

ADSORÇÃO DE CONTAMINANTES DERIVADOS DO PETRÓLEO UTILIZANDO MANDACARU (*Cereus jamacaru*) COMO BIOMASSA ADSORVENTE.

V. L. M. M. Silva¹; E. D. C. Oliveira¹; K. J. B. da Costa¹; T. C. dos Santos¹; E. K. G. de Oliveira¹; L. M. R. Lima²

1-Departamento de Química – Universidade Estadual da Paraíba

2-Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – Universidade Estadual da Paraíba

Rua Baraúnas, 351 – CEP: 58429-500 – Bairro Universitário - Campina Grande - PB – Brasil – Telefone/ Fax: (83) 3315-3300 – Email: ligiauepb@gmail.com

RESUMO: A busca por materiais alternativos que possibilitem a recuperação de corpos d'água contaminados é de grande importância, nos últimos anos a adsorção é aceita como um dos processos mais apropriados para purificação dessas águas. Esse trabalho teve por objetivo avaliar a capacidade adsorptiva da biomassa mandacaru obtida na zona rural de Caicó (RN), frente a contaminantes derivados do petróleo. Foi realizada a caracterização do mandacaru na forma de pó e o estudo da interação dos contaminantes com o adsorvente por meio da obtenção das curvas cinéticas e de equilíbrio. O efluente simulado era composto da mistura água, gasolina e óleo diesel. A cinética de adsorção teve início após 5 minutos do contato biomassa/contaminantes para as quantidades de mandacaru de 0,6; 0,75 e 0,9 g. A isoterma de equilíbrio apresentou tendência à forma côncava indicando que é favorável ao processo de adsorção, possibilitando alta capacidade de remoção do adsorbato.

PALAVRAS-CHAVE: adsorção; biomassa mandacaru; derivados do petróleo.

ABSTRACT: The search for alternative materials that allow recovery of contaminated water bodies is of great importance and, in recent years, adsorption is accepted as one of the most appropriate processes for groundwater purification. This study aimed to evaluate adsorption capacity of mandacaru biomass obtained in Caicó rural area (RN), compared to contaminants from petroleum derivatives. It was made mandacaru in powder characterizing and the study of interaction between contaminants and adsorbent by obtaining kinetic and equilibrium curves. Simulated effluent was composed of mixing water, gasoline and diesel oil. Adsorption kinetics was initiated after 5 minutes of biomass/contaminants contact with mandacaru amounts of 0.6, 0.75 and 0.9 g. The equilibrium isotherm tended to concave shape indicating that it is favorable to adsorption process, enabling high removal capacity of adsorbate.

KEYWORDS: adsorption; mandacaru biomass; organic pollutant.

1. INTRODUÇÃO

A descoberta e comercialização de novos materiais adsorventes conduziram ao

desenvolvimento da adsorção como processo de separação (RUTHVEN, 1984), para remoção de produtos orgânicos no meio ambiente. Novos materiais adsorventes têm despertado grande



interesse no meio científico. Diversos trabalhos têm mostrado o estudo com materiais adsorventes para cátions, ânions e hidrocarbonetos, destacando-se quitosana, argilas (SOUZA *et al.*, 2013), zeólitas, leveduras, bactérias, carvão ativado, bagaço de cana-de-açúcar, resíduos agroindustriais e compósitos (TAGLIAFERRO *et al.*, 2011). O estudo do bagaço de cana-de-açúcar, utilizado como biomassa adsorvente para hidrocarbonetos está consolidado, comprovando por meio de pesquisas (SANTOS, 2005; MORAIS, 2005; BRANDÃO, 2006; LIMA *et al.*, 2010; LIMA *et al.*, 2012), seu alto poder adsorvente de derivados do petróleo como gasolina e óleo diesel. Com o aumento de subprodutos e resíduos oriundos de agroindústrias, torna-se viável e promissor o uso de resíduos agroindustriais quando observados de um ponto de vista químico e/ou aspecto ambiental. Estes resíduos são renováveis e biodegradáveis e contém moléculas ricas em grupos hidroxilas, que podem sofrer um grande número de modificações químicas para a produção de novos materiais (COSTA *et al.*, 2010).

