

UTILIZAÇÃO DE BIOMASSAS PARA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE SOLVENTES ORGÂNICOS

Juliana Marques Araújo Marques França¹
Andrezza de Araújo Silva Gallindo²
Thianne Silva Batista Barbosa³
Thiago Rodrigo Barbosa Barros⁴
Meiry Gláucia Freire Rodrigues⁵

RESUMO

A poluição por derivados do petróleo em efluentes aumentou consideravelmente nas últimas décadas, desta forma, pode-se afirmar que essa problemática tem levado a um grande interesse no que se refere ao estudo e desenvolvimento de métodos e materiais para a retenção de óleos, somados às buscas por técnicas de baixo custo. Tem-se registrado um aumento significativo em pesquisas tecnológicas com o uso de biomassas como material biossorvente de compostos orgânicos devido às propriedades adsorptivas, abundância e ser uma fonte renovável. Os materiais foram caracterizados por difração de raios X (DRX) e Fluorescência de raios X (FRX). Para determinar a capacidade de adsorção as biomassas foram utilizadas para adsorver diferentes solventes orgânicos como a gasolina, o querosene e óleo diesel. De acordo com os resultados de caracterização foi possível observar a formação das estruturas das biomassas com os difratogramas de raios X. Os resultados de Fluorescência indicaram que as biomassas apresentam alto teor de SiO_2 e Al_2O_3 em suas composições química. Os testes para determinação da capacidade de adsorção dos compostos orgânicos apresentaram maior valor de 4,42 (g/g) para o bagaço da cana de açúcar (CBCA) como biomassa quando adsorve a gasolina. Para a adsorção do querosene o pó da casca de coco (PCCV) apresentou maior capacidade de 3,17 (g/g). E na adsorção do diesel, a maior capacidade apresentada de 2,59 (g/g) foi utilizando a biomassa cinza da casca de arroz (CCA). Assim, todas biomassas utilizadas nesse estudo apresentaram capacidades promissoras para a adsorção de compostos orgânicos.

Palavras-chave: Capacidade de Adsorção, Biomassas, Recursos Renováveis

INTRODUÇÃO

O petróleo bruto é uma importante fonte de energia não renovável no setor industrial moderno, bem como uma matéria-prima essencial para a produção de produtos químicos e polímeros sintéticos (BEN JMAA e KALLEL, 2019).

¹ Mestre pelo curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, UFCG, juliana.marques@eq.ufcg.edu.br

² Graduado pelo Curso de Química Industrial pela Universidade Estadual da Paraíba - UEPB, andrezzaaraujos.g@gmail.com

³ Mestre pelo curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, UFCG, thianne.silva@gmail.com

⁴ Mestre pelo curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, UFCG, thiagojdbarbosa@gmail.com

⁵ Doutor pela Université de Poitiers, França, meiry.rodrigues@ufcg.edu.br

Para atender à crescente demanda de energia, os recursos de petróleo fóssil estão sendo superexplorados. O derramamento de óleo de petróleo bruto é uma preocupação ambiental crescente que contamina as águas oceânicas e límbricas, bem como o solo, se o derramamento de óleo ocorrer na terra. Mais de 5 milhões de toneladas de petróleo bruto são transportadas anualmente através do oceano para águas costeiras que são mais propensas a derramamentos de óleo (HUSSAIN et al., 2020).

Desta forma, uma maneira estudada para amenizar esse impacto tem sido a utilização da biomassa que é adsorvente de compostos orgânicos, por causa do baixo custo, abundância e por ser um material biodegradável e sustentável, fornecendo uma excelente viabilidade para o estudo.

A biomassa é toda matéria orgânica que pode ser transformada em energia mecânica, térmica ou elétrica. A biomassa pode ser extraída de madeiras, da agricultura (soja, arroz, banana e cana-de-açúcar, entre outras) e rejeitos urbanos e industriais. Os derivados obtidos dependem tanto da matéria-prima utilizada (cujo potencial energético varia de tipo para tipo) quanto da tecnologia de processamento para obtenção dos energéticos (ANELL, 2018).

