas, está mostrada na Figura 4.33

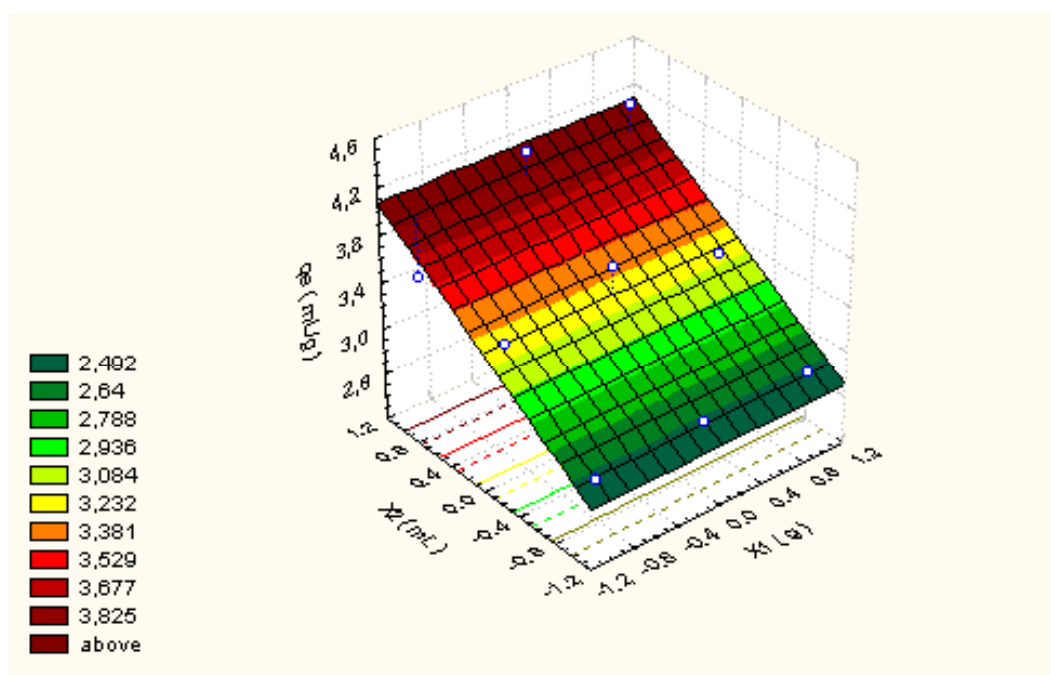


Figura 4.33 - Superfície de resposta obtida através do modelo reduzido.

Observa-se que a capacidade de adsorção apresenta-se independente da massa inicial de bagaço de cana, sendo dependente apenas do volume inicial de contaminante.

CAPÍTULO 5

Conclusões e Sugestões

5.1 – Conclusões

Com base nos resultados apresentados no Capítulo 4, pode-se concluir que:

- Os resultados da caracterização físico-química do bagaço de cana estão condizentes com a literatura.
- As técnicas de DBO, DQO, análise de Óleos e Graxas não são indicadas para a determinação da concentração de gasolina e n-heptano presente em soluções aquosas.
- A cinética de adsorção de gasolina em bagaço de cana à temperatura ambiente é muito rápida, com tempo de equilíbrio inferior a 5 minutos.
- Os modelos cinéticos de Lagergren de Michaelis-Menten adaptado não são adequados na correlação dos resultados experimentais da adsorção de gasolina em bagaço de cana.
- De acordo com a classificação de GILES e colaboradores (1960), a isoterma de adsorção de gasolina em bagaço de cana é do tipo L-4, que representa adsorção favorável e em multicamadas, e a de n-heptano é do subtipo mx, com decaimento final da quantidade adsorvida.
- Na correlação dos dados da adsorção de gasolina em bagaço de cana, o modelo de Langmuir foi o que apresentou o pior desempenho na correlação dos dados. Já os modelos de Freundlich, Langmuir-Freundlich e Jovanovic-Freundlich apresentaram desempenhos preditivos equivalentes e bem superiores ao modelo individual de Langmuir. Os modelos DSL e MSAM apresentaram entre si desempenhos equivalentes e foram os que melhor correlacionaram os dados experimentais da adsorção de gasolina em bagaço de cana, no que se refere a toda

a faixa de concentração pesquisada. Já na correlação dos dados da adsorção de n-heptano em bagaço de cana, nenhum dos modelos testados apresentou desempenho satisfatório na descrição dos resultados experimentais.

- De forma geral, os modelos apresentaram as melhores concordâncias com os resultados experimentais nas regiões de baixa concentração de soluto (gasolina ou n-heptano), o que é interessante, visto que esta é a região que mais se aproxima das características dos efluentes industriais.
- O bagaço de cana é capaz de adsorver até 99 % de gasolina e 90 % de n-heptano contidos em solução contendo aproximadamente 5 % destes contaminantes; e até 48 % de gasolina e 30 % de n-heptano contidos em soluções aquosas com 50 % e 23 % destes contaminantes, respectivamente.
- Por fim, numa avaliação como adsorvente de derivados do petróleo contaminantes de efluentes, pode-se concluir globalmente que o bagaço de cana apresenta grande potencial.

5.2 – Sugestões

Como sugestões para futuros trabalhos, destacam-se:

- O estudo da adsorção de outros contaminantes orgânicos, presentes em soluções aquosas e em soluções aquosas salinas (reproduzindo a água do mar), utilizando o bagaço de cana como adsorvente;
- A secagem do bagaço de cana a diferentes temperaturas, de forma a se avaliar este efeito na sua capacidade de adsorção;
- O estudo do desempenho dos modelos DSL e MSAM, utilizando uma outra forma de isoterma para as regiões/sítios do tipo 2.

Referências Bibliográficas

- ANEEL: Agência Nacional de Energia Elétrica. http://www.fontesenergia.com.br/fontesenergia_publicacoes_trabalhosdepesquisa.asp Brasília, 2002.
- AGROCLUBES: Clube de agronegócios na internet. www.agroclubes.com.br, 2005.
- BNDES: Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social. http://www.bndes.gov.br/conhecimento/seminario/alcool_discussao.pdf, 2005.
- COGEN-SP: Associação paulista de cogeração de energia. <http://www.cogensp.com.br>, 2005.
- COSSICH, E. S.; TAVARES, C.R.G.; RAVAGNANI, T.M.K. **Influência do pH e da Temperatura na Biossorção do Cromo por Biomassa de Alga Marinha.** Anais do II Encontro Brasileiro de Adsorção, Florianópolis – SC, p. 349-355, 2000.
- ENERGIA BRASIL: http://www.energiabrasil.gov.br/fontesenergia_biomassa.asp, 2004.
- FEEMA. **Manual do Meio Ambiente.** 1983.
- GREGG, S.J.; SING, K.S.W. **Adsorption, Surface Area and Porosity.** 1. ed. London and New York, Academic Press, 1967.
- GUSEV, V.; O'BRIEN, J.A.; JENSEN, C. R. C.; SEATON, N. A. **Theory for Multicomponent Adsorption Equilibrium: Multispace Adsorption Model.** AIChE Journal, n.42, p. 2773, 1996.
- INFOENER/CENBIO: Informações energéticas/ Centro Nacional de Referência em Biomassa. <http://infoener.iee.usp.br/cenbio/biomassa.htm>, 2005.
- JARONIEC, M. **Physical Adsorption on Heterogeneous Solids.** Adv. Colloid Inter. Science, n.18, p. 149, 1983a.
- JARONIEC, M. **Physical Adsorption on Heterogeneous Solids.** Conference on Fundamentals of Adsorption, Ed. Myers, Bavária, 1983b.
- JARONIEC, M.; MADEY, R.; ROTHSTEIN, M. **Correlation of Heterogeneity Parameters for Adsorption of Single Gases and Mixtures on Solids.** Chem. Eng. Science, n. 42, p. 2135, 1987.
- JARONIEC, M.; MADEY, R. **Physical Adsorption on Heterogeneous Solids.** Elsevier, Science Publishers, Amsterdam, 1988.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz.** V.1. São Paulo, O Instituto, 1985.
- MACEDO, J.A.B. **Métodos Laboratoriais: Análises físico-químicas e microbiológicas.** 2. ed. Belo Horizonte – CRQ, 2003.

