



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL DO SEMIÁRIDO
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA DE BIOTECNOLOGIA E BIOPROCESSOS
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE BIOTECNOLOGIA E BIOPROCESSOS

THALITA DAIANE NEVES MARTINS

**ESTUDO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DA BIOMASSA DE PALMA
FORRAGEIRA (*Opuntia tuna Mill*) COMO ADSORVENTE PARA
REMOÇÃO DE CONTAMINANTES ORGÂNICOS EM CORPOS
D'ÁGUA**

SUMÉ - PB

2016

THALITA DAIANE NEVES MARTINS

**ESTUDO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DA BIOMASSA DE PALMA
FORRAGEIRA (*Opuntia tuna Mill*) COMO ADSORVENTE PARA REMOÇÃO DE
CONTAMINANTES ORGÂNICOS EM CORPOS D'ÁGUA**

Monografia apresentada ao Curso de Graduação em Engenharia de Biotecnologia e Bioprocessos, do Centro de Desenvolvimento Sustentável do Semiárido da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Biotecnologia e Bioprocessos.

Orientadora: Professora Dra. Lenilde Mérgia Ribeiro Lima

SUMÉ - PB

2016

M386e Martins, Thalita Daiane Neves.

Estudo da capacidade adsorptiva da biomassa de palma forrageira (Opuntia tuna Mill) como adsorvente para remoção de contaminantes orgânicos em corpos d'água. / Thalita Daiane Neves. Sumé - PB: [s.n], 2016.

40 f.

Orientadora: Professora Dra. Lenilde Mérgia Ribeiro Lima.

Monografia - Universidade Federal de Campina Grande; Centro de Desenvolvimento Sustentável do Semiárido; Curso de engenharia de Biotecnologia e Bioprocessos.

1. Adsorção – tratamento de efluentes. 2. Palma forrageira. 3. Contaminante orgânico - gasolina. 4. Modelo de Langmuir I. Título.

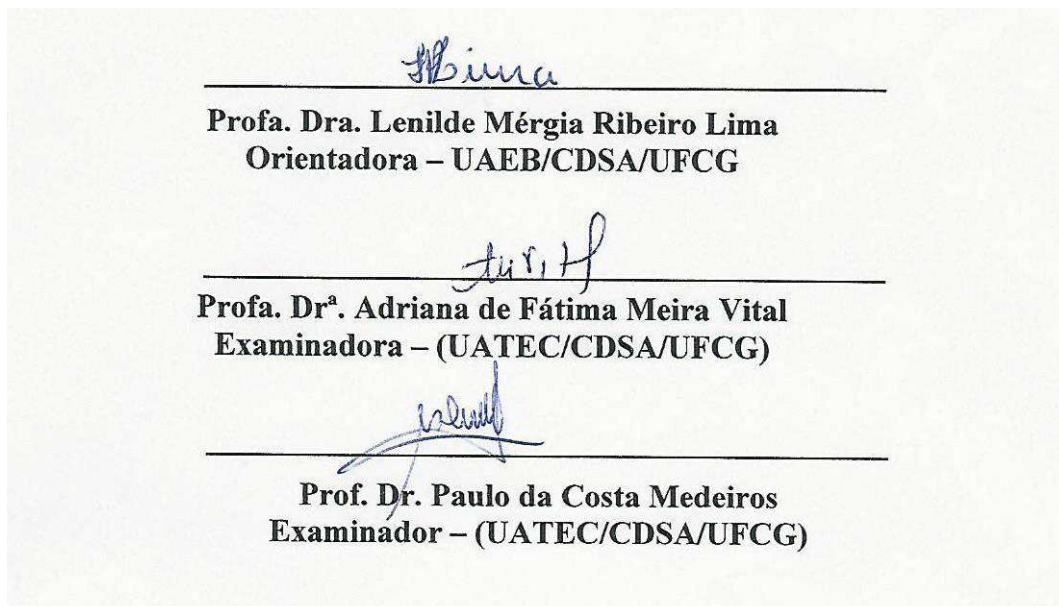
CDU: 66.081.312(043.1)