Desta forma, a técnica utilizada para a realização desse artigo será de adsorção utilizando como biomassas cinza do bagaço da cana-de-açúcar, cinza da casca do arroz e o pó da casca do coco verde analisando - se a sua eficácia nos adsorvatos gasolina, óleo diesel e querosene. a eficiência será analisada através da difração de raio x e capacidade de adsorção.

METODOLOGIA

O presente trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV), pertencente à Unidade Acadêmica de Engenharia Química, localizado no Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande (UAEQ/CCT/UFCG).

Matérias-primas

A matéria prima, casca de arroz, que foi utilizada neste trabalho é oriunda da cidade de Caicó, Rio Grande do Norte, Brasil.

Os cocos verdes in natura foram coletados na COCO BOM Ltda, localizada em Campina Grande, Paraíba, Brasil.

A cinza do bagaço de cana-de-açúcar que foi utilizada neste trabalho é proveniente do engenho Triunfo, localizado no município de Areia, Paraíba, Brasil.

Tratamento térmico e ácido da casca de arroz

O tratamento de casca de arroz consistiu em um tratamento térmico no qual se submeteu a casca de arroz a um aquecimento gradual da temperatura (patamares de 100 em 100 °C) até atingir a temperatura máxima (600 °C), na qual permaneceu por 4 horas. Depois se utilizou um processo de lixiviação o qual consistiu em refluxar a 100 °C, cerca de 25 g de casca de arroz em 500 mL de uma solução de HCl (1 mol/L) por 2 horas. Após a lixiviação, a casca residual foi lavada com água deionizada, seca a 110 °C por 4 horas e submetido ao mesmo tratamento térmico descrito anteriormente. Na Figura 1 estão apresentadas as fotos das cascas de arroz e após o tratamento.

Figura 1. (a) Foto das cascas de arroz (CA); (b) Foto das cinzas da casca de arroz (CCA).



Fonte: Própia (2021)

Tratamento do côco verde

As cascas dos côcos verdes foram submetidas as seguintes etapas para obtenção do pó: separação por corte da casca verde (epicarpo) e das fibras (mesocarpo), seleção das cascas verdes, lavagem com água deionizada 2 µS/cm para remoção de impurezas superficiais, secagem em estufa convencional QUIMIS Q317M-32, à 105,3°C por 24h (procedimento padrão do Instituto Adolfo Luiz (2008) para secagem de alimentos em estufa convencional), seguida de repouso das cascas secas em dessecador a vácuo por 20 minutos e medição do teor de umidade em balança com infravermelho Marte ID 200. A secagem e foi realizada em triplicata. Em seguida as cascas secas foram submetidas a moagem em moinho de rotor e

separação granulométrica utilizando conjunto de peneiras e a granulometria de 100-200 mesh de pó de casca de coco verde produzida, foi coletada e armazenada em saco hermético. Na Figura 2 estão apresentadas as fotos do côco verde e após o tratamento

Figura 2. (a) Foto das cascas do côco verde; (b) Foto do pó de casca do côco verde (PCCV).



Fonte: Própia (2021)

Cinzas do bagaço de cana de açúcar

Os bagaços de cana de açúcar foram tratados termicamente na Usina Triunfo. Na Figura 3 estão apresentadas as fotos da cana de açúcar e das cinzas do bagaço de cana de açúcar.

Figura 3. (a) Foto da cana de açúcar; (b) Foto da cinza do bagaço de cana de açúcar (CBCA).



Fonte: Própia (2021)

Caracterização

Difração de raios X

Neste trabalho foi utilizado o método de varredura que consiste na incidência dos raios X sobre a amostra em forma de pó, compactada sobre um suporte. O aparelho utilizado é da

marca Shimadzu XRD-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$, tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,020 em 2θ e tempo por passo de 1,0 s, com velocidade de varredura de $2^\circ(2\theta)/\text{min}$, com ângulo 2θ percorrido de 2 a 50° .