- MATHIAS, P. M.; MOYER JR, J. D.; SCHORK, J. M.; SRINIVASAN, S. R.; AUVIL, S. R.; TALU, O. **Correlation of Multicomponent Gas Adsorption by the Dual-Site Langmuir Model. Application to Nitrogen/Oxygen Adsorption on 5A-Zeolite.** Ind. Eng. Chem. Research, n. 35, p. 2477, 1996.
- MOREIRA, R. F. P.; HUMBERTO, J. J.; SOARES, J. L. **Isotermas de Adsorção de Corantes Reativos sobre Carvão Ativado.** Anais do II Encontro Brasileiro de Adsorção, Florianópolis – SC, p. 85- 91, 2000.
- MULLIN, J.W. **Criystallization.** 3.ed. Oxford, Butterworth-Heinemann, 1992.
- NAMASIVAYAM, C.; KUMAR, M. D.; SELVI, K.; BEGUM, R.A.; VANATHI, T.; YAMUNA, R. T. **‘Waste’ Coir Pith – a Potencial Biomass for the Treatment of Dyeing Wastewaters.** Biomass & Bioenergy, n. 21, p. 477-483, 2001.
- PRAUSNITZ, J. M., LICHTENTHALER, R. N. AZEVEDO, E.G. **Molecular Thermodynamics of Fluid-phase Equilibria.** Prentice-Hall Inc., New Jersey, 1986.
- QUIÑONES, I.; GUIOCHON, G. **Derivation and Application of a Jovanovic-Freundlich Isotherm Model for Single Component Adsorption on Heterogeneous Surfaces.** Journal of Colloid and Interface Science, n. 183, p. 57, 1996.
- ROMANIELO, L.L. **Modelagem Matemática e Termodinâmica da Adsorção de Gases Multicomponente.** Campinas, Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP, Tese de Doutorado, 1999.
- ROSS, S.; OLIVER, J. P. **On Physical Adsorption.** Interscience Pub., New York, 1964.
- RUBIO, J. **Pesquisa Gaúcha Desenvolve Adsorvente Natural de Óleos.** Edição nº 411. Química e Derivados on line ([http:// www.quimica.com.br/atualidades](http://www.quimica.com.br/atualidades)), 2003.
- RUBIO, J; RIBEIRO, T. H.; SMITH, R. W. **A Dried Hydrophobic Aquaphyte as an Oil Filter for Oil/Water Emulsions.** Spill Science & Technology Bulletin, Great Britain, Vol. 8, n. 5-6, p.483-489, 2003.
- RUTHVEN, D. M. **Adsorption – Theory & Practise.** Fortaleza, 1996.
- RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption & Adsorption Process.** New York, Jonh Wiley & Sons, 1984.
- SANTOS, E. G.; ALSINA, O.L. S.; SILVA, F. L. H. **Estudo da Capacidade de Adsorção de Biomassas para Contaminantes Orgânicos.** Anais do 2º Congresso Brasileiro de P & D em Petróleo e Gás, 2003a.
- SANTOS, E. G.; ALSINA, O.L. S.; SILVA, F. L. H. **Cinética de Adsorção de Poluentes Orgânicos por Bioadsorventes.** Anais do 2º Congresso Brasileiro de P & D em Petróleo e Gás, 2003b.

- SANTOS, E. G.; ALSINA, O.L. S.; SILVA, F. L. H. **Estudo da Adsorção de Contaminantes Orgânicos Provenientes da Água de Extração do Petróleo, Utilizando Biomassas como Adsorvente.** Anais do IV Encontro Brasileiro de Adsorção - EBA, Rio de Janeiro – RJ, p. 198-205, 2003c.
- SANTOS, E. G.; ALSINA, O.L. S.; SILVA, F. L. H. **Desempenho de Biomassas para Tratamento de Efluentes Contaminados com a Água de Extração e Produção de Petróleo uma Coluna de Leito Fixo.** Anais do XV Congresso Brasileiro de Engenharia Química – COBEQ, 2004.
- SELBORNE, LORD. **A Ética do Uso da Água Doce: um levantamento.** Brasília, UNESCO, 2001.
- SILVA, J.F.; TARANTO, O.P. **Estudo da Modelagem para a Retenção de Metais Pesados Através de Biosorção.** Livro de resumos do III Encontro Brasileiro de Adsorção, Recife-Pe, p.35, 2000.
- SILVA, D. J. **Análise de alimentos – Métodos Químicos e Biológicos.** Universidade Federal de Viçosa, 1990.
- SIRCAR, S. **Role of Adsorbent Heterogeneity on Mixed Gas Adsorption.** Ind. Eng. Chem. Research, n. 30, p. 1032, 1991.
- SWAMINATHAN, K.; AYYAPPAN, R.; CARMALIN SOPHIA, A.; SANDHYA, S. **Removal of Pb(II) from Aqueous Solution Using Carbon Derived from Agricultural Wastes.** Process Biochemistry, n. 40, p. 1293-1299, 2005.
- TAVARES, C.R.G; VEIT, M.T.; COSSICH, E.S.; GOMES-DA-COSTA, S.M.; GONZALES,A.M. **Isotermas de Adsorção de Cobre (II) sobre Biomassa Fúngica Morta.** Anais do IV Encontro Brasileiro sobre Adsorção – EBA, Rio de Janeiro –RJ, p. 24-31, 2003.
- UFMG. Guia de Prática de Análise Imediata de Combustíveis Sólidos. http://www.demec.ufmg.br/port/d_online/diario/ema003/praticas/PratAl.htm, 2002.
- ULSON DE SOUZA, A.A.; SCHWANKE, R.O.; MALISKA, C.R. **Medidas de Difusividade em Fase Líquida de Hidrocarbonetos Aromáticos em Zeólitas do Tipo Y.** Anais do IV Encontro Brasileiro sobre Adsorção – EBA, Rio de Janeiro –RJ, p. 1-8, 2003.
- VIANA, F. G.; BERGAMINI, C.P.; MAIA, F. **Geração de Energia Elétrica a Partir de Biomassas - uma opção para o aproveitamento de dejetos suínos.** <http://www.comciencia.br/reportagens/2004>, 2004.

APÊNDICE A

RESULTADOS DAS ANÁLISES GRANULOMÉTRICAS DO BAGAÇO DE CANA

Resultados das análises granulométricas das amostras, utilizando-se as peneiras da série Tyler de malhas 09, 12, 16, 32, 325.

Tabela A1: Características da peneiras utilizadas

Tyler (n°)	Abertura [mm]	Massa [g]
09	2,00	470,0
12	1,41	488,4
16	1,00	474,5
32	0,50	422,0
325	0,044	389,3
Coletor de finos	-	365,3

Análise 01:

Amostra A

T = 10 min;

Minicial¹⁴ = 153,5 g

Tabela A2: Resultado da análise granulométrica 01

Malhas ¹⁵	Dmédio ¹⁶ [mm]	Mtotal ¹⁷ [g]	Mretida ¹⁸ [g]	Fração mássica ¹⁹ [%]
+9	> 2,00	472,1	2,1	1,4
-9 +12	1,705	514,9	26,5	17,3
-12 +16	1,205	502,3	27,8	18,1
-16 +32	0,750	478,2	56,2	36,6
-32 +325	0,272	428,2	38,9	25,4
-325	< 0,044	367,4	2,1	1,4

¹⁴ Massa inicial da amostra

¹⁵ -9 +12: material que passou pela peneira 09 e ficou retido na peneira 12

¹⁶ Diâmetro médio das partículas

¹⁷ Massa da peneira + amostra

¹⁸ Massa da amostra retida = Massa total – Massa da peneira

¹⁹ Fração Mássica =(Massa retida / Massa inicial)x100

Análise 02: (mesma amostra, mas variando-se o tempo de análise)

Amostra A

T = 15 min;

Minicial = 153,3 g

Tabela A3: Resultado da análise granulométrica 02

Malhas	Dmédio [mm]	Mtotal [g]	Mretida [g]	Fração mássica [%]
+9	> 2,00	470,3	0,3	0,2
-9 +12	1,705	504,8	16,4	10,7
-12 +16	1,205	511,0	36,5	23,8
-16 +32	0,750	478,7	56,7	37,1
-32 +325	0,272	429,9	40,6	26,6
-325	< 0,044	367,7	2,4	1,6

Análise 03: (mesma amostra)

Amostra A

T = 15 min;

Minicial = 153,3 g

Tabela A4: Resultado da análise granulométrica 03

Malhas	Dmédio [mm]	Mtotal [g]	Mretida [g]	Fração mássica [%]
+9	> 2,00	471,1	1,1	0,7
-9 +12	1,705	509,1	20,7	13,5
-12 +16	1,205	502,4	27,9	18,2
-16 +32	0,750	483,2	61,2	39,9
-32 +325	0,272	429,6	40,3	26,3
-325	< 0,044	367,4	2,1	1,4

Análise 04: (mesma amostra)

Amostra A

T = 10 min;

Minicial = 152,2 g

Tabela A5: Resultado da análise granulométrica 04

Malhas	Dmédio [mm]	Mtotal [g]	Mretida [g]	Fração mássica [%]
+9	> 2,00	470,5	0,5	0,3
-9 +12	1,705	512,9	24,5	16,1
-12 +16	1,205	501,3	26,8	17,6
-16 +32	0,750	481,3	59,3	38,9
-32 +325	0,272	428,6	39,3	25,8
-325	< 0,044	367,2	1,9	1,2

