



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

## ESTUDO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE BIOMASSAS PARA CONTAMINANTES ORGÂNICOS.

<sup>1</sup>E. G. Santos, <sup>2</sup>O. L. S. Alsina, <sup>3</sup>F. L. H. Silva

<sup>1</sup> 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

<sup>2</sup>UFCEG/CCT/DEQ, e-mail: odelsia@deq.ufpb.br

<sup>3</sup>UFCEG/CCT/DEQ, email: flhs@deq.ufpb.br

**Resumo** — Nos reservatórios de petróleo, grandes quantidades de água são encontradas associadas ao óleo, gerando muitos efluentes. Entre os processos de separação empregados pela indústria do petróleo, a adsorção tem despertado atenção, devido a sua eficácia no tratamento de efluentes provenientes do petróleo. Entre os materiais adsorventes encontram-se as biomassas, cuja pesquisa é de grande importância devido ao baixo custo apresentado. Foram realizados experimentos de adsorção de contaminantes orgânicos, utilizando como biomassas; sabugo de milho, serragem de madeira e mesocarpo do coco da praia, na forma “in natura” e com pré-tratamento ácido. Neste trabalho, o comportamento do efluente aquoso com contaminante orgânico foi simulado, mediante uma dispersão de gasolina e água. Através da aplicação do planejamento experimental fatorial, foi possível verificar a influência das variáveis de entrada: concentração inicial de gasolina, quantidade de biomassa e rotação do sistema, sobre a variável resposta: a capacidade de adsorção, bem como o efeito do pré-tratamento ácido empregado, indicando o bioadsorvente mais adequado para adsorção de contaminantes orgânicos.

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

**Abstract** – Great amounts of water are found in the oil reservoirs associated to the oil generating many effluents. In the petroleum industry, the adsorption has been getting attention, because its efficiencies in the treatment of effluents. Adsorption had been proposed because their advantages when compared with other conventional purification process. Among the adsorbent materials, the biomass has a great importance due to the low cost presented. Experiments of organic pollutants adsorption were accomplished, using as biomass: corn-cob, wood powder and coconut mesocarp, in the natural forms and with acid treatment. In this paper, the behavior of the effluent with organic pollutant was simulated, by a dispersion of gas in water. By means of factorial experimental planning, it was possible to verify the influence of the input variables: gas initial concentration, amount of biomass and the system rotation, on the output variable; the adsorption capacity, as well as the effect of the acid treatment used. The results show that the most appropriate bioadsorbent for adsorption of organic pollutants was the coconut mesocarp.

Keywords: adsorption, biomass, petroleum, effluent



### 3. Metodologia

As biomassas utilizadas foram adquiridas na forma de resíduos agrícolas. Estas foram então trituradas, peneiradas (granulometria de 1 a 2 mm). 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).

Em seguida, as biomassas secas eram acondicionadas em sacos plásticos até a sua utilização.

Um planejamento fatorial experimental do tipo 2<sup>3</sup> com 3 experimentos no ponto central, dando no total 11 experimentos para cada biomassa, foi empregado com o objetivo de se obter um estudo mais abrangente das variáveis de entrada sobre a variável resposta.

As variáveis de entrada estudadas foram: concentração inicial de gasolina dispersa em água, quantidade de biomassa utilizada e rotação do sistema, e, a variável resposta obtida foi a capacidade de adsorção de cada biomassa, tanto na forma “in natura”, como com o pré-tratamento.

A Tabela 2 mostra os níveis e os valores reais das variáveis de entrada empregados para cada biomassa.

Tabela 2. Valores reais e níveis para as biomassas estudadas.

Variáveis de entrada.	Sabugo de milho e serragem de madeira “in natura” e com pré-tratamento.			Mesocarpo do coco “in natura” e com pré-tratamento.		
	Nível (-1)	Nível (0)	Nível (+1)	Nível (-1)	Nível (0)	Nível (+1)
Concentração inicial de gasolina (%)	10,0	15,0	20,0	10,0	15,0	20,0
Quantidade de biomassa (g)	10,0	20,0	30,0	5,0	10,0	15,0
Rotação (rpm)	200,0	400,0	600,0	600,0	800,0	1000,0

Os valores de quantidade de biomassa e de rotação para o mesocarpo do coco foram, diferentes dos empregados para o sabugo de milho e para a serragem de madeira. Este fato se deve à baixa densidade do mesocarpo do coco e limitações de volume.

As dispersões de gasolina em água, depois de preparadas foram colocadas em um Becker de 1000ml e juntamente com a quantidade de biomassa, foram colocadas no agitador mecânico. Após 1h de agitação, a emulsão foi filtrada em um filtro de porcelana e através da análise volumétrica, determinou-se a quantidade de gasolina final, presente na emulsão. Desta forma, calculou-se quanto de gasolina, ficou retido em cada biomassa, obtendo-se assim, a capacidade de adsorção. Para verificar se o pré-tratamento ácido apresentava alguma influência sobre os valores da capacidade de adsorção, foi empregado um planejamento experimental 2<sup>4</sup> sem ponto central.