Fluorescência de raios X

As composições das amostras foram analisadas em um espectrômetro de raios X por energia dispersiva – S2 Ranger Bruker.

Capacidade de Adsorção

O teste de avaliação da capacidade de adsorção em solventes orgânicos foi baseado no método “Standard Methods of Testing Sorbent Performance of Adsorbents” baseado nas normas ASTM F716–82 e ASTM F726–99. Este teste constou do seguinte procedimento: em um recipiente Pyrex colocou-se o solvente a ser testado até uma altura de 2cm. Em um saquinho de chá colocou-se 0,15g do material adsorvente (Biomassas- CCBA e BCC) a ser testado. Esse conjunto é pesado e colocado na vasilha com o solvente, onde permanece por 30 minutos. Após esse tempo, deixou-se escorrer o excesso por 15 segundos e realizou-se uma nova pesagem. A quantidade de solvente adsorvida foi calculada a partir da equação 1.

$$\text{Ad} = \left(\frac{P_1 - P_2}{P_2} \right) * 100 \quad (1)$$

REFERENCIAL TEÓRICO

A contaminação da água é atualmente o meio ambiente mais importante questão importante em todo o mundo que precisa ser resolvida com uma prioridade base para o desenvolvimento sustentável. O fornecimento de livre de contaminantes água para uso doméstico e industrial é um enorme desafio. Além disso, a descarga de efluentes não tratados ou tratados de forma inadequada ter contendo contaminantes como corantes, metais pesados, pesticidas, resíduos farmacêuticos, microorganismos etc. de várias fontes tem levado à rápida deterioração dos recursos de água doce (Aruna et al., 2021).

Os derivados do petróleo são grandes influenciadores no que se refere a impactos ambientais, com isso pesquisas tem sido realizadas com o intuito de buscar soluções viáveis para essa problemática.

Os locais contaminados com petróleo bruto são infestados principalmente com n-alcano, cicloalcano e hidrocarbonetos aromáticos (Bao et al., 2012). Portanto, a limpeza desses locais contaminados é o maior desafio devido à persistência desses poluentes orgânicos no meio ambiente. As técnicas proeminentes aplicadas para limpar os locais contaminados com petróleo bruto foram baseadas em métodos físico-químicos como skimmers, barreiras, barreiras, flotação por ar dissolvido, dispersante ou spray de surfactante e adsorventes sintéticos ou à base de biomassa.

O adsorvente ideal deve ter alta área de superfície, baixa toxicidade, facilmente recuperável, econômico, descartável com segurança e matéria-prima facilmente disponível em escala comercial. Entre vários sorventes, materiais orgânicos e inorgânicos sintéticos e materiais orgânicos naturais foram relatados para adsorção de óleo de petróleo (Sidik et al., 2012). A adsorção é uma técnica que tem sido atrativa, pois além do baixo custo pode ser utilizada para o tratamento diversos tipos de efluentes.

A bioadsorção consiste em um processo de purificação em que materiais poluente 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, a serragem de madeira, o bagaço de cana, o sabugo de milho, o coco babaçu e o coco da praia, entre outros. Esses 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, 2003).

Os resíduos vegetais são compostos fundamentalmente de celulose e são utilizados muito facilmente para obtenção de energia, devido a pouca umidade e a facilidade de serem pré-processados, (SILVA; RUGGERO, 2014).

O bagaço e a palha de cana são considerados algumas das biomassas mais importantes na agricultura brasileira, sendo utilizadas para gerar energia nas usinas, além do excedente ser acrescido ao sistema elétrico. No entanto, grande parte é queimada ou retorna ao solo através da incorporação dos restos de cultura. Podemos citar outros resíduos tais como a casca de arroz, cascas de castanhas, côco da Bahia, côco de babaçu e dendê, cascas de laranjas, etc. (MMA, 2014).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Matéria-prima

Na Tabela 1 estão apresentados os resultados das análises químicas das cinzas de casca de arroz ativada termicamente (CCA) e do pó de casca do côco verde (PCCV).

