



2º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS

CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS POR BIOADSORVENTES

¹E. G. Santos, ²O. L. S. Alsina, ³F. L. H. Silva

¹ Bolsista PRH-25/ANP Universidade Federal de Campina Grande, Av. Aprígio Veloso, 882 Bodocongó, 58109-970. Campina Grande PB, Tel/fax: (83) 310 1094, e-mail: elbagomes@uol.com.br

²UFCG/CCT/DEQ, e-mail: odelsia@deq.ufpb.br

³UFCG/CCT/DEQ, email: flhs@deq.ufpb.br

Resumo — Durante os processos de exploração e produção de petróleo, uma grande quantidade de água é produzida juntamente com o óleo e o gás natural. Esta água necessita de um tratamento adequado antes do seu descarte ou até mesmo a sua reutilização, devido a grande quantidade de contaminantes orgânicos presentes. Entre os processos de separação empregados, para condicionar o efluente gerado ao descarte, a adsorção tem sido bastante utilizada. Desta forma, a pesquisa de novos materiais adsorventes que apresentem um baixo custo industrial é de grande importância. Neste trabalho, experimentos da cinética de adsorção de contaminantes orgânicos utilizando como material adsorvente: o sabugo de milho, a serragem de madeira e o mesocarpo do coco da praia. O efluente orgânico utilizado neste trabalho foi simulado mediante uma dispersão de gasolina em água e os dados experimentais obtidos através de experimentos em batelada em um reator agitado. As curvas cinéticas foram ajustadas pela equação de Michaelis-Menten e as isotermas de equilíbrio modeladas com a isoterma de Langmuir. Ambos os modelos ajustam bem aos dados experimentais obtidos para as diferentes biomassas estudadas. Os resultados apontam a viabilidade da utilização das biomassas como adsorventes para contaminantes orgânicos, uma vez que com quantidades adequadas da proporção gasolina/biomassa, foi possível eliminar praticamente todo o contaminante.

Palavras-Chave: adsorção, biomassa, petróleo, efluente.

Abstract – During the petroleum exploration and production processes, a great amount of water is produced together with the oil and the natural gas. This water needs an appropriate treatment before been discarded or reuse, due to a their great amount of organic pollutants content. Several separation processes are used in order to improve the effluent quality. In this way, the research of new adsorbent materials that present a low industrial cost has great importance. In this paper, adsorption experiments of organic pollutants using as adsorbent, the corn-cob, the powder wood and the coconut mesocarp, were accomplished. The organic effluent used in this work was simulated by a dispersion of gas in water and the experimental data were obtained through experiments in an agitated reactor. The kinetic curve was been adjusted for Michaelis-Menten equation and equilibrium isotherm modeling with Langmuir isotherm. Both model fitted well the experimental data. The obtained results show the viability of the use of the biomass as adsorbents for organic pollutants, once, with appropriate amounts of the gas/biomass, it was possible to eliminate, practically, the whole pollutant.

Keywords: petroleum, biomass, effluent.

1. Introdução.

O petróleo, em estado natural, é uma mistura de hidrocarbonetos, contendo ainda, em pequenas quantidades, nitrogênio, enxofre, oxigênio, fósforo e hélio, em proporções variadas (Triggia et al, 2001).

Apesar da grande utilização, o petróleo é obtido por processos potencialmente poluentes, que conseqüentemente geram produtos poluentes, uma vez que uma pequena fração dos produtos sempre é perdida na forma de despejos em estado fluidos, ou ainda através da degradação dos auxiliares de processamento, os quais integrarão a corrente de despejo final da unidade das indústrias de extração e processamento de petróleo. Estes produtos orgânicos são bastante prejudiciais ao homem e ao meio ambiente, de forma que as grandes companhias procuram reduzir ao máximo as alterações causadas nos ecossistemas, tornando assim compatível todas as atividades realizadas pela indústria do petróleo, de modo a garantir a preservação do meio ambiente, a segurança das pessoas e das instalações e a melhoria da qualidade de vida.

A qualidade das águas afetadas pela presença de efluentes com contaminantes orgânicos, provenientes do petróleo, tem causado sérios problemas de poluição à vida aquática em rios e lagos. Mesmo em pequenas quantidades, os contaminantes orgânicos são difíceis de se remover, pois são estáveis à luz, ao calor, e biologicamente não degradáveis, diminuem a área de contato entre a superfície da água e o ar atmosférico, impedindo assim a transferência de oxigênio para a água (Moreira et al 2000).