Análise 05: (mesma amostra, mas variando-se o tempo de análise)

Amostra A

T = 5 min;

Minicial = 151,2 g

Tabela A6: Resultado da análise granulométrica 05

Malhas	Dmédio [mm]	Mtotal [g]	Mretida [g]	Fração mássica [%]
+9	> 2,00	482,5	12,5	8,3
-9 +12	1,705	515,1	26,7	17,6
-12 +16	1,205	495,1	20,6	13,6
-16 +32	0,750	476,7	55,3	36,6
-32 +325	0,272	424,4	35,1	23,2
-325	< 0,044	366,3	1,0	0,6

Análise 06:

Amostra B

T = 10 min;

Minicial = 99,3 g

Tabela A7: Resultado da análise granulométrica 06

Malhas	Dmédio [mm]	Mtotal [g]	Mretida [g]	Fração mássica [%]
+9	> 2,00	470,3	0,3	0,3
-9 +12	1,705	501,1	12,7	12,8
-12 +16	1,205	488,7	14,2	14,3
-16 +32	0,750	465,2	43,2	43,5
-32 +325	0,272	417,1	27,8	27,9
-325	< 0,044	366,9	1,6	1,6

Análise 07:

Amostra C

T = 10 min;

Minicial = 90,4 g

Tabela A8: Resultado da análise granulométrica 07

Malhas	Dmédio [mm]	Mtotal [g]	Mretida [g]	Fração mássica [%]
+9	> 2,00	470,2	0,2	0,2
-9 +12	1,705	502,2	13,8	15,2
-12 +16	1,205	487,5	13,0	14,4
-16 +32	0,750	459,7	37,7	41,7
-32 +325	0,272	414,0	24,7	27,3
-325	< 0,044	366,3	1,0	1,1

Resultados das análises utilizando-se as peneiras da série Tyler de malhas 9, 12, 16, 32 e 80

Tabela A9: Características da peneiras utilizadas

Tyler (n°)	Abertura [mm]	Massa [g]
09	2,00	470,1
12	1,41	488,5
16	1,00	459,9
32	0,50	422,1
80	0,177	413,7
Coletor de finos	-	420,9

Análise 08:

Amostra D

T = 10 min;

Minicial = 88,8 g

Tabela A10: Resultado da análise granulométrica 08

Malhas	Dmédio [mm]	Mtotal [g]	Mretida [g]	Fração mássica [%]
+9	> 2,00	472,2	2,1	2,3
-9 +12	1,705	519,3	30,8	34,7
-12 +16	1,205	480,9	21,0	23,6
-16 +32	0,750	440,1	18,0	20,3
-32 +80	0,3385	425,5	11,8	13,3
-80	< 0,177	426,3	5,4	6,1

Análise 09:

Amostra E

T = 10 min;

Minicial = 79,2 g

Tabela A11: Resultado da análise granulométrica 09

Malhas	Dmédio [mm]	Mtotal [g]	Mretida [g]	Fração mássica [%]
+9	> 2,00	471,6	1,5	1,9
-9 +12	1,705	514,8	26,3	33,2
-12 +16	1,205	477,8	17,9	22,6
-16 +32	0,750	439,2	17,1	21,6
-32 +80	0,3385	424,3	10,6	13,4
-80	< 0,177	426,8	5,9	7,4

APÊNDICE B

CALIBRAÇÃO DO CROMATÓGRAFO COM SOLUÇÕES DE DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE N-OCTANO EM CICLOHEXANO

As tabelas e as figuras a seguir apresentam os resultados obtidos durante o processo de calibração do cromatógrafo com soluções de diferentes concentrações [%] em volume de n-octano em ciclohexano: 10 %, 6 % , 3 % , 1 % e 0,5 %.

Tabela B1: Resultados das áreas cromatográficas

Concentração: 10 % em volume		
Condições da coluna: $\Theta=50$ °C, V=3 mL/min, Split=70, Range=2		
17nov10 %.D04	Área	Concentração
Pico 01: Ciclohexano	1.695.523	91,5618
Pico 02: Octano	156.250	8,4382
17nov10 %.D06	Área	Concentração
Pico 01: Ciclohexano	1.539.861	91,0665
Pico 02: Octano	151.058	8,9335
17nov10 %.D07	Área	Concentração
Pico 01: Ciclohexano	1.545.129	91,2226
Pico 02: Octano	148.671	8,7774
18nov10 %.D01	Área	Concentração
Pico 01: Ciclohexano	1.612.604	91,1820
Pico 02: Octano	155.951	8,8180
18nov10 %.D02	Área	Concentração
Pico 01: Ciclohexano	1.600.476	91,3800
Pico 02: Octano	150.975	8,6200
	P1: Ciclohexano	P2: n-octano
Área Média	1.598.719	152.581
Desvio Padrão Área	63.054	3.354
Concentração Média	91,2826	8,7174
Desvio Padrão Conc.	0,1923	0,1923

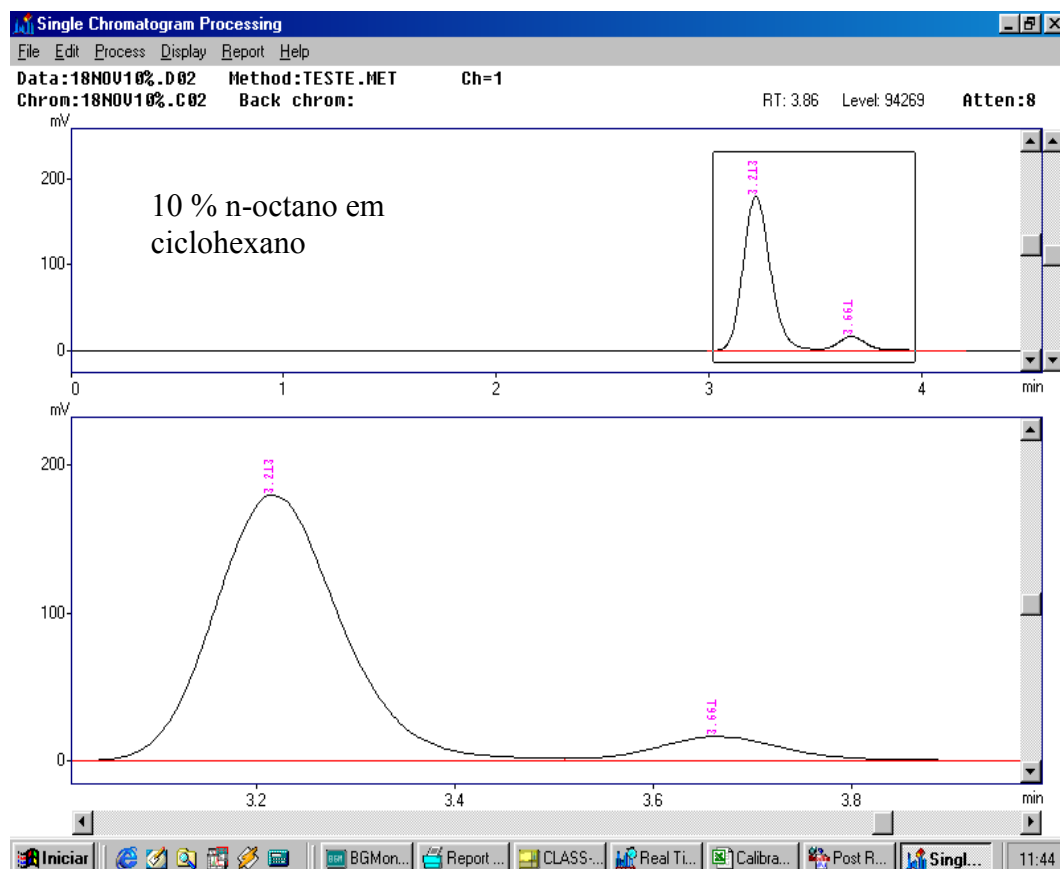


Figura B1: Curva de detecção para solução de 10 % (em volume) de n-octano em ciclohexano

Tabela B2: Resultados das áreas cromatográficas.