Tabela 1 - Composição química das amostras.

Composição (%)	CCA	PCCV	CBCA
SiO ₂	96,16	8,19	49,16
Al ₂ O ₃	1,95	2,16	17,39
K ₂ O	-	18,60	4,64
CaO	-	17,17	5,40
Na ₂ O	-	15,80	-
MgO	-	13,80	9,80
SO ₃	-	8,42	2,20
Cl	-	6,32	0,64
P ₂ O ₅	-	6,00	3,82
Fe ₂ O ₃	-	1,33	1,14
CuO	-	0,12	-
ZnO	-	0,12	-
Impurezas	2,44		0,26

Fonte: Própia (2021)

Baseado nos resultados de análise química (Tabela 1), verificou-se que as cinzas de casca de arroz são constituídas basicamente de sílica (96,16%). 1,95 % de Al₂O₃ e 2,44 % de impurezas. Este resultado está de acordo com a literatura (Chandrasekhar, 2006) e pode ser explicado porque os tratamentos térmico e ácido foram eficientes para remover substancialmente a maioria das impurezas metálicas e produzindo cinzas de casca de arroz completamente branca (Krishnarao, 2001; Chen, 1991).

A composição do pó de casca de coco verde in natura (PCCV) está em concordância com a composição apresentada na literatura pelos autores Silva (1999), Lira et. al. (2014) e Agrizzi (2017), contendo principalmente SiO₂, K₂O, CaO, P₂O₅, SO₃, Fe₂O₃, MnO, TiO₂, ZnO, CuO. Segundo Lira et. al. (2014) a casca de coco verde também apresenta Cr₂O₃, entretanto vale salientar que a composição da casca de coco verde depende muito da época do ano, quantidade de chuvas e solo de cultivo do coqueiro (ROSA, et. al. 2001; OLIVEIRA, 2010).