THALITA DAIANE NEVES MARTINS

**ESTUDO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DA BIOMASSA DE PALMA
FORRAGEIRA (*Opuntia tuna Mill*) COMO ADSORVENTE PARA REMOÇÃO DE
CONTAMINANTES ORGÂNICOS EM CORPOS D'ÁGUA**

Monografia apresentada ao Curso de Graduação em Engenharia de Biotecnologia e Bioprocessos, do Centro de Desenvolvimento Sustentável do Semiárido da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Biotecnologia e Bioprocessos.

BANCA EXAMINADORA:



Aprovado em: 01 de junho de 2016.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a DEUS, pelo dom da vida e por ter me dado forças para continuar, não só durante a graduação como também em todos os momentos em minha vida.

À minha mãe, Josefa Neves Rodrigues de Farias, não tenho palavras para dizer o quanto eu a amo, é um exemplo de mulher para mim, sempre esteve ao meu lado nos momentos mais difíceis, agradeço pelo apoio e incentivo, e por ter me dado toda a estrutura emocional e financeira pra que hoje eu possa realizar esse sonho.

Ao meu irmão Brendon Neves, por estar presente em minha vida, pessoa mais que especial, o admiro muito. Parceiro fiel que sempre me apoiou e incentivou, pude perceber que a cada dia nos tornamos mais amigos.

Ao meu padrasto Cícero José, pelo apoio e também pelas orações.

Ao meu pai Sebastião Martins, pelo incentivo e ajuda para que eu pudesse continuar os meus estudos.

À minha excelente orientadora, Profa. Dra. Lenilde Mérgia Ribeiro Lima, pela confiança e privilégio de poder participar das pesquisas e pelo apoio, estando sempre presente. Agradeço pela paciência, competência, pelos conhecimentos compartilhados e pela amizade.

Ao meu namorado Williams Martinho, que acompanhou essa minha jornada, só tenho a agradecer pelo amor, compreensão, amizade e por ter vivenciado comigo cada etapa. Nunca deixou que eu desistisse, estava sempre ao meu lado para me ajudar mesmo quando eu pensava que não ia conseguir.

À minha avó Rita Holanda, que sempre orou por mim e acreditou que um dia eu conseguiria alcançar essa bênção.

À equipe de Adorção, Débora Tavares, Fagner Oliveira, Joanny Bandeira, Alysson Henrique e Jayanne Araújo pelo apoio e amizade. Foi um privilégio trabalhar com todos vocês.

À Profa. Dra. Adriana de Fátima Meira Vital, por ter cedido o espaço físico do Laboratório de Solos, bem como a mesa agitadora, para que pudéssemos desenvolver nossos experimentos.

À coordenação colegiada do curso de Engenharia de Biotecnologia e Bioprocessos, nas pessoas dos professores Dr. Jean César Farias de Queiroz e Dr. Franklin Ferreira de Farias Nóbrega.

À coordenadora de Trabalho de Conclusão de Curso, Profa. Dra. Glauciane Danusa Coelho.

Aos amigos conquistados durante a graduação, agradeço pela amizade e consideração que tiveram para comigo, Anderson, Débora, Fagner, Renato, Luana, Rosilândia, Izabela, Ozires, Sendy, João Socorro, Jéssica Fernandes, Jéssika Lorena, Daniel, Éryka, Edgleiga, Joanny, Lorrany, Vanessa Oliveira, Vanessa, Farias, William, Bartira, Carla e Magali. Todos que compõe a turma 2011.1 do curso de Engenharia de Biotecnologia e Bioprocessos.

Às minhas tias e meus primos que sempre me apoiaram e acreditaram em mim, minha tia Lúcia, tia Joane e tia Maria. A meus primos queridos Alan Max, Amanda Mayra, José Ray, Kamila, Natália, Nataly e Nyelson.