Concentração: 6 % em volume		
Condições da coluna: $\Theta=40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $V=1,5\text{ mL/min}$, Split=70, Range=2		
18nov6 %.D07	Área	Concentração
Pico 01: Ciclohexano	1.939.125	95,5956
Pico 02: Octano	89.342	4,4044
18nov6 %.D10	Área	Concentração
Pico 01: Ciclohexano	2.022.068	95,6599
Pico 02: Octano	91.741	4,3401
18nov6 %.D11	Área	Concentração
Pico 01: Ciclohexano	2.025.580	95,8139
Pico 02: Octano	88.496	4,1861
18nov6 %.D13	Área	Concentração
Pico 01: Ciclohexano	2.086.750	95,7182
Pico 02: Octano	93.347	4,2818
	P1: Ciclohexano	P2: n-octano
Área Média	2.018.381	90.732
Desvio Padrão Área	60.611	2.220
Concentração Média	95,6969	4,3031
Desvio Padrão Conc.	0,0927	0,0927

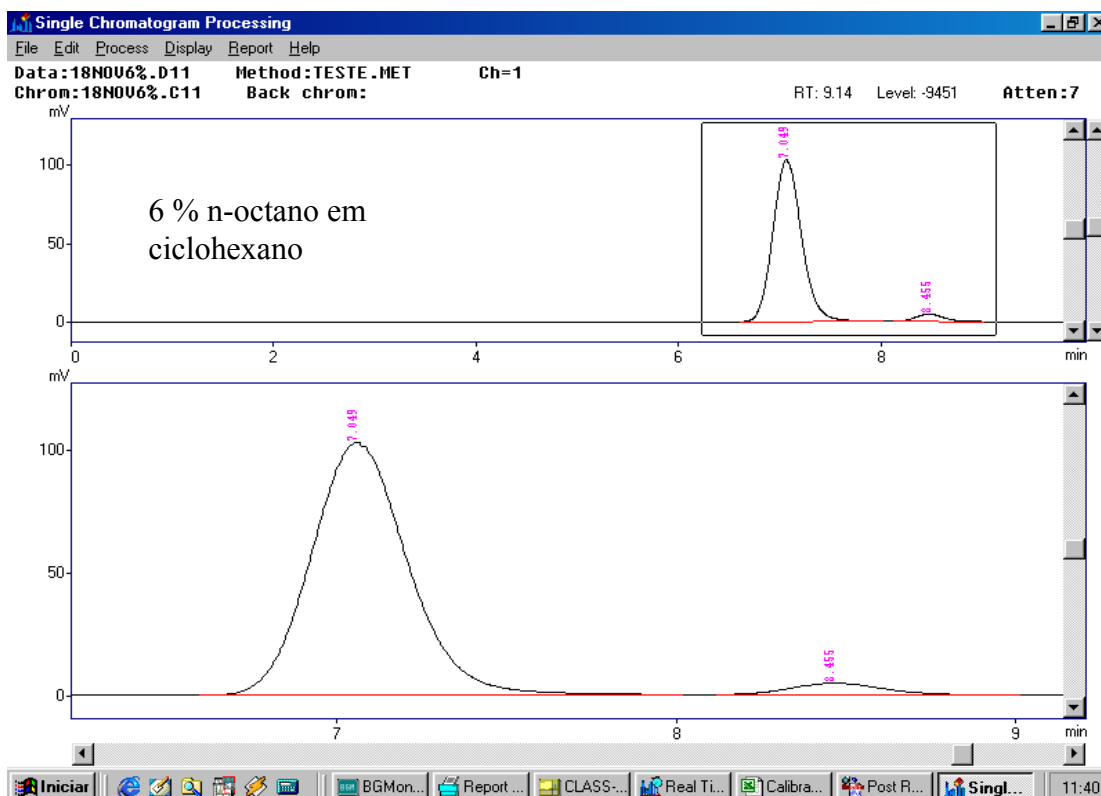


Figura B2: Curva de detecção para solução de 6 % (em volume) de n-octano em ciclohexano

Tabela B3: Resultados das áreas cromatográficas.

Concentração: 3 % em volume		
Condições da coluna: $\Theta=40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $V=1,5\text{ mL/min}$, $\text{Split}=70$, $\text{Range}=2$		
18nov3 %.D04	Área	Concentração
Pico 01: Ciclohexano	2.612.253	98,0156
Pico 02: Octano	52.887	1,9844
21nov3 %.D05	Área	Concentração
Pico 01: Ciclohexano	2.548.456	97,9679
Pico 02: Octano	52.862	2,0321
21nov3 %.D08	Área	Concentração
Pico 01: Ciclohexano	2.655.860	97,9917
Pico 02: Octano	54.430	2,0083
	P1: Ciclohexano	P2: n-octano
Área Média	2.605.523	53.393
Desvio Padrão Área	54.017	898
Concentração Média	97,9917	2,0083
Desvio Padrão Conc.	0,0239	0,0239

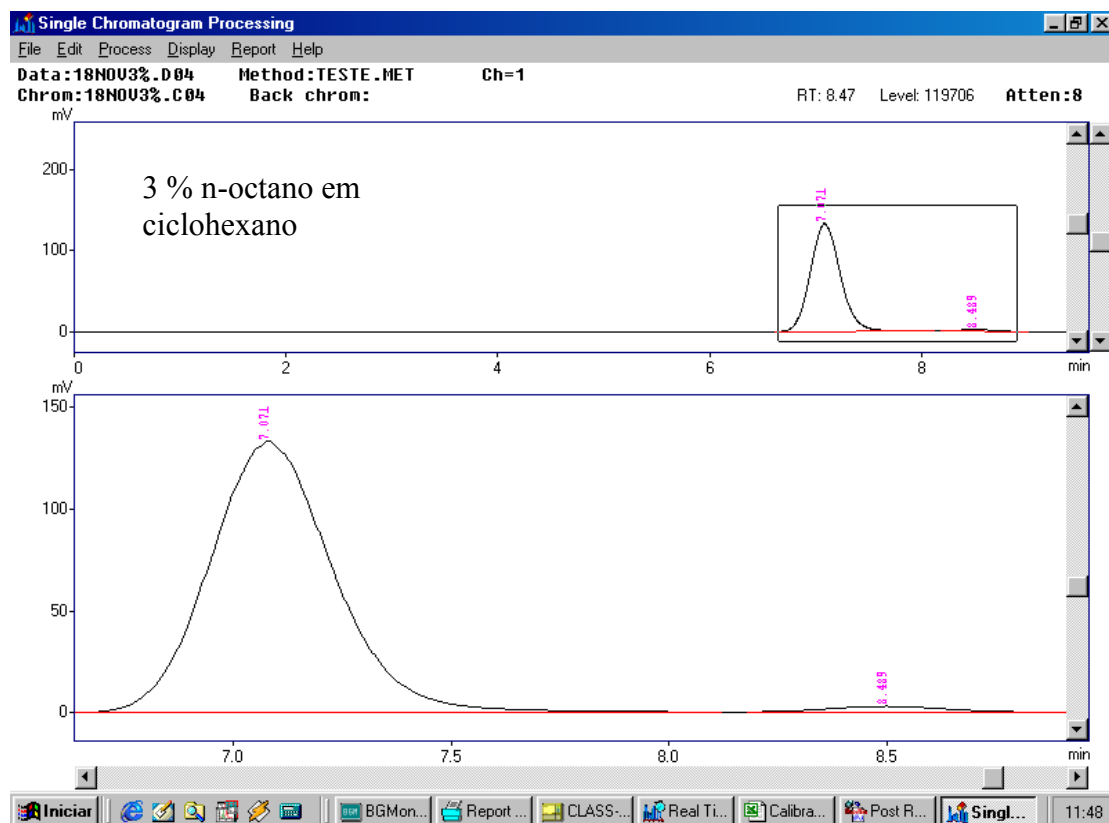


Figura B3: Curva de detecção para solução de 3 % (em volume) de n-octano em ciclohexano

Tabela B4: Resultados das áreas cromatográficas.

Concentração: 1 % em volume		
Condições da coluna: $\Theta=40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $V=1,5\text{ mL/min}$, Split=70, Range=2		
22nov1 %.D05	Área	Concentração
Pico 01: Ciclohexano	2.715.258	99,4315
Pico 02: Octano	15.523	0,5685
22nov1 %.D08	Área	Concentração
Pico 01: Ciclohexano	2.778.903	99,4482
Pico 02: Octano	15.418	0,5518
22nov1 %.D09	Área	Concentração
Pico 01: Ciclohexano	2.750.320	99,4316
Pico 02: Octano	15.722	0,5684
	P1: Ciclohexano	P2: n-octano
Área Média	2.748.160	15.554
Desvio Padrão Área	31.877	154
Concentração Média	99,4371	0,5629
Desvio Padrão Conc.	0,0096	0,0096