O processo de adsorção usando biomassas como adsorvente vem sendo uma alternativa potencialmente atrativa e econômica para o tratamento de diversos tipos de efluentes. O efeito de diversas biomassas vem sendo estudado no tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos, como é o caso dos efluentes de petróleo (RIBEIRO, 2003; SANTOS, 2005; MORAIS, 2005; SOUZA *et al.*, 2011).

A utilização de resíduos agroindustriais na remoção de poluentes em compartimentos ambientais, conhecida como biossorção, tem sido o centro de grande interesse (FENG *et al.*, 2011), porque providencia importantes vantagens, como o baixo custo do material biossorvente, reciclagem de um resíduo natural e uma alternativa para remediação de águas contaminadas com produtos químicos, diminuindo assim os impactos ambientais (LEZCANO, 2011). Diante disto, muitos estudos têm sido conduzidos para determinar o melhor método para remoção de derivados de petróleo de compartimentos ambientais e assim, a busca por materiais alternativos que possibilitem a recuperação de efluentes contaminados é de grande importância, e nos últimos anos, a adsorção é aceita como um dos processos mais apropriados para recuperação de águas (HO e MCKAY, 1998), principalmente

quando se usam materiais alternativos para remoção do poluente (JÚNIOR, 2013).

O presente trabalho visa ampliar os estudos de adsorção com adsorventes naturais como o bagaço de mandacaru, por se tratar de uma planta nativa da região do cariri nordestino e por apresentar alta resistência ao período de estiagem. Posteriormente a biomassa mandacaru será utilizada no sistema de adsorção em leito diferencial para remoção de contaminantes orgânicos derivados do petróleo, presentes em corpos aquáticos.

O trabalho de pesquisa foi iniciado com a preparação da biomassa mandacaru, seguido da caracterização da biomassa na forma de pó e estudo da interação dos contaminantes com o material adsorvente, por meio da obtenção das curvas cinéticas e de equilíbrio.

2. MATERIAIS

Os contaminantes orgânicos estudados, presentes no efluente contaminado simulado, foram gasolina básica tipo C e óleo diesel. Esses contaminantes estão presentes em diversos corpos d'água que muitas vezes servem para lavagem de carros e caminhões, em águas de lavagem de postos de combustíveis.

Diversos adsorventes já foram avaliados quanto a sua capacidade adsorvente frente à mistura de tais contaminantes, dentre eles o mesocarpo de coco (SILVA, 2012) e casca de banana (COSTA *et al.*, 2012).

O adsorvente ou biomassa usada foi o mandacaru na forma de pó. O mandacaru é uma planta arbórescente da família das cactáceas, ocorre em duas espécies: *Cereus peruvianus* e *Cereus jamacaru*. A primeira é nativa do Peru e do Brasil. A segunda, encontrada apenas no Brasil, é típica da caatinga nordestina. Ambas as espécies, que atingem cerca de cinco metros de altura, recebem outros nomes, como jamacaru, cardeiro, cardeiro-rajado e mandacaru-de-boi.

O mandacaru utilizado como adsorvente, ilustrado na Figura 1, foi adquirido na zona rural de Caicó (RN).



Figura 1. Planta mandacaru (*Cereus jamacaru*) nativa da zona rural de Caicó (RN).

Fonte: Própria (2013).

3. METODOLOGIA

3.1. Preparação da Biomassa

Após o corte do mandacaru o mesmo foi triturado em uma forrageira e posto para secar, por meio da secagem natural, como mostrado na Figura 2.



Figura 2. (a) Corte do mandacaru; (b) Secagem natural da biomassa mandacaru após moagem em forrageira.

Fonte: Própria (2013).