Aos irmãos da igreja Assembleia de Deus em Coxixola, pelas orações, em especial à irmã Rosilda (Novinha), irmão Manoel Franco, Roselândia, às minhas amigas do coração, Rúbia e Rebeca, obrigada pelas orações e amizade.

O SENHOR é o meu pastor, nada me faltará.

Deitar-me faz em verdes pastos, guia-me mansamente a águas tranquilas.

Refrigera a minha alma; guia-me pelas veredas da justiça, por amor do seu nome.

*Ainda que eu andasse pelo vale da sombra da morte, não temeria mal algum, porque
tu estás comigo; a tua vara e o teu cajado me consolam.*

*Preparas uma mesa perante mim na presença dos meus inimigos, unges a minha
cabeça com óleo, o meu cálice transborda.*

*Certamente que a bondade e a misericórdia me seguirão todos os dias da minha vida;
e habitarei na casa do Senhor por longos dias.*

Salmos 23:1-6

RESUMO

A indústria de petróleo lida diariamente com problemas devido a vazamentos, derrames e acidentes durante o refino, transporte e operações de armazenamento do petróleo e seus derivados. Em caso de derramamento de combustíveis os principais contaminantes que possuem a capacidade de impactar o meio ambiente, são os compostos do grupo BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos), sendo considerados altamente nocivos para o homem. A busca por novas tecnologias para o tratamento de efluentes contaminados por compostos derivados do petróleo tem crescido consideravelmente. Dentre os processos empregados para a descontaminação destes efluentes, encontra-se o processo de adsorção, que utiliza biomassa como adsorvente e tem se mostrado bastante eficiente. O presente trabalho tem o intuito de avaliar a capacidade da palma forrageira (*Opuntia tuna Mill*), seca ao natural, como adsorvente de compostos orgânicos em corpos d'água, por meio de experimentos de cinética de adsorção e obtenção das isotermas de equilíbrio, aplicando aos dados obtidos o modelo matemático de Langmuir. O efluente contaminado utilizado neste trabalho foi simulado em laboratório, obtendo uma mistura de gasolina/água/biomassa, com a realização de experimentos utilizando a mesa agitadora a uma agitação de 130 rpm. Foram utilizados tempos com faixa de variação de 5 a 60 minutos e concentrações com variação de 5 a 60% de contaminante. Os resultados obtidos mostraram-se bastante satisfatórios, indicando que na cinética, a taxa de adsorção foi rápida, sendo que os melhores resultados da adsorção da gasolina foram obtidos no tempo de 10 minutos. Com relação ao equilíbrio de adsorção, o modelo de Langmuir ajustou-se bem aos dados experimentais obtidos para a biomassa utilizada, sendo a capacidade máxima de adsorção da gasolina de aproximadamente 5,5 g por grama de biomassa de palma. Os resultados confirmaram que, para os estudos de adsorção da gasolina utilizando a palma "in natura", seca ao natural, esta biomassa surge como um promissor adsorvente para esse tipo de efluente.

Palavras-chave: Adsorção. Tratamento de efluentes. Palma Forrageira. Gasolina. Modelo de Langmuir.