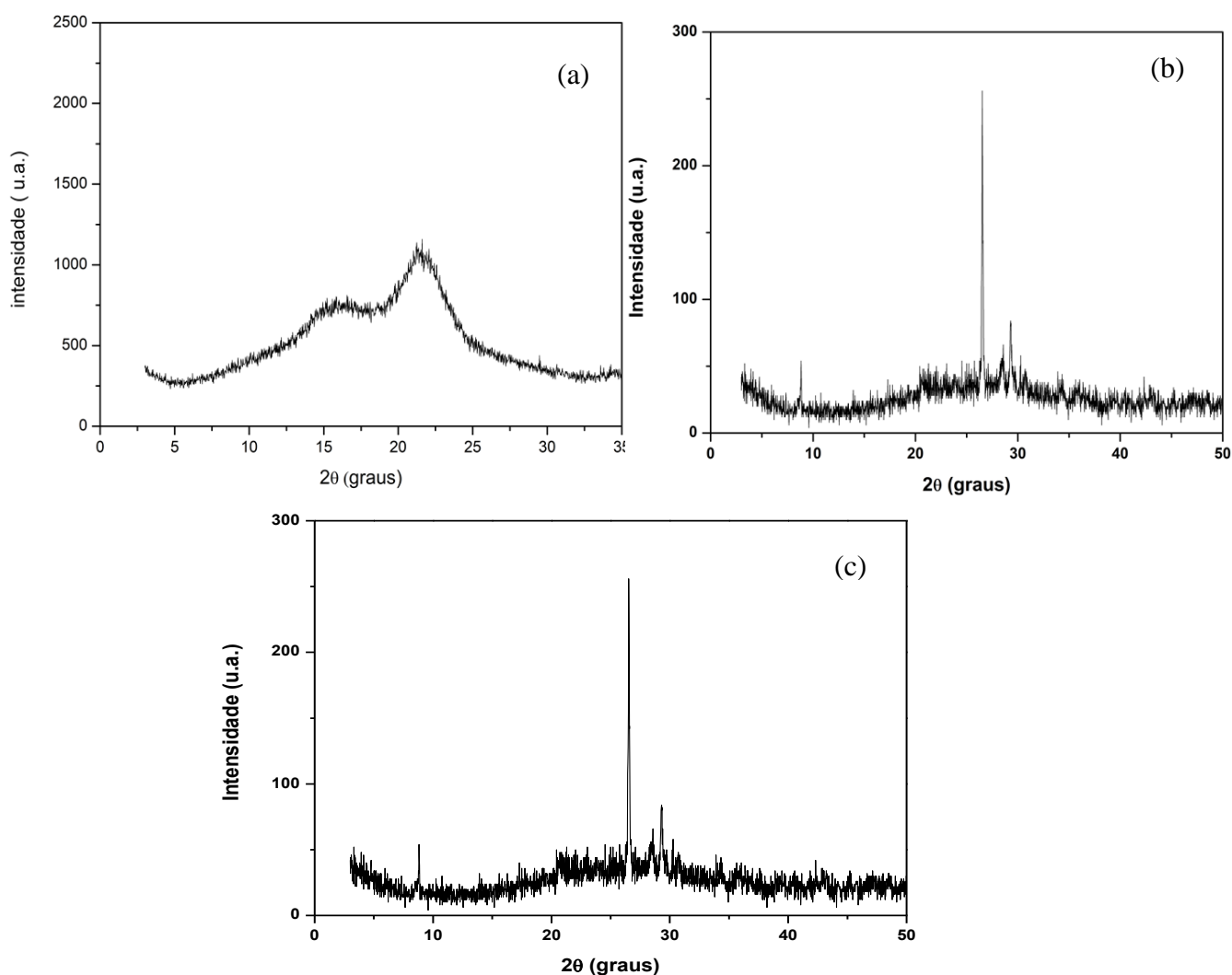
A composição química das cinzas do bagaço de cana-de-açúcar (CBC) mostra a presença de SiO₂ e Al₂O₃ como principais componentes. É importante notar que, de fato, esses

elementos estão presentes na forma de minerais diferentes, por exemplo, o silício está presente em forma de quartzo (SiO_2) e em mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). A CBC possui um teor apreciável de óxido de magnésio (9,8 %) e óxido de potássio (4,64 %). A cinza do bagaço de cana-de-açúcar (CBC) estudado apresenta contaminações do solo. Portanto, o produto proveniente da queima desse bagaço é uma mistura do material inorgânico (cinzas) que compõe o bagaço mais o quartzo, muito provavelmente proveniente de areia.

Difração de Raios X

Nas Figuras 1, 2 e 3 são apresentados os difratogramas das biomassas, respectivamente.

Figura 3. Difratogramas das biomassas: (a) CCA e (b) PCCV (c) CBCA



No difratograma apresentado na Figura 3a identifica-se um pico alargado na região entre 15 e 30° em 2 θ , correspondente a presença de sílica amorfa, indicando que a sílica derivada da casca de arroz não tem estrutura cristalina. Este comportamento está relacionado às condições em que foi realizado o tratamento térmico da casca de arroz (600 °C/4horas). A queima da casca de arroz a baixa temperatura (400 °C-700 °C) ocorre apenas a formação de sílica amorfa, e a queima da casca de arroz a alta temperatura (900°C -1000°C) além da fase amorfa ocorre a formação de sílica na fase cristalina, na forma de cristobalita e vestígios de tridimita (Della, 2001).

Como pode ser observado na Figura 3b, a estrutura física amorfa é predominante na região de varredura 2 θ analisada (0° a 35°) em teste DRX, com apenas 1 pico de intensidade máxima (em unidades arbitrárias) em 22,58°, de difração da estrutura, estando em concordância com resultados encontrados na literatura (GONÇALVES, 2014). Este efeito pode ser explicado pela lignina e hemicelulose amorfas, pertencerem a composição da casca de coco verde, ou seja, a biomassa é rica em material lignocelulósico e, conseqüentemente, resulta em uma predominância da estrutura amorfa à cristalina (GONÇALVES, 2014).