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

Dentre os processos de separação empregados nas Estações de Tratamento de Efluentes, a adsorção tem despertado bastante atenção, principalmente por ser um processo com alta seletividade molecular, permitindo a separação de vários componentes (Ruthven 1996).

Dentre os materiais adsorventes utilizados para este tipo de separação, o carvão ativo tem sido bastante utilizado, mas apresenta a desvantagem de possuir um alto custo industrial. Com isso, a pesquisa de novos materiais adsorventes que apresentem um baixo custo tem atraído a atenção de pesquisadores. Entre estas matérias, tem-se as biomassas, ou seja, resíduos agrícolas como: sabugo de milho, serragem de madeira e o mesocarpo do coco, que podem ser utilizados como base para a fabricação de novos adsorventes ou utilizados diretamente como recheio, em uma coluna de leito fixo, para o tratamento de efluentes contaminados com petróleo.

Num trabalho anterior, Santos et al. (2002), mostraram resultados da capacidade de adsorção para o sabugo de milho “in natura”. Neste trabalho, estes resultados são comparados com os resultados obtidos com as biomassas estudadas tanto na forma “in natura” como com o pré-tratamento ácido utilizado. No presente trabalho os estudos são estendidos para outras biomassas como a serragem de madeira e o mesocarpo do coco e os seus resultados comparados.

2. Materiais e Métodos

Este trabalho consiste em estudar e selecionar, dentre as biomassas escolhidas, a mais apropriada para a adsorção de poluentes orgânicos, para então, verificar o comportamento do adsorvente em uma coluna de leito fixo. Neste trabalho, para simular o efluente orgânico contaminado, foi utilizada gasolina comercial com 23% de álcool em sua composição, dispersa em água. As biomassas foram estudadas na forma “in natura” e com o pré-tratamento ácido. Estas foram: sabugo de milho, serragem de madeira e mesocarpo do coco, cuja caracterização física e química está apresentada na Tabela 1. O equipamento experimental utilizado foi um agitador mecânico com controle para rotação.

Tabela 1. Caracterização física e química das biomassas.

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

3. Metodologia

Antes da realização dos experimentos, as biomassas adquiridas foram moídas, trituradas e lavadas com bastante água destilada para a remoção de materiais indesejáveis como: pedaços de palha, madeira e areia que podem causar alterações nos experimentos. A biomassa utilizada na forma “in natura” foi lavada com bastante água destilada, para a remoção de materiais indesejáveis, e seca à temperatura ambiente. Para a biomassa utilizada com o pré-tratamento, além da lavagem com água destilada, foi lavada com uma solução de HCl 0,5M e seca em estufa, à 60°C por 24h, segundo metodologia de Senthilkumaar et al, (2000) e Petroni et al, (2000).

Após a obtenção da granulometria desejada, as biomassas foram acondicionadas em sacos plásticos até a sua utilização. Para a obtenção da cinética de adsorção e das isotermas de equilíbrio da gasolina nas biomassas, foram realizados experimentos em um reator agitado com controle de rotação, onde quantidades variáveis de gasolina dispersa em água, e quantidades de biomassa eram colocados em um Becker de 1000ml e submetidos a uma rotação determinada de 400rpm para o sabugo de milho e a serragem de madeira e 1000rpm para o mesocarpo do coco.

Após 1 hora de agitação, a emulsão era filtrada em um filtro de porcelana e através da análise volumétrica, determinou-se a quantidade de gasolina final presente na emulsão. A tabela 2 ilustra as concentrações de gasolina e as proporções gasolina/biomassa utilizadas em cada experimento, para as biomassas utilizadas na forma “in natura” e com o pré-tratamento.

Tabela 2. Condições Operacionais.