ABSTRACT

The oil industry daily deals with problems due to leaks, spills and accidents during refining, transportation and oil storage operations and its derivatives. In the event of fuel spill major contaminants that have capacity to impact the environment are compounds of group BTEX (benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes), being considered highly toxic to man. The search for new technologies for treating wastewater contaminated with petroleum compounds has grown considerably. Among processes used for decontamination of these effluents is adsorption process, which uses biomasses as adsorbents e has proven quite efficient. This study aims to assess the ability of cactus pear (*Opuntia tuna Mill*), dry natural as sorbent of organic compounds in water bodies through adsorption kinetic experiments and obtaining equilibrium isotherms, applying to obtained data obtained mathematical model of Langmuir. Contaminated effluent used in this work was simulated in the laboratory, obtaining a mixture of gasoline/water/biomass, through experiments using a table shaker stirring 130 rpm. Times were used with variation range of 5 to 60 minutes and concentrations ranging from 5 to 60% of contaminant. Results obtained were satisfactory, showing that on kinetics, adsorption rate was rapid, and the best results to gasoline adsorption were obtained in time of 10 minutes. With respect to adsorption equilibrium, Langmuir model fit well the experimental data obtained for biomass used, being the maximum adsorption capacity of gasoline of approximately 5.5 g per gram of cactus pear biomass. Results confirmed that, for gasoline adsorption studies using cactus pear "in natura", dried natural, this biomass appears as a promising adsorbent for this kind of effluent.

Keywords: Adsorption. Effluents treatment. Cactus Pear Forage. Gasoline. Langmuir Model.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Volumes de gasolina e água em relação a variação do tempo para a cinética	32
Tabela 2 – Volumes de gasolina e água em relação a variação do tempo para a cinética	33

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Cultivo da Palma Forrageira no CDSA.....	27
Figura 2 -Município de Sumé, Paraíba, Brasil.	29
Figura 3 - (a) Palma cortada antes da secagem e (b) Palma após a secagem.....	30
Figura 4–Sistema para cominuição da biomassa	31
Figura 5–Mesa agitadora com os frascos erlenmeyer para os experimentos de adsorção	32
Figura 6 - Análise volumétrica do sistema.....	34
Figura 7 –Cinética da palma com casca para o sistema biomassa/gasolina.	35
Figura 8 - Isoterma de adsorção da gasolina em palma com casca. comparada com o modelo de Langmuir.....	36

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

API	American Petroleum Institute
ANP	Agência nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
BTEX	Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno
C	Carbono
CDSA	Centro de Desenvolvimento Sustentável do Semiárido
CFR	Cooperative Fuel Research
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de Carbono
H	Hidrogênio
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
MAC	Metabolismo ácido das crassuláceas
MMA	Ministério do Meio Ambiente
MTBE	Metil-terc-butil-éter
Nº	Número
NSO	Nitrogênio, enxofre e oxigênio
ONU	Organização das Nações Unidas
PB	Paraíba
Singreh	Sistema nacional de recursos hídricos
UFMG	Universidade Federal de Campina Grande
g	Grama
ha	Hectare
Km ²	Quilometro quadrado
KPa	Kilopascal
m ³ /hab.	Metros cúbicos por habitantes por área
mL	Mililitro
mm	Milímetros
m ³ .s ⁻¹	Metros cúbicos por segundo
µg.L ⁻¹	Micrograma por litro
rpm	Rotação por minuto

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	15
2.1 OBJETIVO GERAL	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	16
3.1 DISPONIBILIDADE DE ÁGUA NO SEMIÁRIDO NORDESTINO.....	16
3.2 LEI DE POLÍTICA NACIONAL DE RECURSOS HÍDRICOS	17
3.3 POLUIÇÃO HÍDRICA POR COMPOSTOS HIDROGENOCARBONADOS	18
3.4 HIDROCARBONETOS.....	20
3.5 GASOLINA.....	21
3.6 PROCESSOS DE ADSORÇÃO.....	23
3.6.1 Tipos de adsorção.....	24
3.6.1.1 Adsorção Física	24
3.6.1.2 Adsorção Química.....	25
3.6.2 Cinética de Adsorção.....	25
3.6.3 Equilíbrio na Adsorção.....	25
3.7 MODELO DE LANGMUIR	26
3.8 PALMA FORRAGEIRA.....	27
4 METODOLOGIA	29
4.1 LOCAL PARA A REALIZAÇÃO DO TRABALHO.....	29
4.2 LOCAL DE COLETA DO MATERIAL	29
4.3 SECAGEM DA PALMA	29
4.4 PREPARAÇÃO DA BIOMASSA.....	30
4.5 OBTENÇÃO DAS CURVAS CINÉTICAS DE ADSORÇÃO	31
4.6 OBTENÇÃO DAS ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO	33
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
5.1 OBTENÇÃO DAS CURVAS CINÉTICAS DE ADSORÇÃO	35
5.2 ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO.....	36
6 CONCLUSÕES	38
REFERÊNCIAS	39

