

REMOÇÃO DE GASOLINA PRESENTE EM CORPOS D'ÁGUA UTILIZANDO PALHA DO MILHO COMO ADSORVENTE EM LEITO DIFERENCIAL

Lígia Maria Ribeiro Lima (1); Raissa Menezes de Sousa (1); Raquel Kethy Patrício Cardoso (2); Heloiza Witória de Sousa Aguiar (3); Lenilde Mérgia Ribeiro Lima (4); Vera Lúcia Meira de Moraes Silva (5)

¹*Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Estadual da Paraíba, Paraíba, Brasil.
ligiauepb@gmail.com*

^{2,3,5}*Departamento de Química, Universidade Estadual da Paraíba, Paraíba, Brasil.*

⁴*Unidade Acadêmica de Engenharia de Biotecnologia e Bioprocessos, Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, Brasil.*

Resumo: O avanço da tecnologia industrial e a ocorrência de acidentes envolvendo derramamento de petróleo tem resultado na geração de resíduos industriais e águas contaminadas. Nesse sentido, essa pesquisa visou ampliar o estudo do poder adsorptivo do resíduo de planta nativa da região Nordeste, palha do milho, quando colocada em contato com o adsorbato gasolina presente em corpos aquáticos, por meio do processo de adsorção. Foram realizados experimentos para obtenção das curvas cinéticas caracterizando a dinâmica da adsorção, estudo do poder adsorptivo da palha do milho na forma de pó por meio das isotermas obtidas pela análise de equilíbrio e do estudo da adsorção utilizando processo em leito diferencial, para o sistema água/gasolina/palha do milho na forma particulada. A cinética de adsorção ocorreu de forma rápida. A isoterma de equilíbrio foi bem reproduzida nos experimentos com a palha do milho na forma de pó, e apresentou um bom ajuste pelo modelo de Langmuir. Observou-se que apesar do pouco tempo de contato, mais de 90% da gasolina foi adsorvida, chegando até 100% para o caso da concentração inicial de contaminante igual a 5%. Esse resultado indica que a biomassa palha do milho na forma particulada pode ser utilizada como adsorvente na remoção de derivados do petróleo, como a gasolina.

Palavras-chave: Remoção de gasolina, adsorção, palha do milho.

Introdução

A qualidade dos ecossistemas aquáticos tem sido alterada em diferentes escalas nas últimas décadas. Fator este, desencadeado pela complexidade dos usos múltiplos da água pelo homem, os quais acarretaram em degradação ambiental significativa e diminuição considerável na disponibilidade de água de qualidade, produzindo inúmeros problemas ao seu aproveitamento (PEREIRA, 2014). É clara a necessidade de água limpa para manter um ambiente de vida saudável e seguro às pessoas e animais. Um fator que influencia a viabilidade do sistema hídrico da Terra é a necessidade de remover impurezas das águas residuais antes de descarregá-las ou, preferivelmente, reutilizá-las.

Muitas dessas águas residuais apresentam hidrocarbonetos originados dos processos de produção nas indústrias de plásticos, borrachas sintéticas, tintas, corantes, solventes, detergentes, explosivos, produtos farmacêuticos, que derivam do petróleo. Além disso, pode-se citar a contaminação causada pelo petróleo, ocasionada pelo derramamento de petróleo bruto ou de seus produtos refinados, decorrentes de problemas nos tanques de armazenamento ou plataformas, vazamentos em navios ou explosões de poços (SOUZA *et al.*, 2011).

Os eventuais derramamentos de petróleo, principalmente, após o desastre no Golfo do México no ano de 2010, aumentaram a preocupação ambiental mundial no que diz respeito ao desenvolvimento de materiais e métodos que tenham a capacidade de remover, recuperar e degradar o óleo (RADETIC *et al.*, 2008; CALDAS, 2017). Devido a estas implicações ambientais, novas tecnologias têm sido pesquisadas para o desenvolvimento de métodos alternativos de tratamento de efluentes que combinem índices cada vez menores de substâncias tóxicas e baixo custo. A adsorção apresenta-se como um método alternativo ao tratamento destes efluentes (PERIN *et al.*, 2006).

Dentre as alternativas propostas está o estudo da adsorção em leito diferencial, projetado em escala bancada com o propósito de simular o corpo d'água real contaminado. A nomenclatura leito diferencial refere-se à consideração adotada para avaliar a dinâmica da adsorção na forma de um volume de controle (valores geométricos inferiores ao plano real) com o objetivo de minimizar a complexidade na obtenção dos dados da pesquisa, para futuramente utilizar esses resultados em escala ampliada (real).