	Sabugo de milho “in natura” e com pré-tratamento				Serragem de madeira “in natura” e com pré-tratamento				Mesocarpo do coco “in natura” e com pré-tratamento			
	50,0	75,0	100,0	75,0	50,0	75,0	100,0	75,0	25,0	35,0	50,0	75,0
Quantidade inicial de gasolina (ml)	50,0	75,0	100,0	75,0	50,0	75,0	100,0	75,0	25,0	35,0	50,0	75,0
Quantidade de biomassa (g)	20,0	20,0	20,0	10,0	20,0	20,0	20,0	10,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Proporção gasolina/biomassa (ml/g)	2,5	3,75	5,0	7,5	2,5	3,75	5,0	7,5	5,0	7,0	10,0	15,0
Concentração de gasolina no efluente (ml de gas/100ml de efl.)	10,0	15,0	20,0	15,0	10,0	15,0	20,0	15,0	5,0	7,0	10,0	15,0

4. Resultados

A figura 1 ilustra a influencia do tempo de contato sobre a concentração final de gasolina restante na fase líquida, para os experimentos realizados com as proporções de gasolina/biomassa mostrados na Tabela 2. Os dados para o sabugo de milho “in natura” apresentados por Santos et al (2002).

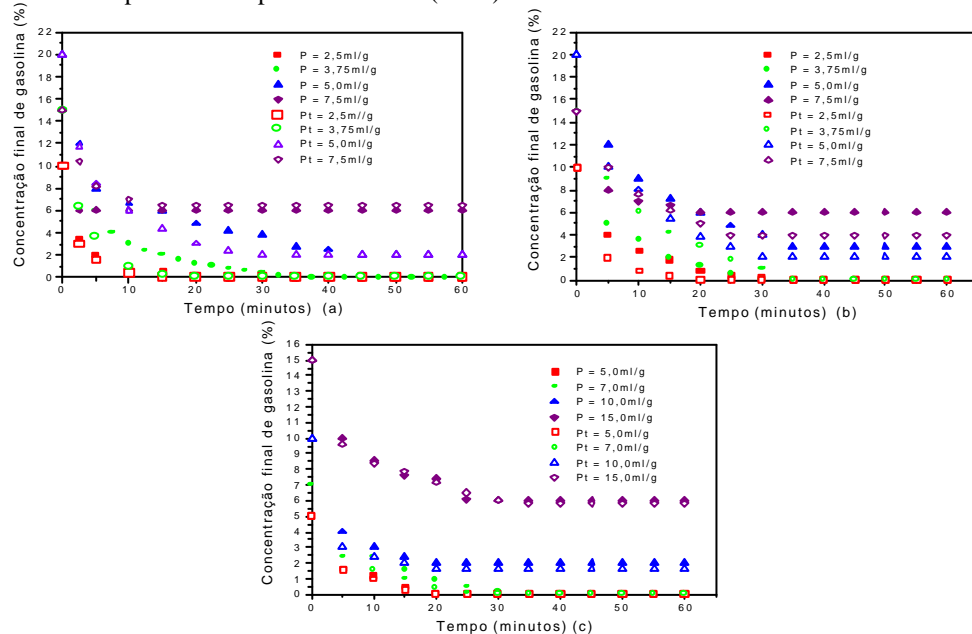


Figura 1. Influencia do tempo de contato sobre a concentração final de gasolina. (a) sabugo de milho, (b) serragem de madeira e (c) mesocarpo do coco.

Pode-se observar, pelos gráficos ilustrados na Figura 1, que para tempos acima de 30 minutos, a concentração de gasolina dispersa em água é muito pequena, quando comparada com a concentração inicial de gasolina utilizada, em todas as biomassas estudadas.

Verifica-se, pelos gráficos ilustrados na Figura 1 (a) e (b), para o sabugo de milho e a serragem de madeira, ambos na forma “in natura” e com pré-tratamento que, quando se tem proporção de gasolina/biomassa de 2,5ml/g e 3,75ml/g, que após 30 minutos de tempo de contato, não mais existia gasolina dispersa em água, ou seja, toda a gasolina foi adsorvida por estas biomassas.

Este mesmo comportamento é observado para o mesocarpo do coco, com proporções de gasolina/biomassa de 5ml/g e 7ml/g.

A partir dos dados obtidos na Figura 1, para os diversos tempos de contato, foram construídas as curvas que representam a cinética de adsorção do material orgânico pelas biomassas utilizadas.