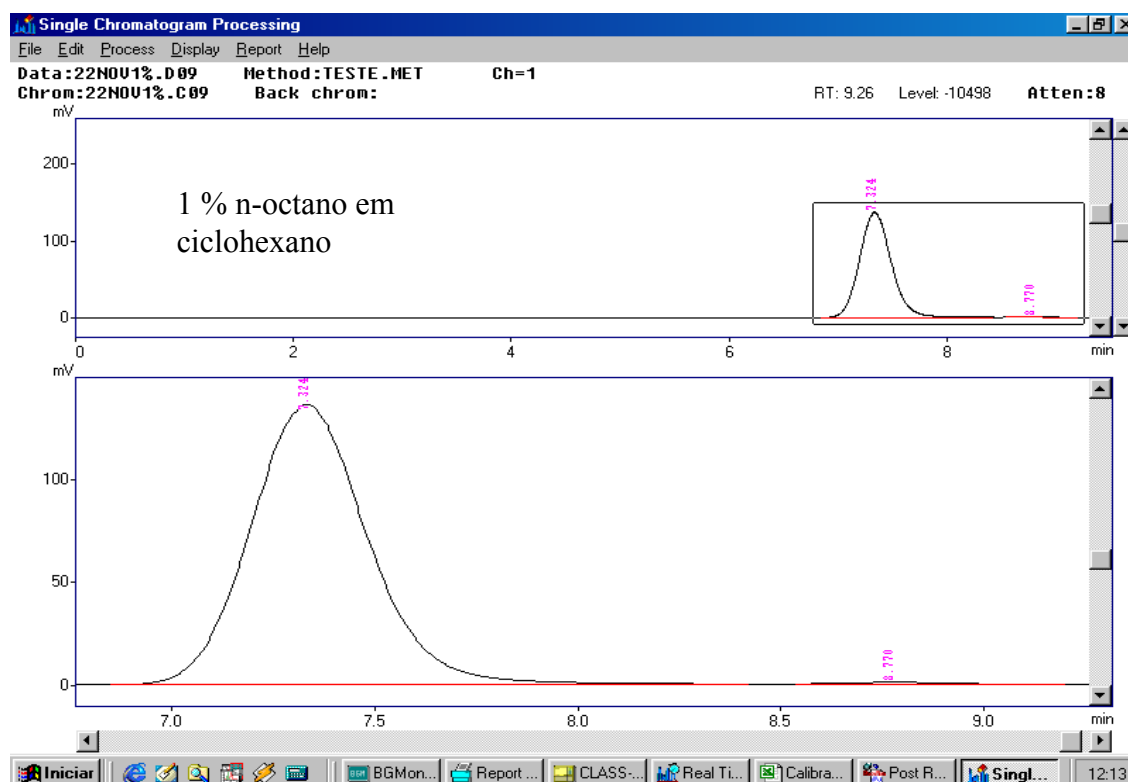
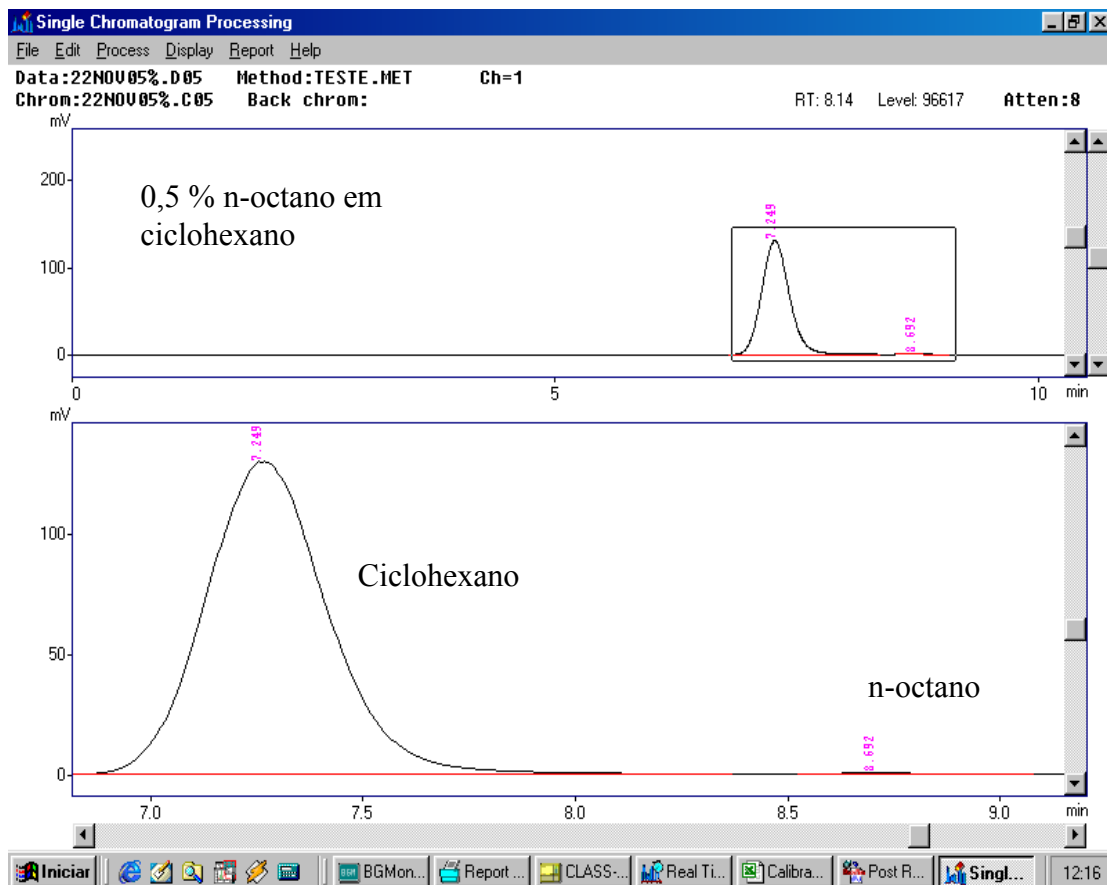


Figura B4: Curva de detecção para solução de 1 % (em volume) de n-octano em ciclohexano

Tabela B5: Resultados das áreas cromatográficas.

Concentração: 0,5 % em volume		
Condições da coluna: $\Theta=40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $V=1,5\text{ mL/min}$, $\text{Split}=70$, $\text{Range}=2$		
22nov0,5 %.D05	Área	Concentração
Pico 01: Ciclohexano	2.601.771	99,7664
Pico 02: Octano	6.092	0,2336
22nov0,5 %.D02	Área	Concentração
Pico 01: Ciclohexano	2.651.539	99,7868
Pico 02: Octano	5.666	0,2132
22nov0,5 %.D03	Área	Concentração
Pico 01: Ciclohexano	2.675.734	99,7721
Pico 02: Octano	6.112	0,2279
	P1: Ciclohexano	P2: n-octano
Área Média	2.643.015	5.957
Desvio Padrão Área	37.711	252
Concentração Média	99,7751	0,2249
Desvio Padrão Conc.	0,0105	0,0105



ciclohexano

APÊNDICE C

PROGRAMA UTILIZADO PARA CÁLCULOS DE SOLUBILIDADE SEGUNDO O MODELO UNIFAC

```

> restart;
Modelo UNIFAC, para o cálculo de solubilidades de hidrocarbonetos em água.
Componente 1=água; 2= 3-metil -hexano.
Subgrupos 1= CH3; 2CH2; 3=H2O

> T:=300.:
> R:=[0.9011,0.6744,0.92]:
> Q:=[0.848,0.540,1.4]:
> nc:=2:
> nk:=3:
> ni:=matrix(nc,nk,[0,0,1,2,6,0]):
> uresidual:=matrix(nk,nk,[0,0,1318.0,0,0,1318.0,300.,300,0]):
> for k from 1 to nk do;
> for m from 1 to nk do;
> tau[m,k]:=exp(-uresidual[m,k]/T);
> od;od;np:=17:
>
x1:=[0.0000001,0.00001,0.00005,0.00092,0.001,0.001068,0.2,0.3,
0.4,0.5,0.6,0.7,0.97,0.9999,0.99999,0.9999905,0.9999999];
> for ii from 1 to np do;x[1]:=x1[ii];x[2]:=1-x[1];
> for i from 1 to nc do;
> for j from 1 to nk do;
> auxr[j]:=ni[i,j]*R[j];;
> auxq[j]:=ni[i,j]*Q[j];
> od;
> r[i]:=sum(auxr[l],l=1..nk);auxJ[i]:=x[i]*r[i];
> q[i]:=sum(auxq[l],l=1..nk);auxL[i]:=x[i]*q[i];
> od;
> somatorio1:=sum(auxL[l],l=1..nc);
> somatorioJ:=sum(auxJ[l],l=1..nc);
> for i from 1 to nc do;
> J[i]:=r[i]/somatorioJ;
> L[i]:=q[i]/somatorio1;
> od;
> for k from 1 to nk do;
> for i from 1 to nc do;
> e[k,i]:=ni[i,k]*Q[k]/q[i];
> od;
> od;
> for i from 1 to nc do;
> for k from 1 to nk do;for m from 1 to nk do;
> auxbeta[m]:=e[m,i]*tau[m,k];od;
> beta[i,k]:=sum(auxbeta[l],l=1..nk);od;od;
> for k from 1 to nk do;
> for i from 1 to nc do;