O difratograma (Figura 3c) mostra a presença de picos que são atribuídos às fases cristalinas do quartzo. A análise do DRX não aponta para presença de sílica em estado amorfo. A fase cristalina do quartzo foi identificada com o auxílio da biblioteca ICDD–JCPDS (International Centre of Powder Diffraction Standards) pela ficha cristalográfica 46-1045.

Capacidade de Adsorção

Na Tabela 2 encontram-se os resultados de Capacidade de Adsorção das biomassas e de alguns resultados da literatura.

Tabela 2 – Resultados obtidos da capacidade de adsorção das biomassas e da literatura para diferentes solventes.

Amostra	Gasolina	Diesel	Querosene	Referência
CCA	1,89	2,59	2,35	Este estudo
PCCV	3,63	1,28	3,17	Este estudo
CBCA	4,42	1,46	2,18	Este estudo
Argila organofílica BSN-03	5,13	3,10	1,21	Oliveira et al., 2012
Argila organofílica BSN-04	4,41	3,32	1,33	Oliveira, 2012
Carvão ativado	1,18	1,64	1,33	Oliveira, 2012

Fonte: Própia (2021)

Nos resultados de capacidade de adsorção obtidos neste trabalho, pode-se destacar: para a CCA, os resultados apontam a ordem de capacidade de adsorção da seguinte forma: diesel, querosene e gasolina. Os valores foram entre 1,89 e 2,59 g de hidrocarboneto/g CCA. Para o PCCV, os resultados mostram a ordem de capacidade de adsorção: gasolina > querosene > diesel. Os valores variaram 1,28 a 3,63 g de hidrocarboneto/g PCCV. Os dados mostraram que o PCCV adsorveu mais gasolina que querosene e diesel. Para a CBCA, os resultados apontam a ordem de capacidade de adsorção da seguinte forma: gasolina > querosene > diesel. Os valores foram entre 1,46 e 4,42 g de hidrocarboneto/g CBCA.

De acordo com dados obtidos da capacidade de adsorção é possível afirmar que o melhor desempenho encontra-se no solvente gasolina para as biomassas (PCCV e CBCA), enquanto para a biomassa o melhor desempenho foi para o solvente diesel. As diferenças nos desempenhos das biomassas pode ser atribuído a composição química de cada uma.

Na Tabela 2 também são apresentados os resultados para as argilas organofílicas e carvão ativado que são dados da literatura (oliveira, 2012; Oliveira et al., 2012). Ao avaliar as argilas organofilizadas, a capacidade de adsorção destas é superior a do carvão ativado, com exceção do solvente querosene. As argilas organofilizadas apresentam maior afinidade de adsorção com a gasolina, diesel e querosene, respectivamente (oliveira, 2012; Oliveira et al., 2012).

Ao comparar os resultados de capacidade de adsorção obtidos para o solvente gasolina quando se utiliza as biomassas (PCCV e CBCA) com os resultados das argilas organofílicas evidencia-se que eles são semelhantes. E também, esses resultados são superiores aos encontrados para o carvão ativado.

Para a biomassa (CCA) o resultado da capacidade de adsorção com o solvente gasolina foi inferior aos resultados encontrados para as argilas organofílicas, mas próximo ao valor encontrado para o carvão ativado.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base nos resultados obtidos por DRX, conclui-se que as cinzas do bagaço de cana de açúcar e cinzas de casca de arroz possuem elevados teores de sílica na composição. Nesta série de experimentos, foi examinada a capacidade de adsorção de três biomassas em três tipos de óleos de viscosidades diferentes (gasolina, diesel e querosene). A cinza do bagaço de cana de açúcar foi o material que apresentou maior capacidade de adsorção, superando o carvão