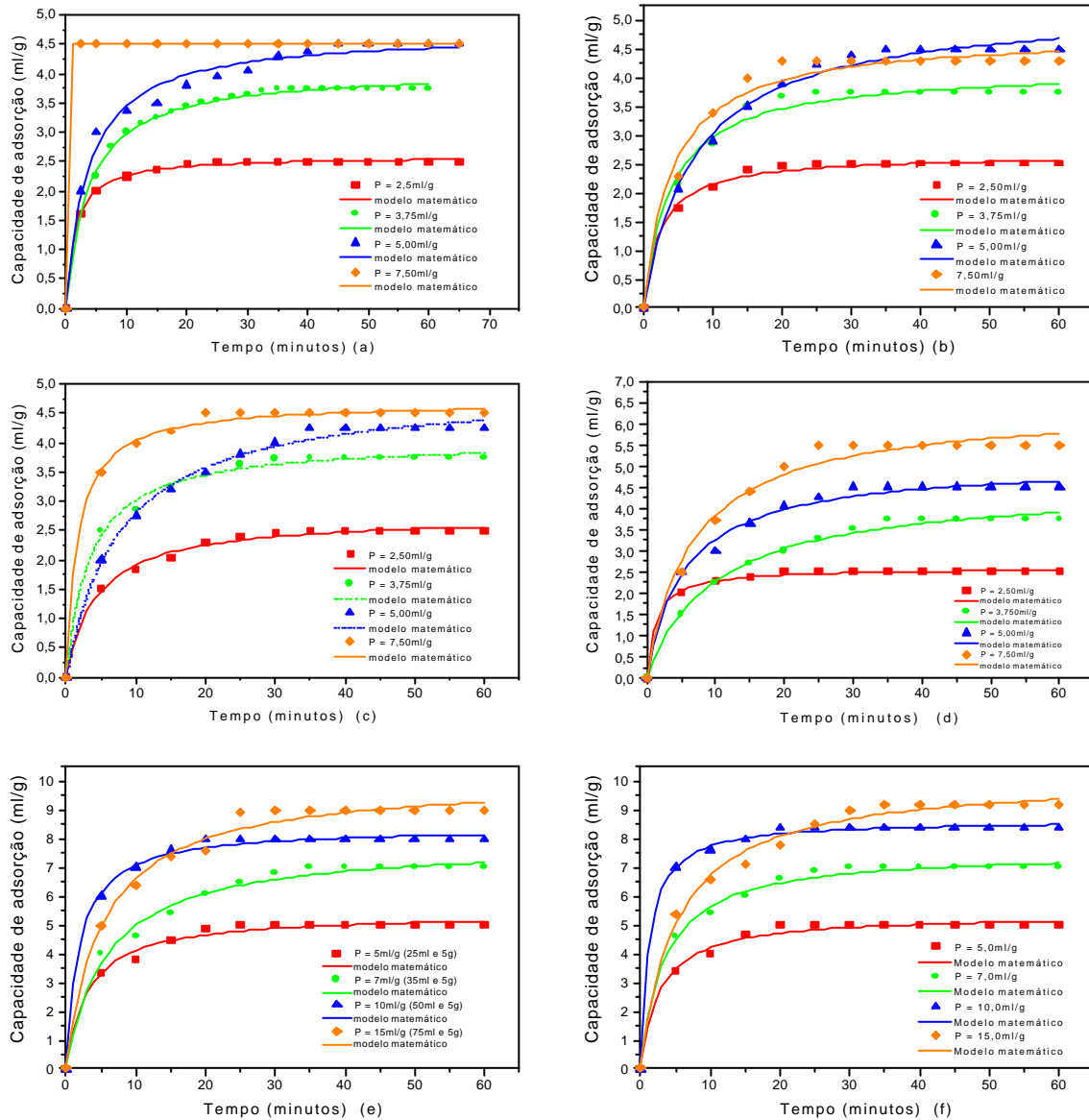


Figura 2. Cinética de adsorção das biomassas em gasolina para uma rotação de 400 rpm. (a) sabugo “in natura” Santos et al. (2002), (b) sabugo com pré-tratamento, (c) serragem “in natura”, (d) serragem com pré-tratamento, (e) mesocarpo do coco “in natura”, (f) mesocarpo do coco com pré-tratamento.

Pelos gráficos ilustrados na Figura 2, observa-se que a cinética de adsorção da gasolina dispersa em água é bastante influenciada pela proporção gasolina/biomassa. Quanto maior o valor de P, maior o valor obtido para a capacidade de adsorção, tanto para as biomassas “in natura” como com o pré-tratamento.