O processo de adsorção usando biomassas como adsorvente vem sendo uma alternativa potencialmente atrativa e econômica para o tratamento de diversos tipos de efluentes. Alguns adsorventes de baixo custo são resíduos de operação agrícola ou industrial que estão facilmente disponíveis em grande quantidade, o que os torna uma matéria-prima de baixo custo (COELHO *et al.*, 2014).

Novos materiais adsorventes têm despertado grande interesse no meio científico. O estudo da utilização de biomassas como adsorventes de óleos e graxas, obtidas de plantas originárias da região Nordeste, vem sendo desenvolvido por nosso grupo de pesquisa. Foram avaliadas biomassas, tais como: cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*); mandacaru (*Cereus jamacaru*) (LIMA, 2010; LIMA *et al.*, 2014; SILVA *et al.*, 2014); sisal (*Agave sisalana*) (LIMA *et al.*, 2016); palma forrageira (*Opuntia ficus*) (LIMA *et al.*, 2018).

O estudo objetivou avaliar a eficiência adsorptiva da biomassa palha do milho (*Zea mays L.*) na forma particulada (pó), obtida a partir de secagem natural, quando utilizada para remoção de gasolina presente em corpos d'água. O desempenho adsorptivo da biomassa foi avaliado por meio da análise das curvas cinéticas, as quais caracterizam a dinâmica de adsorção entre o adsorvente palha do milho e a mistura contaminante sintética água/gasolina; das isothermas obtidas pela análise de equilíbrio e da quantidade adsorvida calculada utilizando-se sistema em leito diferencial.

Metodologia

Os experimentos de adsorção foram desenvolvidos no Laboratório de Pesquisas em Ciências Ambientais (LAPECA)/UEPB/Campina Grande e no Laboratório de Solos do CDSA/UFCG/Sumé. O contaminante usado foi gasolina (adsorbato) e o bioadsorvente foi a palha do milho na forma particulada.

Preparação da Biomassa: Inicialmente realizou-se a preparação da biomassa, anteriormente seca em temperatura ambiente (Figura 1a), com pequenos cortes da palha do milho (Figura 1b); em seguida a palha do milho foi triturada em moinho de facas para obtenção do pó com granulometria uniforme (Figura 1c), obedecendo ao intervalo de 1 a 2 mm para a granulometria, conforme destacado em Lima (2010).



(a)



(b)



(c)

Figura 1. Palha do milho *in natura*, seca em temperatura ambiente (a); Palha do milho cortada em pedaços pequenos (b); Palha do milho na forma particulada obtida utilizando moinho de facas (c).

Cinética de Adsorção: Para o estudo da cinética de adsorção foram utilizados dez frascos erlenmeyer, inicialmente foram adicionados 20 mL de água com auxílio de uma proveta de 50

mL em cada erlenmeyer e 1,204 g do adsorvente palha do milho na forma de pó. Os dez frascos erlenmeyer permaneceram 5 minutos sob agitação em mesa agitadora, com velocidade de 130 rpm. Após 5 minutos a cada erlenmeyer foi adicionada a biomassa palha do milho na forma particulada, com tempos crescentes de 5 a 60 minutos. Assim que o tempo de agitação de cada erlenmeyer chegou ao fim os mesmos foram retirados da mesa agitadora, e a mistura heterogênea água/gasolina/palha do milho em pó, de cada erlenmeyer, foi transferido para uma proveta de 50 mL para a análise volumétrica do contaminante adsorvido pela biomassa.

Estudo do Equilíbrio: No procedimento de obtenção das isotermas de equilíbrio para o sistema água/gasolina/palha do milho (pó) foi utilizada uma mesa agitadora, na qual foram colocados 10 frascos erlenmeyer contendo quantidades determinadas da biomassa palha do milho (pó) e água contaminada com gasolina, variando a concentração inicial de gasolina de 5 a 50%. As medições do contaminante e da água foram realizadas com auxílio de provetas de 10 e 50 mL. Após adicionar a água e a gasolina nos frascos erlenmeyer, os mesmos foram colocados na mesa agitadora em movimento, sendo em seguida acrescentada a biomassa palha do milho na forma de pó. Os dez frascos erlenmeyer ficaram durante 60 minutos sob agitação com velocidade de 130 rpm. Assim que o tempo de agitação de cada erlenmeyer chegou ao tempo pré-determinado, cada um foi retirado da mesa agitadora e a mistura heterogênea água/gasolina/palha do milho (pó) foi transferida para um béquer, separando a biomassa com auxílio de uma peneira da fase líquida para que fosse possível fazer a análise volumétrica da gasolina adsorvida.