ativado que é um adsorvente comercial. A cinza de casca de arroz foi o melhor adsorvente para o óleo diesel e foi superior ao resultado obtido com carvão ativado. O pó de casca de côco verde foi o melhor adsorvente para o querosene e foi superior ao resultado encontrado para o carvão ativado. Os resultados sugerem que estas biomassas utilizadas neste trabalho podem ser utilizadas como materiais de menor custo em substituição ao adsorvente comercial.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) NBR 6457: Amostra de Solos - Preparação para ensaio de compactação e ensaio de caracterização: Método de ensaio. Rio de Janeiro, 1986.

ALMEIDA, J. Introdução à Indústria do Petróleo / FURG – CTI. Rio Grande, 2006.

ANEEL, 2008, Atlas de energia elétrica do Brasil. 3 ed. Brasília, ANEEL. ANEEL. Fontes Renováveis Parte II. Disponível em: Acesso em: 14 de agosto de 2018.

ARUNA; BAGOTIA, N.; SHARMA, A.K.; KUMAR, S. A review on modified sugarcane bagasse biosorbent for removal of dyes. **Chemosphere**, v. 268, p.129309, 2021.

AGRIZZI, T. Pirólise da casca de coco: estudo da cinética de volatilização e identificação dos produtos. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Espírito Santo, São Mateus, 2017.

GOMES, A.P.P. Gestão Ambiental da Água Produzida na Indústria de Petróleo: Melhores Práticas e Experiências Internacionais /Ana Paula Pereira Gomes – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2015.

Chandrasekhar, S.; Pramada, P. N.; Majeed, J. Effect of calcination temperature and heating rate on the optical properties and reactivity of rice husk ash. **J. Mater. Sci.** v. 41, p. 7926–7933, 2006.

GONÇALVES, F. A.; RUIZ, H. A.; NOGUEIRA, C. C.; SANTOS, E. S.; TEIXEIRA, J. A.; MACEDO, G. R. Comparison of delignified coconuts waste and cactus for fuel-ethanol production by the simultaneous and semi-simultaneous saccharification and fermentation strategies. **Fuel**, v. 131, p. 66-76, 2014.

Chen, J. W.; Chang, F. W. The Chlorination Kinetics of Rice Husk. **Ind. Eng. Chem. Res.** v. 30, p. 2241–2247, 1991.

LIRA, J. O. B.; SILVA, K. C. G.; ANDERSEN, S. L. F. Estudo das características de combustão de resíduos sólidos da região nordeste utilizando análise termogravimétrica. Anais XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química (COBEQ), Florianópolis, Santa Catarina, 2014.

OLIVEIRA, R. L. Simone. Aproveitamento da casca de coco verde (*Cocos nucifera* L.) para produção de celulases. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010.

OLIVEIRA, G. C.; Utilização de adsorventes (carvão ativado e argilas organofílicas) no processo de separação de emulsões óleo/água. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande- PB, 83 f, 2012.

KRISHNARAO, R.V.; Subrahmanyam, J.; Kumar, T. J. Studies on the formation of black particles in rice husk silica ash. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 21, p. 99–104, 2001.

ROSA, M.F. et al. Caracterização do pó da casca de coco verde usado como substrato agrícola. Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, 2001. (Comunicado técnico, n. 54).

SILVA, F. C. Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes. Brasília: Embrapa Comunicação para Transferência de Tecnologia/ Rio de Janeiro: Embrapa Solos, Campinas: Embrapa Informática Agropecuária, 1999. 370 p.

SILVA, M. J. M.; RUGGERO, P. A. Gaseificação. Disponível em: <<http://www.fem.unicamp.br/~em313/paginas/gaseif/gaseif.html>>. Acesso em: 12/12/2014.

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

Della, V. P.; Kühn, I.; Hotza, D. Caracterização de cinza de casca de arroz para uso como matéria-prima na fabricação de refratários de sílica, **Química Nova**, v. 24, p. 778-782, 2001.