1 INTRODUÇÃO

O eminente crescimento demográfico, rápido e desordenado, ocasiona uma sobrecarga quanto ao uso dos recursos hídricos (MORELLI, 2005). Mesmo países como o Brasil, que dispõe de abundância de tais recursos, não estão completamente livres de uma possível crise (ÁGUA..., 2016). Em meio às reservas naturais, a água se destaca por ser indispensável para a sobrevivência (NEGREIROS et al., 2010).

A água pode ter sua qualidade afetada pelas mais diversas atividades do homem, sejam elas domésticas, comerciais ou industriais. Cada uma dessas atividades gera poluentes característicos que têm uma determinada implicação na qualidade do corpo receptor (PEREIRA, 2016).

O conceito de água poluída compreende não só as modificações das propriedades físicas, químicas e biológicas da água, mas também a adição de substâncias líquidas, sólidas ou gasosas capazes de tornar as águas impróprias para os diferentes usos a que se destinam (A POLUIÇÃO..., 2016).

Existem duas estratégias adotadas no controle da poluição aquática: redução na fonte e tratamento dos resíduos de forma a remover os contaminantes ou ainda de convertê-los a uma forma menos nociva. O tratamento dos resíduos tem sido a melhor opção no caso de contaminantes de fontes pontuais (GRASSI, 2001).

Os combustíveis fósseis, como a gasolina e o óleo diesel, sempre foram considerados a matriz energética mais importante para a movimentação de veículos à combustão interna (FINOTTI et al., 2009). Segundo Corseuil e Marins (1997), na década de 70 ocorreu um aumento considerável do número de postos de gasolina no país. Sendo assim, é de se supor que a vida útil dos tanques de armazenamento de gasolina, que é de aproximadamente 25 anos, esteja próxima do final, o que conseqüentemente pode acarretar vazamentos nos postos, caso não seja feita a substituição desses tanques de armazenamento. Vazamentos, derrames e acidentes durante o refinamento, transporte e operações de armazenamento do petróleo e seus derivados são alguns problemas enfrentados pela indústria. Em casos de derramamento de combustíveis os principais contaminantes capazes de impactar o meio ambiente e são nocivos para o ser humano, são os hidrocarbonetos monoaromáticos, os denominados compostos BTEX (FORTE, et al., 2007).

Dentre os processos mais utilizados para a descontaminação de corpos aquáticos, a adsorção vem se destacando como um método eficiente e adaptável às mais diferentes

aplicações. Segundo Guelfi (2007), “o fenômeno de adsorção é caracterizado pela habilidade de sólidos porosos reterem, através de interações físicas ou químicas, as moléculas de um componente de uma mistura, separando assim os componentes dessa mistura”.

É um processo utilizado pra a remoção de contaminantes presentes em líquidos ou gases que se encontram em baixa concentração (GUELF, 2007). Diversos materiais podem ser utilizados para o processo de adsorção de poluentes orgânicos, podendo ser orgânicos naturais, de origem animal ou vegetal, minerais e orgânicos sintéticos. Entre os de origem vegetal, podem-se citar sabugo de milho, fibras de casca de árvores, palha, feno, fibras e algodão e celulose de plantas análogas ao algodão (RIBEIRO et al., 2000).

Abordando os tipos de materiais de origem vegetal, a palma forrageira (*Opuntia tuna Mill*) encontrada no semiárido da região Nordeste, é importante para vários usos, sobretudo para a pecuária brasileira, como o uso como ração animal nos períodos de estiagem (MACÊDO, 2014).