Capacidade Adsorativa: A metodologia para o processo de adsorção em leito diferencial consistiu em adicionar 4000 mL (4 L) da mistura heterogênea água/gasolina ao recipiente retangular de vidro (Figura 2a), posteriormente foi acrescentada a palha do milho na forma particulada à tela de alumínio (Figura 2b) formando um leito com uma camada de espessura de 3 mm. Por fim, a tela de alumínio com a camada de biomassa palha do milho foi sobreposta ao reservatório retangular de vidro (Figura 2c), para que a biomassa e a dispersão água/gasolina ficassem em contato físico direto, permanecendo por tempos pré-estabelecidos variando de 5 a 120 minutos. Todos os experimentos foram realizados em triplicata, com percentuais do contaminante gasolina iguais a 5; 6,25; 7,5 e 10% em relação ao total da mistura heterogênea.

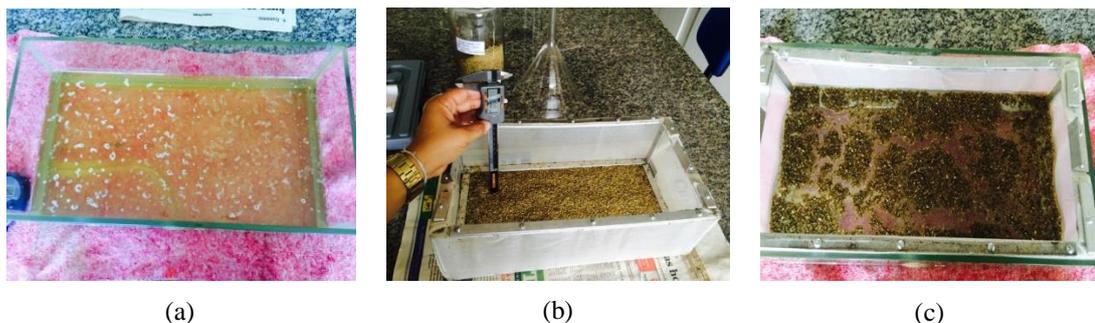


Figura 2. Recipiente retangular de vidro com a mistura heterogênea água/gasolina (a); Tela de alumínio com camada de biomassa palha do milho (pó) de espessura 3 mm (b); Tela com palha do milho (pó) imersa no reservatório de vidro simulando corpo aquático contaminado com gasolina.

O cálculo da quantidade adsorvida do contaminante gasolina é definido pela seguinte equação matemática:

$$q = \frac{[d_{gasolina} (V_{inicial\ gasolina} - V_{final\ gasolina})]}{m_{palha\ do\ milho}}$$

Em que: q é quantidade de gasolina adsorvida ($\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$); $d_{gasolina}$ densidade relativa da gasolina (adimensional)=0,75; m_{palha} massa da palha do milho (g)=1,204 g; $V_{inicial\ gasolina}$ volume inicial de gasolina (mL) e $V_{final\ gasolina}$ volume final de gasolina (mL).

Resultados e Discussão

Cinética de Adsorção: Na Figura 3 estão apresentadas as curvas cinéticas de adsorção de gasolina dispersa em água, usando como adsorvente a palha do milho na forma particulada, para a relação entre o volume de contaminante por grama de biomassa igual a 10 (40 mL H_2O +12 mL gasolina+1,204 g biomassa).

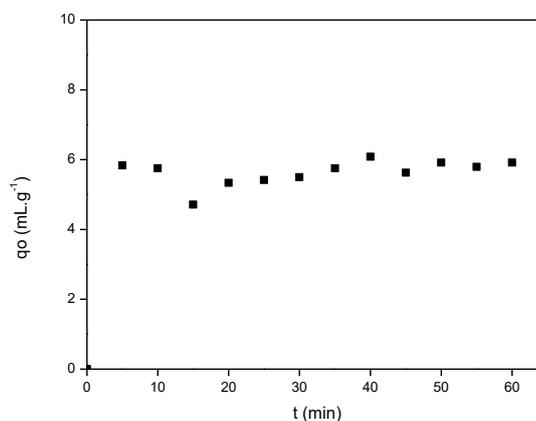


Figura 3. Curva da cinética de adsorção da água contaminada com gasolina em contato com palha do milho na forma particulada.