As curvas experimentais obtidas na Figura 2 foram modeladas tendo como base à equação de Michaelis – Menten, equação 1, que foi adaptada para representar a cinética de adsorção da gasolina nas biomassas utilizadas.

$$q = \frac{q_s t}{K + t} \tag{1}$$

Na equação 1, q_s representa o valor da saturação em ml de gasolina/ g de biomassa, e a relação q_s/K representa o limite para $t \rightarrow 0$, e corresponde à taxa inicial de adsorção. Os valores obtidos mediante ajuste utilizando um programa computacional Microcal Software ORIGIN para K e q_s estão mostrados na Tabela 3.

Tabela 3. Valores dos parâmetros cinéticos.

	Sabugo “in natura”				Sabugo tratado				Serragem “in natura”				Serragem tratada			
P (ml/g)	2,5	3,75	5,0	7,5	2,5	3,75	5,0	7,5	2,5	3,75	5,0	7,5	2,5	3,75	5,0	7,5
q_s (ml/g)	2,59	4,05	4,69	4,5	2,66	4,14	5,25	4,75	2,74	4,03	4,93	4,69	2,59	4,54	5,07	6,40
K (min)	1,15	3,65	3,59	$1,2 \times 10^{-23}$	2,36	3,93	7,27	4,02	1,35	9,80	5,54	6,65	1,35	9,80	5,54	6,65
	Mesocarpo do coco “in natura”				Mesocarpo do coco com pré-tratamento.											
P (ml/g)	5,00				7,00				10,00				15,00			
q_s (ml/g)	5,40				7,86				8,41				10,08			
K (min)	3,15				5,76				1,86				5,21			
									2,5				3,75			
									5,37				7,56			
									2,74				3,38			
									1,89				5,09			

Através das curvas ajustadas ilustradas na Figura 2, pode-se verificar que os dados experimentais obtidos se ajustam bem ao modelo matemático, calculado através da equação 1. Os desvios médios padrões entre o modelo e os dados experimentais obtidos foram inferiores a 0,30% em torno da média. Observa-se também que os valores da capacidade de adsorção para o sabugo de milho e para a serragem de madeira estão entre 4,5ml/g e 6,5ml/g, tanto para a forma “in natura” como com o pré-tratamento ácido aplicado, dependendo da proporção de gasolina/biomassa utilizada. Os valores obtidos para o mesocarpo do coco estão em torno de 10,0ml/g, para as biomassas com e sem tratamento ácido. Para os experimentos realizados com uma proporção de gasolina biomassa pequenas, 2,5 e 3,75 para o sabugo de milho e a serragem de madeira, 5,0 e 7,0 para o mesocarpo do coco, os baixos valores de q_s se devem a pequena quantidade de gasolina utilizada, uma vez que esta foi insuficiente para atingir a saturação. A figura 3 apresenta as isotermas de adsorção realizadas para as biomassas estudadas, a uma temperatura de 25°C. As isotermas experimentais obtidas foram ajustadas pelo modelo da isoterma de Langmuir, mostrada na equação 2, onde q_s representa a capacidade máxima de adsorção das biomassas em (ml/g) e b o parâmetro de Langmuir.

$$\frac{q}{q_s} = \frac{bC}{1 + bC} \tag{2}$$

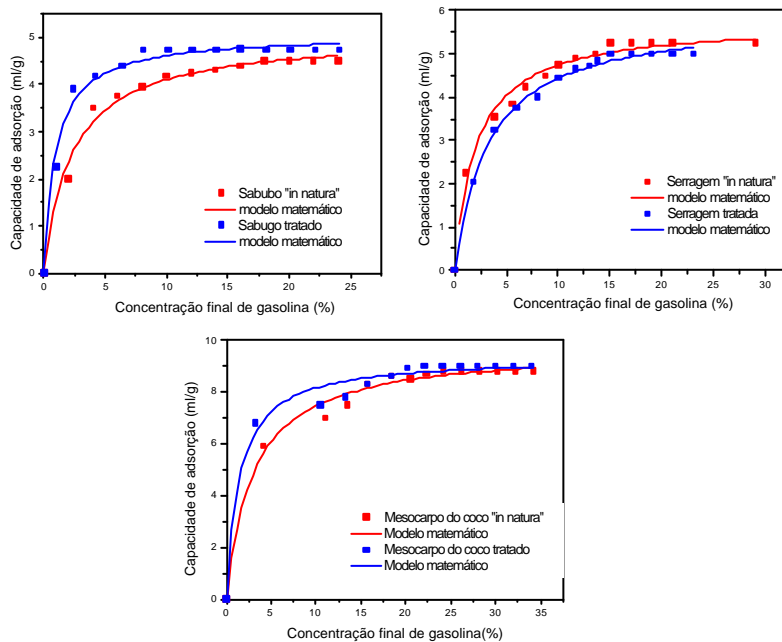


Figura 3. Isotermas de adsorção da gasolina nas biomassas “in natura” e com pré-tratamento, em 400rpm.