Por sua grande versatilidade, segundo Macêdo (2014), “a palma adaptou-se bem às condições edafoclimáticas da região e passou a se utilizada na alimentação dos animais nas épocas de estiagem, apesar do fracasso na produção de corantes”. Por apresentar essas características citadas, a palma forrageira é de interesse na busca por novos conhecimentos referentes às suas potencialidades e aplicabilidades nas mais diferentes áreas, para o desenvolvimento de novas tecnologias a partir de recursos encontrados em na região do cariri paraibano.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a capacidade adsortiva da palma forrageira (*Opuntia tuna Mill*), espécie típica do semiárido nordestino, como adsorvente para remoção de contaminantes hidrocarbonados presentes em águas descartadas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparar a biomassa para os estudos de adsorção.
- Obter as curvas cinéticas para a caracterização da dinâmica da adsorção da gasolina em contato com a palma.
- Estudar o poder adsortivo da palma com casca quando colocada em contato com a mistura água/gasolina por meio das isotermas obtidas pela análise de equilíbrio.
- Aplicar o modelo de Langmuir aos dados obtidos nos experimentos com a biomassa palma.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 DISPONIBILIDADE DE ÁGUA NO SEMIÁRIDO NORDESTINO

De acordo com o Ministério do Meio Ambiente, o território Brasileiro possui cerca de 12% de toda água doce do planeta. Contando com 200 mil microbacias distribuídas por 12 regiões hidrográficas, como por exemplo, a bacia do São Francisco, Bacia do Paraná e a Bacia da Amazônia, sendo esta a maior do mundo e cerca de 60% dela está localizada em território brasileiro. Com todo esse potencial hídrico, o volume de água por pessoa é 19 vezes maior que o mínimo estabelecido pela ONU, que é de $1.700\text{m}^3/\text{s}$ por habitantes por ano. Apesar dessa grande disponibilidade de água, esses recursos não são inesgotáveis e bem distribuídos para todos com a mesma quantidade e regularidade, principalmente devido às diferenças geográficas existentes de cada região e a variações climáticas, podendo assim, serem fatores que afetam a mudança de vazão dos rios causando assim a irregularidade de distribuição de água (MMA..., 2016).

Segundo Menezes (2012), desses 12% de disponibilidade de água no Brasil, 72% se localizam na região Norte, onde vive apenas 7% da população e a capacidade de oferta média de água por habitante nos rios está acima de $20.000\text{ m}^3.\text{hab}^{-1}.\text{a}^{-1}$. O Nordeste brasileiro ocupa 18,27% do território brasileiro, possuindo uma extensão territorial de $1.561.177,8\text{ km}^2$. Segundo o IBGE, em 2010 a população do nordeste era de aproximadamente 53 milhões de habitantes e a da região semiárida era de aproximadamente de 25 milhões de habitantes, sendo que esta região possui apenas 3% da oferta de água, sendo $2/3$ localizados na Bacia do Rio São Francisco (ARAÚJO, 2011).

O Semiárido brasileiro abrange 1.133 municípios com área de $969.589,4\text{ km}^2$, correspondente a quase 90% do território Nordestino, estendendo-se desde o Piauí até o norte de Minas Gerais. Dentre as características hidrológicas e ecológicas dessa região, que ao longo do seu território reflete diretamente no tipo de relevo e clima, podem-se citar a insuficiência e irregularidade no período das chuvas, apresentando médias anuais de 268 a 800 mm, temperaturas elevadas e maiores taxas de evapotranspiração (SILVA, 2006).