### 4. Resultados

Através do modelo matemático linear codificado, obtido mediante a regressão dos dados experimentais, foi possível calcular o valor da capacidade de adsorção para cada biomassa utilizada.

Os valores obtidos para a análise de variância (ANOVA), para cada biomassa utilizada, tanto na forma “in natura” como com o pré-tratamento, foram calculados mediante o auxílio do Software STATISTICA, versão 5.0 e os valores obtidos estão listados na Tabela 3.

Tabela 3. Análise de variância (ANOVA) para as biomassas “in natura” e com pré-tratamento.

	Sabugo de milho “in natura”	Serragem de madeira “in natura”	Mesocarpo do coco “in natura”	Sabugo de milho com pré-tratamento	Serragem de madeira com pré-tratamento	Mesocarpo do coco com pré-tratamento
% de variância explicada	97,09	98,26	99,47	98,44	99,68	99,98
Coefficiente de correlação	0,985	0,991	0,997	0,992	0,9992	0,999
Teste F calculado (F <sub>c</sub> )	22,239	37,649	1259,19	40,01	207,73	3337,8
Teste F tabelado <sub>0,95</sub> (F <sub>t</sub> )	6,16	6,16	6,16	6,16	6,16	6,16
Teste F <sub>c</sub> /Teste F <sub>t</sub>	3,47	6,112	204,41	6,49	33,72	541,85

Uma análise da significância estatística dos valores observados na Tabela 2 é um fator importante, uma vez que os dados experimentais obtidos são utilizados para produzir um modelo empírico, através da regressão.

Pelos resultados observados na Tabela 2, verificou-se que o mesocarpo do coco, com o pré-tratamento foi, à biomassa que apresentou um maior valor do % de variância explicada, ou seja, uma quantidade menor de resíduos, representando um melhor ajuste ao modelo matemático aplicado Barros Neto et al, (1995).

O teste F foi utilizado para investigar se o modelo explica uma quantidade significativa de variação nos valores experimentais. O valor do teste F calculado deve ser maior que o valor do teste F tabelado, para que o modelo seja significativo, ou seja, válido estatisticamente, como é o caso dos valores apresentados na Tabela 3. Para o caso do mesocarpo do coco, tanto na forma “in natura” como com o pré-tratamento, os valores da razão teste F calculado e Teste F tabelado foram de 204,41 e 541,85, respectivamente. Estes valores mostram que no nível de 95% de confiança, o modelo linear encontrado é estatisticamente significativo e altamente preditivo, conforme Barros Neto et al., 1995.

Pode-se verificar que os parâmetros da ANOVA (Tabela 3) apresentam valores estatisticamente significativos para todas as biomassas estudadas, ao nível de 95% de confiança.

Através da regressão dos dados experimentais obtidos, foi possível obter um modelo matemático codificado para os sistemas experimentais analisados, referentes às biomassas utilizadas.

Os modelos matemáticos para as biomassas na forma “in natura” e com o pré-tratamento pode ser representado por uma equação empírica como mostrada pela equação 1.

$$q = a + a1Cg + a2Qb + a3R + a4CgQb + a5CgR + a6QbR \quad (1)$$

onde q representa a capacidade de adsorção das biomassas, Cg a concentração inicial de gasolina, Qb a quantidade de biomassa utilizada e R a rotação empregada.

Os valores dos coeficientes a1, a2, a3, a4, a5, e a6 estão listados na Tabela 4, para cada biomassa.

Tabela 4. Valores dos coeficientes das equações empíricas para cada biomassa estudada.

	Sabugo de milho “in natura”	Serragem de madeira “in natura”	Mesocarpo do coco “in natura”	Sabugo de milho com pré-tratamento	Serragem de madeira com pré-tratamento	Mesocarpo do coco com pré-tratamento
a	4,18	4,16	7,5	3,91	3,37	7,28
a1	1,40	1,79	1,85	1,67	1,947	1,99
a2	2,04	1,91	2,63	1,92	1,81	2,61
a3	0,24	0,012	0,06	0,05	0,31	0,22
a4	0,64	0,98	0,203	0,80	0,94	0,60
a5	0,38	0,012	0,02	0,075	0,062	0,06
a6	0,20	0,012	0,08	0,17	0,31	0,18

Os dados em vermelho, ilustrados na Tabela 4, representam os valores estatisticamente significativos ao nível de 95% de confiança, para os sistemas experimentais estudados.