Depois de seco o bagaço do mandacaru foi triturado em um liquidificador doméstico, para que o tamanho do bagaço fosse diminuído para facilitar o processo granulométrico por meio de peneiras e em seguida ser utilizado na técnica de adsorção. Utilizou-se primeiramente a peneira de série *Tyler* com granulometria referente a 10 *mesh* apresentando 1,70 mm/ μ m de porosidade, após

isso foi utilizada a segunda peneira de série *Tyler* com granulometria 14 *mesh* referente a 1,18 mm/ μ m de porosidade.

3.2. Caracterização Física e Química do Mandacaru

As caracterizações física e química do mandacaru na forma de pó foram determinadas por meio de análises feitas no Laboratório de Análises de Tecido da Planta e no Laboratório de Análise de Alimentos, respectivamente; ambos pertencentes ao Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal da Paraíba – Campus Areia. Nesta fase foram determinados os compostos químicos presentes no mandacaru e características como matéria seca, umidade, cinzas, matéria orgânica, proteína bruta, fibras, celulose e lignina.

3.3. Cinética de Adsorção

Foram realizados experimentos em banho finito, nos quais, determinada quantidade de biomassa foi colocada em contato sob agitação constante, com 30 mL da dispersão água/gasolina/óleo diesel, de concentração 33,3%, e relação mL de hidrocarboneto por grama de biomassa (R_{HCB}) iguais a 16,7; 13,3 e 11,1, correspondendo a 0,6; 0,75 e 0,9 g de biomassa, respectivamente. Os valores para as curvas cinéticas foram obtidos em duplicata por experimentos individuais, variando o tempo de contato entre a biomassa e a dispersão água/hidrocarbonetos que variou de 5 a 60 minutos. Inicialmente foram feitos experimentos com os contaminantes separadamente, observando-se que houve uma maior adsorção de gasolina do que de óleo diesel.

Para cada quantidade de biomassa, 0,6; 0,75 e 0,9 gramas foram colocados 12 frascos erlenmeyer em uma mesa agitadora, apresentada na Figura 3, em seguida adicionou-se 20 mL de água, 5,0 mL de gasolina e 5,0 mL de óleo diesel. A dispersão foi mantida sob agitação com velocidade compatível a 130 rpm durante 5 minutos, e em seguida foi adicionada a biomassa de mandacaru proveniente do estado do Rio Grande do Norte. O tempo de contato variou de 5 a 60 minutos com intervalos de 5 minutos.



Figura 3. Mesa agitadora.

Fonte: Própria (2013).

Após o tempo de contato determinado, cada erlenmeyer foi retirado e separada a biomassa da fase fluida com ajuda de uma peneira para posterior análise volumétrica e quantificação do adsorbato adsorvido, utilizando proveta.

3.4. Equilíbrio em Adsorção

Na metodologia para obtenção das isotermas foram usadas a mesa agitadora (Figura 3) e 10 frascos erlenmeyer, nos quais foram colocados 0,6 g da biomassa mandacaru e em seguida 30 mL da dispersão água/óleo diesel/gasolina em concentrações variando de 5 a 50 %, sendo a mistura de contaminantes em partes iguais de gasolina e óleo diesel equivalentes, para cada concentração.

Os dez frascos erlenmeyer ficaram 60 minutos sob agitação na mesa agitadora, com velocidade de 130 rpm. Após os 60 minutos de contato sob agitação constante, as amostras foram retiradas e uma a uma quantificadas com relação à quantidade de adsorbato adsorvido, usando-se análise volumétrica, com proveta, medindo o volume residual do adsorbato na fase fluida.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização Física e Química do Mandacaru

Na Tabela 1 estão relacionados os resultados obtidos por meio das análises físico-químicas realizadas para caracterizar a biomassa mandacaru na forma de pó.

Tabela 1. Relatório de análises bromatológicas (componentes estudados em 100% de matéria seca).