```

```

> auxsoma2[i]:=x[i]*q[i]*e[k,i];
> od;
> somatorio2:=sum(auxsoma2[l],l=1..nc);
> teta[k]:=somatorio2/somatorio1;
> od;
> for k from 1 to nk do;
> for m from 1 to nk do;
> auxsoma3[m]:=teta[m]*tau[m,k];
> od;
> s[k]:=sum(auxsoma3[l],l=1..nk);
> od;
> for i from 1 to nc do;
> for k from 1 to nk do;
> auxsoma4[k]:=teta[k]*beta[i,k]/s[k] -
e[k,i]*ln(beta[i,k]/s[k]);
> od;
> somatorio4:=sum(auxsoma4[l],l=1..nk);
> lngamar[i]:=q[i]*(1-somatorio4);
> lngamac[i]:=1-J[i]+ln(J[i])-5*q[i]*(1-J[i]/L[i]
+ln(J[i]/L[i]));
> lngama[i]:=lngamar[i]+lngamac[i];
> gama[i]:=exp(lngama[i]);
> od;
> vetor1[ii]:=x[1]*gama[1];
> vetor2[ii]:=x[2]*gama[2];
> od;
> aux[x1gama1]:=seq([x1[i],vetor1[i]],i=1..17):
> aux[x2gama2]:=seq([x1[i],vetor2[i]],i=1..17):
>
func:=pointplot({aux[x1gama1]},color=red,title="x1gama1",label
s=["x[1]","x1gama1"],symbol=cross):
>
func2:=pointplot({aux[x2gama2]},color=blue,title="x1gama1",lab
els=["x[1]","Exigama1"],symbol=cross):with(plots):
Warning, the name changecoords has been redefined

> display([func],axes=boxed):
> dif1:=abs(vetor1[4]-vetor1[16]);
> dif2:=abs(vetor2[4]-vetor2[16]);
          dif1 := 0.0111247680
          dif2 := 0.0104660332

```

APÉNDICE D

RESULTADOS PRELIMINARES DO LEVANTAMENTO DA CURVA CINÉTICA

Os experimentos descritos a seguir foram realizados numa escala menor do que a utilizada nos resultados formais deste trabalho e as quantidades de água não foram mantidas fixas. Trata-se de experimentos preliminares, através dos quais se chegou às condições experimentais formais utilizadas neste trabalho. No entanto, foram de grande valor no sentido de se ter uma noção do comportamento da adsorção de contaminantes orgânicos em bagaço de cana.

Tabela D1: Condições experimentais

Condições: $\varphi = 2,5$ mL/g (φ : Proporção n-octano/biomassa)	
Massa Bagaço ($D_{\text{medio}}=0,750$ mm) [g]	2
Vinicial Octano [mL]	5
Vinicial água [mL]	45
Concetração Octano/efluente [% volume]	10

Tabela D2: Resultados após 10 min de adsorção; $\varphi = 2,5$ mL/g

Testes	1	2	Média	Desvio Padrão
Vfinal n-octano [mL]	0,5	1	0,75	0,35
Vfinal Faquosa [mL]	37,5	37,5	37,50	0,00
Vtotal [mL]	38	38,5	38,25	0,35
Qdade adsorvida[mL]	4,5	4	4,25	0,35
P adsorvida [%]	90	80	85,00	7,07

Tabela D3: Resultados após 30 min de adsorção; $\varphi = 2,5$ mL/g

Testes	1
Vfinal n-octano [mL]	0,5
Vfinal Faquosa [mL]	35
Vtotal [mL]	35,5
Qdade adsorvida[mL]	4,5
P adsorvida [%]	90

Tabela D4: Resultados após 60 min de adsorção; $\varphi = 2,5$ mL/g

Testes	1	2	Média	Desvio Padrão
Vfinal n-octano [mL]	1	1	1,00	0,00
Vfinal Faquosa [mL]	34,5	35,5	35,00	0,71
Vtotal [mL]	35,5	36,5	36,00	0,71
Qdade adsorvida[mL]	4	4	4,00	0,00
P adsorvida [%]	80	80	80,00	0,00

Tabela D5: Condições experimentais

Condições: $\varphi = 3,75$ mL/g	
(φ: Proporção Octano/biomassa)	
Massa Bagaço ($D_{\text{medio}}=0,750$ mm) [g]	2,0
Vinicial Octano [mL]	7,5
Vinicial água [mL]	42,5
Concetração Octano/efluente [% volume]	0,15

Tabela D6: Resultados cinéticos para $\varphi=3,75$ mL/g

T [min]	10	30	60	120
Vfinal n-octano [mL]	2,5	1,5	3,5	2,5
Vfinal Faquosa [mL]	37,5	35,5	31,5	35,5
Vtotal [mL]	40	37	35	38
Qdade adsorvida[mL]	5	6	4	5
P adsorvida [%]	66,67	80	53,33	66,67

Tabela D7: Condições experimentais

Condições: $\varphi = 5$ mL/g	
(φ: Proporção Octano/biomassa)	
Massa Bagaço ($D_{\text{medio}}=0,750$ mm) [g]	2,0
Vinicial Octano [mL]	10
Vinicial água [mL]	40
Concetração Octano/efluente [% volume]	20

Tabela D8: Resultados após 5 min de adsorção; $\varphi = 5$ mL/g

Testes	1	2	3	Média	Desvio Padrão
Vfinal n-octano [mL]	4,5	3,5	4,5	4,17	0,58
Vfinal Faquosa [mL]	35,5	31	32	32,83	2,36
Vtotal [mL]	40	34,5	36,5	37,00	2,78
Qdade adsorvida[mL]	5,5	6,5	5,5	5,83	0,58
P adsorvida [%]	55	65	55	58,33	5,77

Tabela D9: Resultados após 10 min de adsorção; $\varphi = 5$ mL/g

Testes	1	2	3	Média	Desvio Padrão
Vfinal n-octano [mL]	4,7	3,5	3,9	4,03	0,61
Vfinal Faquosa [mL]	31	34	34	33,00	1,73
Vtotal [mL]	35,7	37,5	37,9	37,03	1,17
Qdade adsorvida[mL]	5,3	6,5	6,1	5,97	0,61
P adsorvida [%]	53	65	61	59,67	6,11

Tabela D10: Resultados após 30 min de adsorção; $\mathcal{P}=5$ mL/g

Testes	1	2	3	Média	Desvio Padrão
Vfinal n-octano [mL]	4,5	6	4	4,83	1,04
Vfinal Faquosa [mL]	33	31	31	31,67	1,15
Vtotal [mL]	37,5	37	35	36,50	1,32
Qdade adsorvida[mL]	5,5	4	6	5,17	1,04
P adsorvida [%]	55	40	60	51,67	10,41

Tabela D11: Resultados após 60 e 120 min de adsorção; $\mathcal{P}=5$ mL/g

T [min]	60	120
Vfinal n-octano [mL]	4,5	5,5
Vfinal Faquosa [mL]	32	32,5
Vtotal [mL]	36,5	38
Qdade adsorvida[mL]	5,5	4,5
P adsorvida [%]	55	45

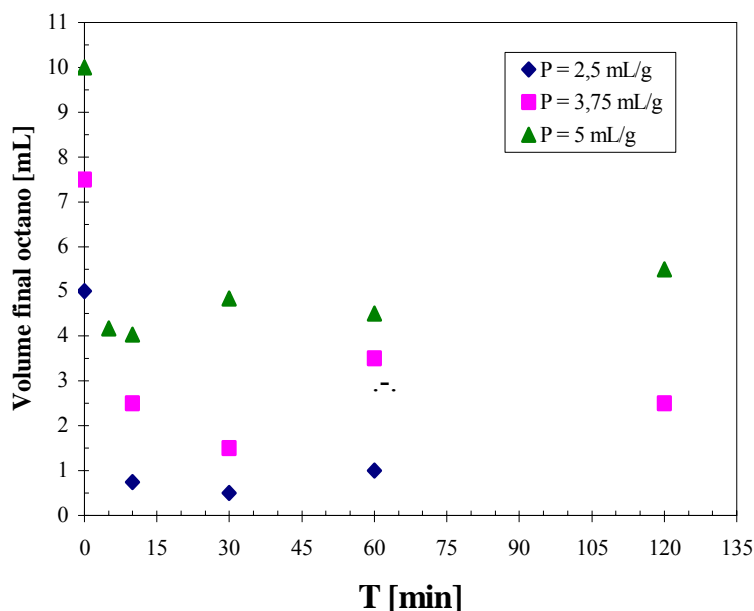


Figura D1: Influência do tempo sobre a quantidade de n-octano adsorvido

Pode-se observar que, considerando-se as variações das medidas (desvios padrões) e a ausência de réplicas na proporção $\mathcal{P}=3,75$ mL/g, a cinética da adsorção de n-octano em bagaço de cana é muito rápida, independentemente da proporção inicial n-octano/bagaço, pois a taxa inicial é muito elevada. O equilíbrio é atingido rapidamente em um tempo máximo de 5 min.