Como esperado e observado na Tabela 4, a variável rotação não influencia a capacidade de adsorção das biomassas estudadas, tanto na forma “in natura” como com o pré-tratamento. Os valores da capacidade de adsorção indicam apenas quanto de soluto, ou seja, gasolina, uma determinada quantidade de biomassa pode reter.

Mesmo sem apresentar influência sobre a capacidade de adsorção das biomassas utilizadas, a variável rotação pode apresentar efeitos cinéticos. No presente trabalho, o tempo utilizado foi suficiente para atingir o equilíbrio.

A Figura 1 ilustra os valores calculados para capacidade de adsorção, utilizando as equações empíricas do modelo matemático, para cada biomassa empregada.

Pode-se observar, pelos valores ilustrados na Figura 1, que a capacidade de adsorção do sabugo de milho e da serragem de 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 encontrados para o mesocarpo do coco, ficam em torno de 12ml/g.

Verifica-se também, na Figura 1, que o tratamento ácido aplicado não apresentou influencia significativa sobre a capacidade de adsorção para as biomassas estudadas.

Um planejamento experimental fatorial do tipo 2<sup>4</sup> foi utilizado também para verificar qual a biomassa é mais indicada para o tratamento de efluentes orgânicos provenientes dos processos de extração e produção de petróleo. Para tanto foi introduzida, como variável de entrada, qual biomassa utilizada.

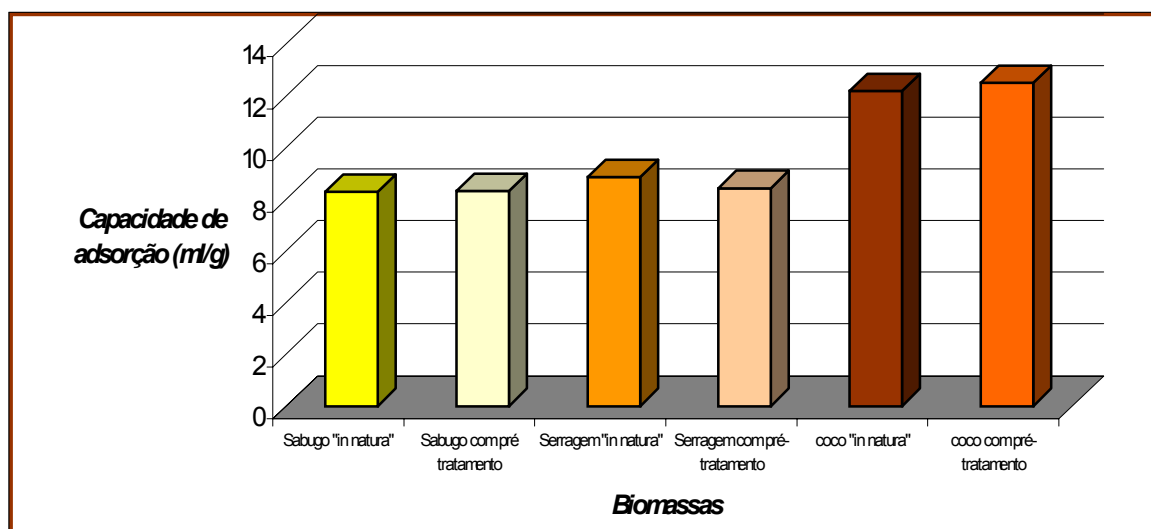


Figura 1. Valores de capacidade de adsorção para cada biomassa na forma "in natura" e com pré-tratamento.

As equações empíricas do modelo matemático, obtidas através da regressão dos dados experimentais foram da forma da equação 2.

$$q = c + c_1C_g + c_2Q_b + c_3R + c_4T_b + c_5C_gQ_b + c_6C_gR + c_7C_qT_b + c_8Q_bR + c_9Q_bT_b + c_{10}RT_b \quad (2)$$

Onde:  $T_b$  representa a variável tipo de biomassa.

Os valores dos coeficientes,  $c$ ,  $c_1$ ,  $c_2$ ,  $b_3$ ,  $c_4$ ,  $c_5$ , e  $c_6$ ,  $c_7$ ,  $c_8$ ,  $c_9$  e  $c_{10}$  estão ilustrados na Tabela 5, para cada biomassa.

Tabela 5. Valores dos coeficientes das equações empíricas para cada biomassa estudada.