O clima é caracterizado por um regime de chuvas concentrado em quatro meses, entre fevereiro e maio, e apresenta uma grande variabilidade interanual (BICUDO; TUNDISI; SCHEUENSTUHL, 2010). Por apresentar características geológicas, baixo escoamento de água dos rios e variabilidade temporal das precipitações, foi importante a formulação de Políticas Públicas com o intuito de combater a forte estiagem nessa região. A busca por

soluções se deu a partir da implantação de infraestrutura hidráulica para enfrentar essa problemática, dentre elas podem ser citadas a perfuração de poços, a construção de cisternas rurais para armazenar água da chuva, barragens subterrâneas, reaproveitamento/tratamento de águas servidas (este ainda resume-se a projetos-piloto) e transporte de água a grandes distâncias, que se refere à criação de adutoras que possibilitem o transporte da água a partir de reservatórios de maior porte (BICUDO; TUNDISI; SCHEUENSTUHL, 2010).

3.2 LEI DE POLÍTICA NACIONAL DE RECURSOS HÍDRICOS

Preocupando-se com o fato de que a água se torne cada vez mais escassa e com a justa distribuição da água entre a população, foi criada a Lei Nº 9433/1997 da Política Nacional de Recursos Hídricos, mais conhecida como a Lei das Águas, criada em 8 de janeiro de 1997. No Artigo 1º, parágrafo I ao VI, estão baseados os fundamentos da lei, a saber:

I - A água é um bem de domínio público; II - A água é um recurso natural limitado, dotado de valor econômico; III - Em situações de escassez, o uso prioritário dos recursos hídricos é o consumo humano e a dessedentação de animais; IV - A gestão dos recursos hídricos deve sempre proporcionar o uso múltiplo das águas; V - A bacia hidrográfica é a unidade territorial para implementação da Política Nacional de Recursos Hídricos e atuação do Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos; VI - A gestão dos recursos hídricos deve ser descentralizada e contar com a participação do Poder Público, dos usuários e das comunidades (Ministério do Meio Ambiente, Lei Nº 9433/1997).

Além disso, apresenta como objetivos segundo o artigo 2º, parágrafos I, II e III, “assegurar para a atual e futuras gerações a necessária disponibilidade de água, garantindo que essa seja de qualidade adequada aos respectivos usos. Incluindo também, a utilização racional e integrada de recursos hídricos, abrangendo o transporte aquaviário, visando o desenvolvimento sustentável, garantindo a prevenção e defesa contra eventos hidrológicos (chuvas, secas e enchentes) críticos de origem natural ou decorrentes do uso inadequado dos recursos naturais” (MMA, Lei Nº 9433/1997).

De acordo com a lei, a participação ativa nas decisões cabíveis a esse recurso, é dever do estado, compartilhada entre os diversos segmentos interessados da sociedade. A implementação do Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos (Singreh), compete ao poder executivo Federal e aos estados, para estabelecer e organizar, a partir das bacias hidrográficas, um sistema de administração dos recursos hídricos que possa atender às

necessidades de cada região, planejando, regulando e controlando o uso, a preservação e a recuperação dos recursos hídricos, incluindo a cobrança pelo uso (MMA, Lei Nº 9433/1997).

3.3 POLUIÇÃO HÍDRICA POR COMPOSTOS HIDROGENOCARBONADOS

Segundo Braga *et al.* (2005) entende-se por poluição da água a alteração de suas características por quaisquer ações ou interferências, sejam elas naturais ou provocadas pelo homem. Essas alterações podem produzir impactos estéticos, fisiológicos ou ecológicos. O conceito de poluição da água tem-se tornado cada vez mais amplo em função de maiores exigências com relação à conservação e ao uso racional dos recursos hídricos.

Os poluentes são classificados de acordo com sua natureza e com os principais impactos causados pelo seu lançamento no meio aquático. Os principais são: poluentes orgânicos biodegradáveis, poluentes orgânicos recalcitrantes ou refratários, metais, nutrientes, organismos patogênicos, sólidos em suspensão, calor e radioatividade. Muitos compostos orgânicos não são biodegradáveis ou sua taxa de biodegradação é muito lenta. Tais compostos recebem a denominação de recalcitrantes ou refratários (LIMA, 2010).