Pode-se observar na Figura 3 que os dados experimentais obtidos apresentam um bom ajuste com os dados calculados para a isoterma de Langmuir. Os dados da isoterma de Langmuir foram obtidos através do programa Computacional Microcal Software Origin 5.0. Pelo comportamento apresentado pelas isotermas obtidas, verifica-se que estas são do tipo favorável.

A Tabela 4 mostra os valores de q_s e b encontrados através da equação 2.

Tabela 4. Valores dos parâmetros de equilíbrio.

	Sabugo “in natura”	Sabugo tratado	Serragem “in natura”	Serragem tratada	Mesocarpo do coco “in natura”	Mesocarpo do coco tratado
q_s (ml/g)	$5,39 \pm 0,11$	$4,85 \pm 0,07$	$5,89 \pm 0,19$	$5,78 \pm 0,27$	$13,24 \pm 0,20$	$13,66 \pm 0,17$
b (100ml de efl/ml de gas)	$0,93 \pm 0,05$	$1,047 \pm 0,12$	$0,30 \pm 0,05$	$0,47 \pm 0,056$	$0,33 \pm 0,056$	$0,68 \pm 0,13$

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

Pelos valores experimentais obtidos, pode-se verificar que o mesocarpo do coco, tanto na forma “in natura” e com o tratamento ácido aplicado é a biomassa que apresenta os melhores valores de capacidade de adsorção, em torno de 13ml de gasolina por cada g de biomassa.

5. Conclusão

Pelos resultados obtidos pode-se verificar que os dados cinéticos mostram um bom ajuste à equação de Michaelis – Menten, adaptada para representar a cinética de adsorção das biomassas estudadas, com valores de q_s em torno de 4,5ml/g e 6ml/g para o sabugo de milho e a serragem de madeira “in natura” e com o pré-tratamento.

Os dados experimentais obtidos para as isotermas de adsorção, a 25°C, também apresentam um bom ajuste ao modelo da isoterma de Langmuir, sendo então do tipo favorável para todas as biomassas estudadas, estando os valores de capacidade de adsorção do mesocarpo do coco, em torno de 13ml/g.

Pelos valores obtidos com a concentração de gasolina dispersa em água, observa-se que estes mostram a viabilidade da utilização das biomassas estudadas como bioadsorventes para o tratamento de efluentes contaminados com produtos orgânicos, onde observa-se que com quantidades adequadas de biomassa, foi possível eliminar todo o contaminante, principalmente quando se utiliza o mesocarpo do coco.

7. Agradecimentos

Os autores agradecem a ANP pelo apoio financeiro concedido para a realização da pesquisa.

8. Referências

- MOREIRA R. F. P.; HUMBERTO J. J.; SOARES, J. L.; Isotermas de Adsorção de Corantes Reativos sobre Carvão Ativado. II Encontro Brasileiro de Adsorção, Florianópolis – Santa Catarina, pp 85 – 91, 2000.
- PETRONI, S. L. G., PIRES, M. A. F.; Adsorção de Zinco e Cádmio em Colunas de Turfas. Química Nova, Vol 23, pp 477-481, 2000.
- RUTHVEN, D. M.; Adsorption – Theory & Practice, Fortaleza, 1996.
- SANTOS, E. G., ALSINA, O. L. S., SILVA, F. L., H.; IV Encontro Brasileiro sobre Adsorção – Programação e Resumos, maio de 2002.
- SENTHILKUMAAR, S., BHARATHI, S., NITHYANANDHI, D., SUBBURAM, V.; Biosorption of Toxic Heavy Metals from Aqueous Solution. Bioresource Technology 75, pp 163-165, 2000
- TRIGGIA, A.A; et al. – Fundamentos de Engenharia de Petróleo, Editora Interciência, Rio de Janeiro 2001.