	Sabugo de milho e serragem de madeira "in natura"	Sabugo de milho e mesocarpo do coco "in natura"	Serragem de madeira e mesocarpo do coco "in natura"	Sabugo de milho e serragem de madeira pré-tratamento	Sabugo de milho e mesocarpo do coco pré-tratamento	Serragem de madeira e mesocarpo do coco pré-tratamento
b	4,38	5,97	5,78	3,93	5,6	5,5
B1	1,59	1,62	1,57	1,81	1,83	1,96
B2	1,97	2,32	2,50	1,87	2,27	2,21
B3	0,13	0,15	0,13	0,18	0,13	0,26
B4	0,25	0,56	1,42	0,12	1,62	1,73
B5	0,81	0,42	0,76	0,87	0,70	0,77
B6	0,025	0,30	0,22	0,07	0,007	0,0006
B7	0,19	0,22	0,21	0,13	0,16	0,03
B8	0,11	0,14	0,29	0,24	0,17	0,24
B9	0,062	0,28	0,59	0,05	0,34	0,40
B10	0,12	0,09	0,14	0,13	0,08	0,045

Os valores em vermelho, na Tabela 5, representam os valores estatisticamente significativos ao nível de 95% de confiança, para os sistemas experimentais estudados.

A figura 2 ilustra os valores da capacidade de adsorção para cada biomassa utilizada, calculados a partir do modelo.

Os resultados ilustrados na figura 2 confirmam os resultados anteriores e que o sabugo de milho e a serragem não apresentam variações dos valores de capacidade de adsorção, estando estes valores em torno de 8ml de gasolina por grama de biomassa, tanto na forma “in natura” como com o pré-tratamento ácido aplicado.

Quando o sabugo de milho e a serragem de madeira são comparados com o mesocarpo do coco, observa-se na figura 2, que o mesocarpo do coco apresentou maiores valores de capacidade de adsorção, de aproximadamente 12ml de gasolina por cada g de biomassa utilizada.

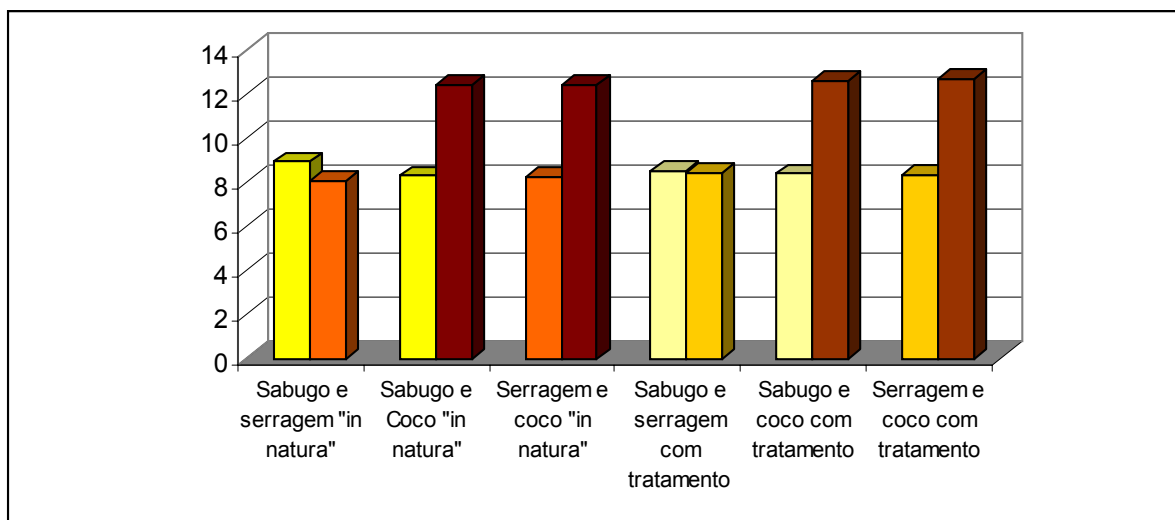


Figura 2. Comparação dos valores de capacidade de adsorção para cada biomassa.

## 5. Conclusão

Pelos resultados obtidos pode-se concluir que:

- O modelo matemático codificado encontrado pela regressão dos dados experimentais, obtidos através do Planejamento Fatorial Experimental, apresentou uma boa concordância com os dados experimentais.
- O tratamento realizado com a solução de HCl não apresentou influência significativa sobre os valores de capacidade de adsorção das biomassas utilizadas.
- As variáveis de entrada que mais influenciam os valores de capacidade de adsorção, no planejamento experimental  $2^3$  com 3 experimentos no ponto central são: a quantidade inicial de gasolina utilizada e a quantidade de biomassa.
- O mesocarpo do coco foi a biomassa que apresentou maiores valores de capacidade de adsorção, tanto na forma “in natura” como com o pré-tratamento ácido aplicado.

## 7. Agradecimentos

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

## 8. Referências

- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, J. S.; BRUNS, R., 1995, Planejamento e otimização de experimentos. Campinas: editora da Unicamp.
- 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.
- SENTHILKUMAAR, S., BHARATHI, S., NITHYANANDHI, D., SUBBURAM, V.; Biosorption of Toxic Heavy Metals from Aqueous Solution. Bioresource Technology 75, pp 163-165, 2000