Esta tendência também pode ser observada nos testes preliminares (Tabela D12 e D13) para adsorção de gasolina segundo as mesmas condições experimentais apresentadas nas Tabelas D7 e D5.

Tabela 12: Resultados para adsorção de gasolina; $\rho=5$ mL/g

T [min]	10	30
Vfinal gasolina [mL]	1,5	1,5
Vfinal Faquosa [mL]	34	34,5
Vtotal [mL]	35,5	36
Qdade adsorvida[mL]	8,5	8,5
P adsorvida [%]	85	85

Tabela 13: Resultados para adsorção de gasolina; $\rho=3,75$ mL/g

T [min]	10	30
Vfinal gasolina [mL]	0,5	0,5
Vfinal Faquosa [mL]	38	37
Vtotal [mL]	38,5	37,5
Qdade adsorvida[mL]	7	7
P adsorvida [%]	93,33	93,33

Também foram realizados alguns experimentos para adsorção de n-octano numa escala 5 vezes maior. As condições e os resultados estão apresentados nas tabelas a seguir.

Tabela D14: Condições experimentais

Condições: $\rho = 5$ mL/g	
Massa Bagaço ($D_{\text{medio}}=0,750$ mm) [g]	10,0
Vinicial Octano [mL]	50
Vinicial água [mL]	200
Concetração Octano/efluente [% volume]	20

Tabela D15: Resultados após 60 min de adsorção

T [min]	60
Vfinal n-octano [mL]	33
Vfinal Faquosa [mL]	163
Vtotal [mL]	196
Qdade adsorvida[mL]	17
P adsorvida [%]	34

Pode-se observar que a mudança na escala provoca mudanças nos valores da quantidade e da porcentagem adsorvida.

Também foram realizados alguns experimentos para adsorção de gasolina numa escala 10 vezes maior. As condições e os resultados estão apresentados nas tabelas a seguir.

Tabela D16: Condições experimentais

Condições: $\rho = 5$ mL/g	
Massa Bagaço ($D_{\text{medio}}=0,750$ mm) [g]	20
Vinicial Gasolina [mL]	100
Vinicial água [mL]	400
Concetração Gasolina/efluente [% volume]	20

Tabela D17: Resultados cinéticos para $\varphi=5$ mL/g

T [min]	10	10	30	60
Vfinal gasolina [mL]	27,5	30	30	27,5
Vfinal Faquosa [mL]	377,5	385	375	362,5
Vtotal [mL]	405	415	405	390
Qdade adsorvida[mL]	72,5	70	70	72,5
P adsorvida [%]	72,5	70	70	72,5

Fixando-se as quantidades de água para 500 mL, novos experimentos foram realizados na proporção de 3,75 mL/g.

Tabela D18: Condições experimentais

Condições: $\varphi = 3,75$ mL/g	
Massa Bagaço ($D_{\text{medio}}=0,750$ mm) [g]	20
Vinicial Gasolina [mL]	75
Vinicial água [mL]	500
Concetração Gasolina/efluente [% volume]	13,04

Tabela D19: Resultados cinéticos para $\varphi=3,75$ mL/g

T [min]	10	60
Vfinal gasolina [mL]	12,5	14,5
Vfinal Faquosa [mL]	472,5	452,5
Vtotal [mL]	485	467
Qdade adsorvida[mL]	62,5	60,5
P adsorvida [%]	83,33	80,67

Pode-se verificar, a partir destes testes preliminares, que o comportamento da adsorção de contaminantes orgânicos em bagaço de cana é praticamente independente do tempo (visto que a cinética é muito rápida com tempo de equilíbrio inferior a 5 min).

ANEXO I

METODOLOGIAS UTILIZADAS

DETERMINAÇÃO DA DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGÊNIO

(Metodologia: Manual do Meio Ambiente - FEEMA, 1983)

1 - Reagentes:

- a) **Solução de Sulfato de Manganês:** dissolver 480 g de $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ou 400 g de $\text{MnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em água destilada, filtrar e completar o volume para 1000 mL;
- b) **Solução Alcalina de Iodeto de Azida:** dissolver 500 g de NaOH (ou 700 g de KOH) e 135 g de NaI (ou 150 g de KI) em água destilada e diluir a 1000 mL. Adicionar 10 g de azida de sódio NaN_3 , dissolvidos em 40 mL de água destilada;
- c) **Solução de Tiosulfato de Sódio 0,025N:** dissolver 6,205 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ em água destilada e diluir para 1000 mL. Preservar com 5 mL de clorofórmio por litro de solução. Padronizar a solução de Na_2SO_3 com uma solução de bi-iodato ou dicromato de potássio;
- d) **Solução Indicadora de Amido:** adicionar 5 a 6 g de amido em um gral de porcelana e uma pequena quantidade de água destilada até formar uma pasta. Colocar esta pasta em um béquer com 1000 mL de água em ebulição, ferver por alguns min e deixar sedimentar por uma noite. Retirar o sobrenadante e preservá-la com 1,25 g ácido salicílico ou 1mL de tolueno;
- e) **Solução de Bi-iodato de Potássio 0,025N:** pesar 812,4 mg de $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$, dissolver em água deionizada e completar a 1 L em balão volumétrico;
- f) **Solução Tampão de Fosfato:** dissolver 8,5 g de fosfato monobásico de potássio (KH_2PO_4), 21,75 g de fosfato dibásico de potássio (K_2HPO_4), 33,4 g de fosfato dibásico de sódio hepta-hidratado ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e 1,7 g de cloreto de amônio (NH_4Cl) em 500 mL de água destilada. Diluir a 1000 mL;
- g) **Solução de Cloreto de Cálcio:** dissolver 27,5 g de CaCl_2 anidro em água destilada e diluir a 1000 mL;
- h) **Solução de Cloreto Férrico:** dissolver 0,25 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em água destilada e completar o volume a 1000 mL;
- i) **Solução de Sulfato de Magnésio:** dissolver 22,5 g de sulfato de magnésio ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) em água destilada e diluir a 1000 mL;
- j) **Ácido Sulfúrico Concentrado;**

Obs.: Manter as soluções em frascos de vidro escuro e à temperatura ambiente, exceto a solução alcalina de iodeto de azida, que deve ser mantida em frasco de polietileno.

2 - Procedimento:

- Separar os frascos de DBO e observar se o volume do frasco para o 1º dia e 5º dia são próximos;
- Preparar a água de diluição, adicionando ar comprimido por pelo menos 2 h;
- Adicionar 1 mL das seguintes soluções para cada litro de água: solução tampão de fosfato, solução de sulfato de magnésio, solução de cloreto de cálcio e solução de cloreto férrico;
- Adicionar a cada frasco 3,333 mg do inibidor de nitrificação 2-cloro-6 (triclorometil) piridina; quando a amostra apresentar alta concentração de compostos nitrogenados;
- Acrescentar água de diluição até a metade do frasco e fechá-lo;
- Adicionar o volume da amostra desejada e completar o volume do frasco com água de diluição, tomando cuidado para não ocorrer a formação de bolhas e fechá-lo;
- Determinar o oxigênio dissolvido dos frascos do 1º dia da seguinte forma: acrescentar 2 mL da solução de sulfato manganoso e 2 mL da solução de iodeto alcalina de azida, agitar cerca de 25 vezes, esperar que os flocos formados sedimentem, adicionar 2 mL de ácido sulfúrico concentrado e agitar cerca de 25 vezes;
- Medir 200 mL da solução do frasco, acrescentar 1mL da solução de amido e titular com tiosulfato de sódio 0,025 N até o desaparecimento da coloração azul;
- Anotar o volume gasto de tiosulfato de sódio 0,025 N.

Obs.: fazer uma amostra apenas com água de diluição para comprovar a metodologia, tanto para o frasco claro (1º dia) como para o escuro (5º dia).

3 - Cálculo:

$$DBO[mg/L] = \frac{(OD_1 \times V_{frasco} - OD_5 \times V_{frasco})}{V_{amostra}} \times f_D$$

OD_1 = concentração de oxigênio dissolvido da amostra no 1º dia [mgO₂/L];

OD_5 = concentração de oxigênio dissolvido da amostra no 5º dia [mgO₂/L];

V_{frasco} = Volume do frasco [mL];

V_{amostra} = Volume da amostra [mL];

f_D = fator de diluição.