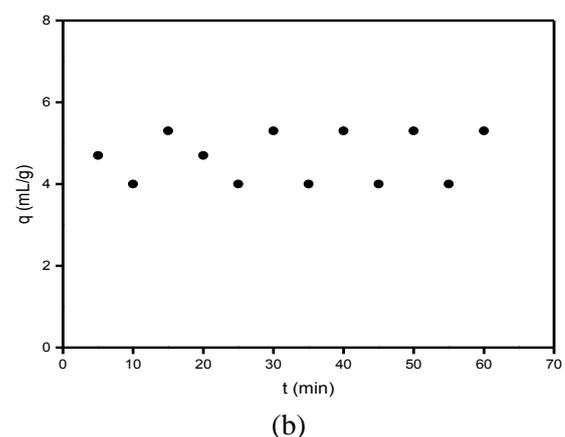
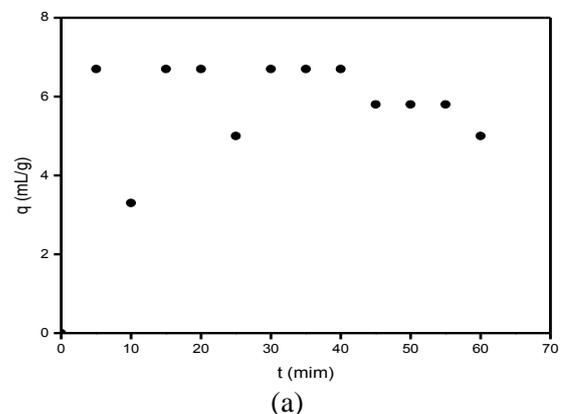
Componentes Estudados	Amostra Analisada	
	Mandacaru (RN)	Mandacaru (PB)
MS ¹ (%)	92,51	93,94
FDN ² (%)	44,19	45,84
FDA ³ (%)	36,11	30,54
N-FDN ⁴ (%)	0,71	0,69
N-FDA ⁵ (%)	0,25	0,23
HEM ⁶ (%)	8,08	15,3
CEL ⁷ (%)	29,86	25,55
LIG ⁸ (%)	6,25	4,99

¹Matéria Seca; ²Fibra em Detergente Neutro; ³Fibra em Detergente Ácido; ⁴Nitrogênio na Fibra em Detergente Neutro; ⁵Nitrogênio na Fibra em Detergente Ácido; ⁶Hemicelulose; ⁷Celulose; ⁸Lignina.

Fonte: Própria (2013).

4.2. Cinética de Adsorção

A partir dos dados obtidos experimentalmente foram plotadas as curvas cinéticas de adsorção para cada condição estudada, as quais estão apresentadas na Figura 4.



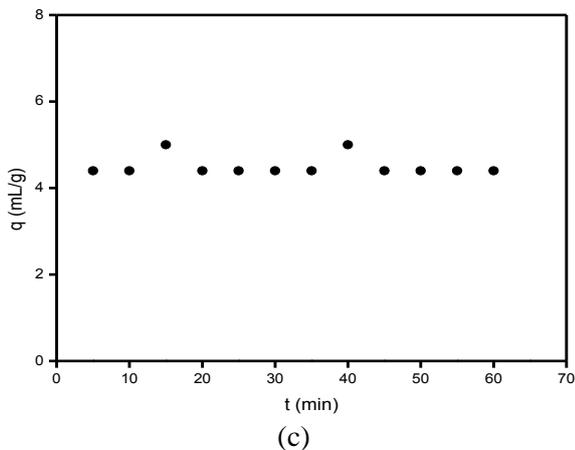


Figura 4. Curvas da cinética de adsorção para 10 mL de gasolina e massa de mandacaru (RN) iguais a: (a) 0,6 g; (b) 0,75 g e (c) 0,9 g.

Pode-se observar, conforme a Figura 4, que a cinética de adsorção ocorreu rapidamente para todas as quantidades de biomassa estudadas.