Os resultados experimentais obtidos por meio do estudo da cinética de adsorção, utilizando a biomassa triturada por moinho de facas evidenciaram uma adsorção rápida, tendo início nos primeiros 5 minutos do contato entre o adsorvente palha do milho e o adsorbato gasolina. Campos *et al.* (2018) ao avaliar a capacidade adsortiva do carvão do sabugo de milho na remoção de ácido naftênico em mistura modelo de querosene de aviação, observou que a quantidade média de gasolina adsorvida foi de aproximadamente 6,0 mL por grama de biomassa e que a evolução cinética foi rápida atingindo o equilíbrio em 240 minutos.

Equilíbrio na Adsorção: Na Figura 4 está apresentada a curva da isoterma de equilíbrio de adsorção de gasolina dispersa em água, usando como adsorvente a palha do milho na forma particulada.

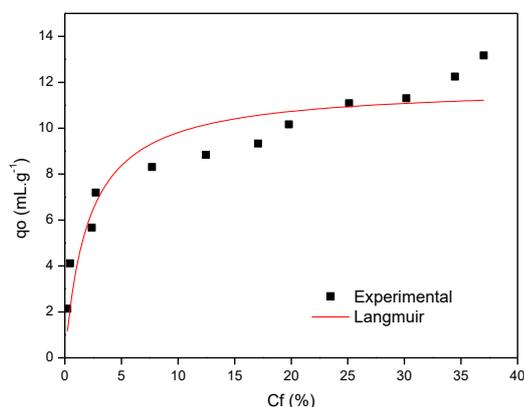


Figura 4. Isoterma de adsorção de gasolina dispersa em água, utilizando palha do milho como adsorvente.

Conforme ilustrado na curva da cinética de adsorção (Figura 4), com a relação 10 foram obtidas as maiores quantidades adsorvidas de gasolina. Determinando com que fosse a melhor relação para aplicarmos o modelo matemático. Portanto, a partir da curva de equilíbrio pode-se observar que a quantidade máxima de contaminante adsorvido foi 13 mL de gasolina por g de biomassa, e que o modelo de Langmuir ajustou-se bem aos dados experimentais.

Capacidade Adsorvida: Na Figura 5 está apresentada a curva dos valores obtidos para a quantidade adsorvida de gasolina (q) com relação a variação da concentração inicial do contaminante (C). Nos ensaios de adsorção em leito diferencial, em que a espessura do leito de biomassa palha do milho ($pó$) era de 3 mm, as concentrações iniciais de gasolina utilizadas foram 5; 6,25; 7,5 e 10%, mantendo-se 10 minutos de contato.

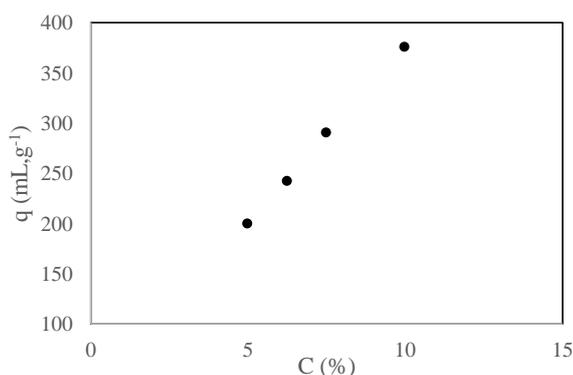


Figura 5. Quantidade adsorvida de gasolina utilizando biomassa palha do milho na forma particulada.

Observa-se que a quantidade adsorvida em mL de gasolina por grama de biomassa em relação à concentração final de gasolina cresceu com o aumento da concentração, como era de se esperar, apresentando um valor máximo de aproximadamente 400 mL. Apesar do pouco tempo de contato, mais de 90% da gasolina foi adsorvida, chegando até 100% para o caso da concentração inicial igual a 5%.

Campos *et al.* (2018) avaliou a capacidade adsortiva do carvão do sabugo de milho na remoção de ácido naftênico em mistura modelo de querosene de aviação e concluiu que a isoterma de adsorção apresentou comportamento favorável, sendo o modelo de Langmuir que melhor representou o processo, a capacidade máxima adsortiva foi de 564 mg.g⁻¹. O carvão demonstrou potencial técnico para remover ácido naftênico em mistura modelo de querosene de aviação.

Conclusões

A cinética de adsorção, usando a palha de milho na forma particulada como adsorvente de gasolina ocorreu de forma rápida e apresentou valores em torno de 6,0 mL na capacidade de adsorção por grama de biomassa. A curva de equilíbrio (isotermas) foi bem reproduzida no experimento realizado com a biomassa palha do milho e as isotermas de equilíbrio apresentaram um bom ajuste pelo modelo de Langmuir. A quantidade de gasolina adsorvida, no processo simulado de leito diferencial, chegou ao valor de 100% para o caso da concentração inicial igual a 5%. Esse resultado indica que a biomassa palha do milho na forma particulada pode ser utilizada como adsorvente na remoção de derivados do petróleo, como a gasolina.