DETERMINAÇÃO DA DEMANDA QUÍMICA DO OXIGÊNIO

Metodologia DQO (Método da HACH - Espectrofotômetro)

1) Preparação dos reagentes para medida de DQO

- **Solução de ácido sulfúrico e sulfato de prata:**

Dissolver, completamente, 5 g de Ag_2SO_4 (98 %) em 750 mL de H_2SO_4 (95-97 %).

- **Solução de dicromato de potássio:**

Secar o sal a 105 °C por 2 horas.

Faixa desejada: 1N (**p/ faixa de 150 a 1500 ppm**): pesar 49,0317 g

0,1N (**p/ faixa de 0 a 150 ppm**): pesar 4,9032 g

Preparar 1000 mL de solução.

Secar bem o dicromato na estufa por 2 h a 105 °C, dissolver em aproximadamente 480 mL de água, adicionar 33,2 g de HgSO_4 , acrescentar lentamente, 167,2 mL de H_2SO_4 e completar o volume para 1000 mL.

2) Ordem de adição dos reagentes no tubo HACH:

Adicionar no tubo nesta ordem:

40 mg de HgSO_4 (já está na solução de dicromato)

2,5 mL, exatamente, da solução de $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Ag}_2\text{SO}_4$

0,3 mL, exatamente, de água destilada

0,5 mL, exatamente, da solução de dicromato.

2,0 mL, exatamente, da amostra

Proceder de acordo com o roteiro para análise de DQO: Colocar a amostra por 2 horas num biodigestor, e em seguida fazer a leitura da absorbância no espectrofotômetro (Leitura da absorbância em $\lambda = 620$ nm).

Curva de calibração com biftalato de potássio: $y = (2986,2 \lambda - 1,653) f_D$

DETERMINAÇÃO DE ÓLEOS E GRAXAS

(Método da partição gravimétrica)

Solvente: Diclorometano + metanol (93:7 em volume)

1. Para uma amostra de 50 mL (água + óleo): acidificar com 0,25 mL de ácido clorídrico a 50 % em volume.
2. Transferir a amostra para o funil de separação. Lavar cuidadosamente o frasco de coleta com 15 mL do solvente orgânico e transferir para o funil de separação. Adicionar mais 25 mL do solvente no funil de separação e agitar vigorosamente por aproximadamente 2 min. Aguarde as camadas se separarem: a fase aquosa ficará em cima e a fase orgânica em baixo.
3. Transferir a fase orgânica para um balão previamente tarado, em balança analítica, utilizando um funil contendo papel de filtro e cerca de 1 g de sulfato de sódio anidro.
4. À parte aquosa restante no funil de separação, adicione 40 mL do solvente. Agitar vigorosamente por aproximadamente 2 min. Aguarde as camadas se separarem: novamente, a fase aquosa ficará em cima e a fase orgânica em baixo.
5. Transferir novamente a fase orgânica para o balão onde já está a anterior. Recolher a fase aquosa num erlenmeyer e descartá-la.
6. Lavar o papel de filtro com 10 mL de solvente, utilizando 2 porções de 5 mL.
7. Destilar (temperatura máxima de 70 °C) o solvente contido no balão quase até a secura (aproximadamente 40 min) deixando um volume de aproximadamente 10 mL. Retirar o balão do condensador e levar à secura em banho-maria (aproximadamente 8 horas) (temperatura 70 °C, para evitar evaporação rápida da água).
8. Remover os vapores de éter, passando ar, utilize uma bomba de vácuo por aproximadamente 1 min.
9. Coloque o balão no dessecador por 30 min, após este tempo pese o balão em balança analítica.

Solvente: N-hexano

1. Para uma amostra de 50 mL (água + óleo): acidificar com 0,25 mL de ácido clorídrico a 50 % em volume.

2. Transferir a amostra para o funil de separação. Lavar cuidadosamente o frasco de coleta com 15 mL do solvente orgânico e transferir para o funil de separação. Adicionar mais 25 mL do solvente no funil de separação e agitar vigorosamente por aproximadamente 2 min. Aguarde as camadas se separarem: a fase orgânica ficará em cima e a fase aquosa em baixo. Retire a parte aquosa para um erlenmeyer, não jogue fora.
3. Transferir a fase orgânica para um balão previamente tarado, em balança analítica, utilizando um funil contendo papel de filtro e cerca de 1 g de sulfato de sódio anidro.
4. Retornar a parte aquosa, obtida no item 2, ao funil de separação, lavando o erlenmeyer com 15 mL do solvente. Repita todo o procedimento dois, neste caso, não existe necessidade de preservar novamente a fase aquosa.
5. Lavar o funil de separação em 20 mL do solvente e recolher no balão. Lavar o papel de filtro com 10 mL de solvente, utilizando 2 porções de 5 mL.
6. Destilar (temperatura máxima de 70 °C) o solvente contido no balão quase até a secura (aproximadamente 40 min) deixando um volume de aproximadamente 10 mL. Retirar o balão do condensador e levar à secura em banho-maria (aproximadamente 8 horas) (temperatura 70 °C, para evitar evaporação rápida da água).
7. Remover os vapores de éter, passando ar, utilize uma bomba de vácuo por aproximadamente 1 min.
8. Coloque o balão no dessecador por 30 min, após este tempo pese o balão em balança analítica.

GUIA DE PRÁTICA DE ANÁLISE IMEDIATA DE COMBUSTÍVEIS SÓLIDOS

U F M G		Prática EMA003-02AI	
Curso de Engenharia Mecânica		Prática de Análise Imediata - EMA003	
Responsável: Prof. Paulo Cesar da Costa Pinheiro		Estabelecido em 01/12/98 / Revisado em 10/04/2000	
MATERIAIS NECESSÁRIOS			
Amostra de Combustível	01	Estufa de Secagem	01
Mufla 900°C	01	Balança precisão 1mg	01
Cadinho	01	Tomada 110V	01
PROCEDIMENTO			

Determinação do Teor de Umidade

- 1) Pesar de 1,0 g do combustível, com precisão 1mg em um cadinho SEM tampa.
- 2) Colocar na Estufa a 105 ± 5 °C durante uma hora e meia.
- 3) Retirar da estufa e colocar no dessecador para esfriar
- 4) Pesar com a mesma precisão.

Determinação do Teor de Matéria Volátil

- 1) Colocar 1,0 g de combustível, isento de umidade e de granulometria inferior a 0,210 mm e superior a 0,150 mm em um cadinho **COM** tampa, previamente seco e tarado.
- 2) Colocar o cadinho com a amostra de carvão vegetal sobre a porta da mufla previamente aquecida a 980 ± 10 °C durante 3 min.
- 3) Após 3 min, colocar o cadinho no meio da mufla e deixá-lo por 7 min com a porta fechada.
- 4) Retirar a amostra da mufla, deixar resfriar no dessecador e determinar a massa final.

Determinação do Teor de Cinzas

- 1) Colocar 1,0 g de combustível, isento de umidade e de granulometria inferior a 0,210 mm, em um cadinho **SEM** tampa, previamente seco e tarado.
- 2) Colocar o cadinho com a amostra de combustível e na mufla previamente aquecida a 700 ± 10 °C.
- 3) Deixar o cadinho na mufla até que o carvão se queime completamente.
- 4) Retirar a amostra da mufla, esfriar no dessecador e determinar a massa final.

Determinação do Teor de Carbono Fixo

- 1) A determinação do carbono fixo é feita por diferença entre a soma dos teores [%] de umidade, matéria volátil e cinzas e 100 %.

Precisão

Os resultados devem ser obtidos em duplicata e não devem diferir na determinação do teor de umidade de 5 %, na determinação do teor de matéria volátil de 2 %, e na determinação do teor de cinzas de 10 %.

MANUSEIO DO MATERIAL

Deve-se tomar os seguintes cuidados:

- 1) Verificar se as tomadas utilizadas são para 110 V.
- 2) Nunca colocar uma amostra quente sobre a balança.
- 3) Manipular a balança com cuidado.
- 4) Manipular o cadinho com cuidado.
- 5) Manter o dessecador fechado.

RESULTADOS ESPERADOS

- 1) Anotar todos os resultados dos ensaios realizados.
- 2) Os resultados obtidos para umidade, matéria volátil, cinzas e carbono fixo devem ser apresentados com no máximo 3 algarismos significativos e nunca mais de 1 algarismo depois da virgula [%].
- 3) Descrever todas as dificuldades encontradas na prática. Sugestões para o aperfeiçoamento desta prática serão bem vindas.
- 4) Conclusões: E d'ai? O que você aprendeu que não estava nos livros, ou foi ensinado em sala de aula, que você teve de descobrir (criar, imaginar, chutar etc), para chegar ao resultado final?

APROVAÇÃO

Executor:

Responsável:

<http://www.demec.ufmg.br/disciplinas/ema003/ema003.htm>

Esta página foi atualizada em 26/Abril/2002

Os direitos autorais desta página são protegidos pela Lei 9.610, de 19.02.1998.