Observa-se também que o aumento da quantidade de biomassa promoveu uma redução na quantidade adsorvida da mistura óleo diesel/gasolina, sendo a máxima quantidade adsorvida, obtida para o sistema 5 mL de gasolina, 5 mL de óleo diesel e 20 mL de água em 0,6 g da biomassa mandacaru. Porém há uma tendência em média de adsorção de pelo menos 5 mL da mistura por grama de biomassa.

As variações observadas nas curvas cinéticas podem ser justificadas pela interferência do óleo diesel, impedindo uma maior adsorção da gasolina e também a co-adsorção de água.

4.3. Isoterma de Equilíbrio

A isoterma de adsorção da mistura óleo diesel/gasolina em mandacaru, está apresentada na Figura 5, para a massa de mandacaru igual a 0,6 g, comparada à curva obtida por meio da equação que define o modelo de Langmuir, descrita na Equação 01.

$$\frac{q}{q_s} = \frac{bC}{1+bC} \quad (01)$$

Em que, q/q_s é a taxa de adsorção; q_s é a máxima capacidade de adsorção; b é o parâmetro da

equação de Langmuir e C é a concentração do adsorbato na fase líquida.

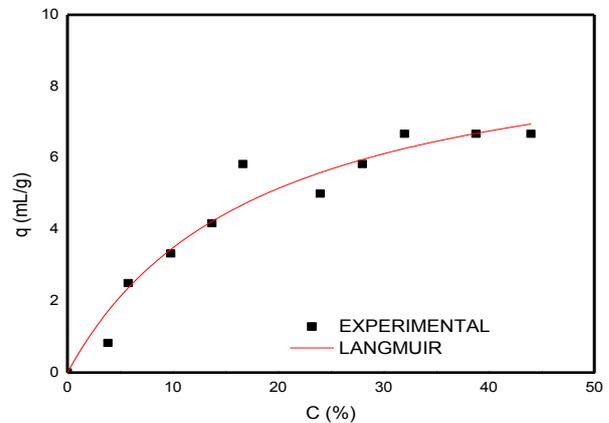


Figura 5. Isoterma de equilíbrio de adsorção para massa de mandacaru igual a 0,6 g.

A partir da Figura 5 podemos observar que a isoterma obtida foi bem ajustada pelo modelo de Langmuir, sendo uma isoterma do tipo I favorável a adsorção.

A quantidade máxima adsorvida no equilíbrio foi de aproximadamente 6 mL da mistura óleo diesel/gasolina, indicando que a biomassa obtida a partir do mandacaru, pode ser usada como adsorvente para o sistema estudado.

5. CONCLUSÕES

De acordo com os estudos realizados, foi possível concluir que:

- A cinética de adsorção foi rápida tendendo a adsorção média de 5 mL da mistura óleo diesel/gasolina por grama de biomassa.
- A isoterma de equilíbrio de adsorção foi bem ajustada pelo modelo de Langmuir.
- De acordo com a isoterma, há uma tendência de adsorção de 6 mL da mistura óleo diesel/gasolina por cada grama da biomassa, mostrando assim que o mandacaru pode ser usado como alternativa para sistemas adsorventes envolvendo óleos combustíveis.
- A partir dos resultados de cinética e equilíbrio será possível dimensionar sistemas de adsorção em leitos fixos e diferenciais para um



melhor estudo da biomassa mandacaru, visto que há poucos estudos relacionados a tal material como biomassa adsorvente.

6. REFERÊNCIAS

BRANDÃO, P. C. Avaliação do uso do bagaço de cana como adsorvente para a remoção de contaminantes, derivados do petróleo, de efluentes. Dissertação de Mestrado. Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, MG, p. 160, 2006.

COSTA, E. C.; BARBOSA, C. D. A. E. S.; MACHADO, J. A.; GARCIA, C. A. B. Estudo comparativo de adsorção do corante Preto *Sulphcolor* utilizando o carvão ativo convencional com o bagaço da cana-de-açúcar *in natura* e tratada quimicamente. *Sc. Plen.* v. 6, n. 12, 2010.