Referências

- CALDAS, A. S.; VIANA, Z. C. V.; SANTOS, V. L. C. S. (2017). Fibras de cocos nucifera como sorvente de petróleo em ambiente marinho. **Acta Brasiliensis**, v. 1, n. 1, p. 13-18. Disponível em: <<http://revistas.ufcg.edu.br/actabra/index>>. Acessado em 06 de jul. de 2018.
- CAMPOS, N. F.; BARROS JR., M. C. G.; CAVALCANTI, J. V. F. L.; BARBOSA, C. M. B. M.; DUARTE, M. M. M. B. **Cinética e equilíbrio de adsorção de ácido naftênico em mistura modelo de querosene de aviação utilizando carvão de sabugo de milho como adsorvente**. 12º Encontro Brasileiro sobre Adsorção (12º EBA). Gramado, RS, 2018.
- COELHO, F. C.; GONÇALVES JR., A. C.; SOUSA, R. F. B.; SCHWANTES, D.; MIOLA, A. J.; DOMINGUES, C. V. R. Uso de técnicas de adsorção utilizando resíduos agroindustriais na remoção de contaminantes em águas. **Journal of Agronomic Sciences**, v. 3, n. especial, p. 317. Umuarama, 2014.
- LIMA, L. M. R. **Avaliação de contaminantes orgânicos presentes em efluentes aquosos mediante leito fixo de biomassa em escala ampliada**. Tese de Doutorado em Engenharia de Processos, UFCG. Campina Grande, PB, 109 p., 2010.
- LIMA, L. M. R.; ALVES, A. H. A.; TAVARES, D.; ARAÚJO, J. K. P.; LIMA, L. M. R.; SILVA, V. L. M. M. **Estudo da eficiência adsorptiva da biomassa palma forrageira (*Opuntia ficus*) sem casca para uso na remoção de contaminantes orgânicos em águas de descarte**. 12º Encontro Brasileiro sobre Adsorção (12º EBA). Gramado, RS, 2018.
- LIMA, L. M. R.; COSTA, K. J. B.; OLIVEIRA, E. D. C.; OLIVEIRA, E. K. G.; SANTOS, T. C.; SILVA, V. L. M. M. **Utilização do mandacaru (*Cereus jamaru*) como biomassa adsorvente de gasolina presente em corpos d'água**. 10º Encontro Brasileiro sobre Adsorção (10º EBA), CD-Rom. Guarujá, SP, 2014.
- LIMA, L. M. R.; OLIVEIRA, E. D. C.; NEPOMUCENO, T. C. DINIZ, N. M. R.; SILVA, V. L. M. M.; ALMEIDA, M. M. **Caracterização e uso da mucilagem do sisal (*Agave sisalana*) na adsorção de gasolina em leito diferencial**. XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química (21º COBEQ). Fortaleza, CE, 2016.
- PEREIRA, R. da S. (2014). **Identificação e caracterização das fontes de poluição em sistemas hídricos**. IPH – UFRGS, v. 1, n. 1, p. 20-36. Disponível em: <<http://www.abrh.org.br/informacoes/rerh.pdf>>. Acessado em 05 jul. de 2018.
- PERIN, P.; PIVA, J. D.; BARROS, S. T. D.; SANTOS, O. A. A. **Remoção do corante reativo azul pela adsorção em carvão ativado**. Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, PR, 2006.
- RADETIC, M.; VESNA, I.; RADOJEVIC, D.; MILADINOVIC, R.; JOCIC, D.; JOVANCIC. Efficiency of recycled wool-based nonwoven material for the removal of oils from water. **Chemosphere**, 70(3): 525-530, 2008.
- SILVA, V. L. M. M.; COSTA, K. J. B.; OLIVEIRA, E. D. C.; OLIVEIRA, E. K. G.; SANTOS, T. C.; LIMA, L. M. R. **Adsorção de contaminantes derivados do petróleo utilizando mandacaru (*Cereus jamaru*) como biomassa adsorvente**. 10º Encontro Brasileiro sobre Adsorção (10º EBA), CD-Rom. Guarujá, SP, 2014.
- SOUZA, R. S.; LIMA, L. M. R.; SILVA, V. L. M. M. Adsorção de óleo diesel em sistema de leito diferencial com biomassa bagaço de cana-de-açúcar. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos - REMAP**, v. 6, p. 123-126, 2011.