COSTA, F. O.; SILVA, A. M.; SILVA, E. C.; SILVA, V. L. M. M.; LIMA, L. M. R. Uso da casca da Banana como bioadsorvente em leito diferencial na adsorção de compostos orgânicos. Encontro Nacional de Educação, Ciência e Tecnologia (ENECT/ UEPB). Revista Eletrônica disponível em http://editorarealize.com.br/revistas/enect/trabalhos/Comunicacao_161.pdf, 2012.

FENG, N. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified orange peel. *J. of Haz. Mater.*, v. 185, n. 1, p. 49-54, jan. 2011.

HO, Y. S.; MCKAY, G. The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat. *The Can. J. of Chem. Eng.*, v. 76, n. 4, p. 822-827, ago. 1998.

JÚNIOR, A. C. G. Descontaminação e monitoramento de águas e solos na região amazônica utilizando materiais adsorventes alternativos, visando a remoção de metais pesados tóxicos e pesticidas. *Inc. Soc.*, Brasília, DF, v. 6 n. 2, p.105-113, jan./jun. 2013.

LEZCANO, J. M. Sorption and desorption of Cd, Cu and Pb using biomass from a eutrophized habitat in monometallic and bimetallic systems. *J. of Env. Man.*, v. 92, n. 10, p. 2666-2674, jul. 2011.

LIMA, L. M. R.; ALSINA, O. L. S.; SILVA, V. L. M. M. Avaliação da ampliação de escala na adsorção de gasolina em leito fixo com biomassa bagaço de cana-de-açúcar. XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química (COBEQ2010) e 8º Encontro Brasileiro de Adsorção (EBA2010), Foz do Iguaçu, PR, 2010.

LIMA, L. M. R.; SOUZA, R. S.; LIMA, E. G.; SANTOS, D. V. M. Sistema de adsorção em leito diferencial para remoção de gasolina e óleo diesel em corpos d'água. Encontro Brasileiro Sobre Adsorção (EBA9) e Simpósio Ibero-Americano Sobre Adsorção, Recife, PE, 2012.

MORAIS, V. L. M. Purificação de efluentes contaminados com hidrocarbonetos por adsorção em leito fixo de biomassa. Doutorado em Engenharia de Processos, UFCG, Campina Grande, PB, p. 104, 2005.

RIBEIRO, T. M. H. Sorção de petróleo na biomassa seca do Macrófito Aquático *Salvinia herzogii dela sota*. 2003. Disponível em: <http://www.lapes.ufrgs.br/teses>. Acessado no dia 09/08/2013.

RUTHVEN, D. M. *Principles of Adsorption & Adsorption Process*. New York, John Wiley & Sons, 1984.

SANTOS, E. G. Estudo da adsorção de contaminantes orgânicos provenientes da água de extração do petróleo, em coluna de leito fixo, utilizando biomassas como adsorventes. Tese de Doutorado. Doutorado em Engenharia de Processos, UFCG, Campina Grande, PB, p. 229, 2005.

SILVA, A. M. Uso do mesocarpo do coco como biomassa na adsorção em leito diferencial de compostos derivados de petróleo. Trabalho de Conclusão de Curso (TCC), UEPB, Campina Grande, PB, 2012.

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, ISSN 1809-8797, 2011.



SOUSA, A. K. F.; OLIVEIRA, G. C.; PATRÍCIO, A. C. L.; SILVA, M. M.; RODRIGUES, M. G. F. Adsorção de gasolina e diesel por diversos adsorventes (argilas organofílicas e carvão ativado). 5º Congresso Norte-Nordeste de Química - 3º Encontro Norte-Nordeste de Ensino de Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2013.

TAGLIAFERRO, G. V.; PEREIRA, P. H. F.; RODRIGUES, L. A.; SILVA, M. L. C. P. Adsorção de chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio (v) hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea. *Quím. Nov.*, v. 34, n. 1, p. 101- 105, 2011.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à UEPB e ao CNPq, pelo suporte financeiro.