Nos últimos anos, é notória a preocupação da sociedade quanto à prevenção do meio ambiente. No caso de derramamento de gasolina, uma das maiores preocupações é a contaminação de aquíferos que sejam usados como fontes de abastecimento de água para consumo humano. Existem diversas fontes de contaminação do ecossistema por hidrocarbonetos provenientes do petróleo, sendo de causas naturais ou devido a alguma atividade humana (CARVALHO, 2014).


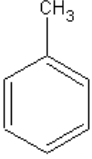
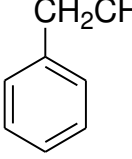
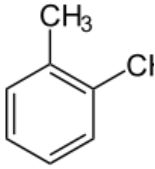
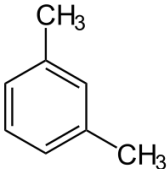
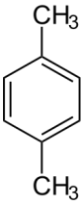
Os combustíveis fósseis, como a gasolina e o óleo diesel, sempre foram considerados a matriz energética mais importante para a movimentação de veículos à combustão interna (FINOTTI *et al.*, 2009).

A indústria de petróleo lida diariamente com problemas devido a vazamentos, derrames e acidentes durante o refinamento, transporte e operações de armazenamento do petróleo e seus derivados (CORSEUIL; MARINS, 1997). Em casos de derramamento de combustíveis os principais contaminantes capazes de impactar o meio ambiente são os hidrocarbonetos mono aromáticos, os denominados compostos BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) e os policíclicos aromáticos, como os naftalenos e benzopirenos. O benzeno é considerado cancerígeno, já os outros compostos, tolueno, etilbenzeno, e os xilenos são considerados tóxicos ao ser humano (FORTE *et al.*, 2007).

O petróleo é composto por uma mistura de várias substâncias com diferentes taxas de biodegradabilidade. O petróleo e seus derivados podem acidentalmente atingir corpos de água nas fases de extração, transporte, aproveitamento industrial e consumo. Entre os principais efeitos danosos impostos ao meio ambiente estão a formação de uma película superficial que dificulta as trocas gasosas entre o ar e a água, a vedação dos estômatos das plantas e órgãos respiratórios dos animais, a impermeabilização das raízes de plantas e a ação de substâncias tóxicas nele contidas para muitos organismos (LIMA, 2010).

No Quadro 1 destacam-se alguns contaminantes orgânicos e suas principais características.

Quadro 1 – Principais características de contaminantes orgânicos.

			CARACTERÍSTICAS: <ul style="list-style-type: none"> • Alta solubilidade em água = alto potencial de migração. • Toxicidade: benzeno afeta o sistema nervoso central.
Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	
			<ul style="list-style-type: none"> • Concentrações limites para potabilidade (Ministério da Saúde – Portaria 1.469/2000): <p>Benzeno 5 $\mu\text{g.L}^{-1}$, Tolueno 170 $\mu\text{g.L}^{-1}$, Etilbenzeno 200 $\mu\text{g.L}^{-1}$ e Xilenos 300 $\mu\text{g.L}^{-1}$</p>
o-Xileno	m-Xileno	p-Xileno	

FONTE: PROJETO PETROBRAS, 2015.

Os BTEX são altamente miscíveis nos álcoois primários (metanol e etanol), estes são altamente solúveis em água. Quando a mistura gasolina-etanol entra em contato com a água, o etanol passa para a fase aquosa aumentando a solubilidade destes nessa fase, processo denominado de cossolvência, que é definido como a capacidade de um determinado solvente

em aumentar a solubilidade de um soluto em um solvente (SILVA et al., 2002). Em caso de um possível derramamento de gasolina, são os primeiros compostos que atingirão o lençol freático ou aquífero causando a sua contaminação, acarretando efeitos nocivos à saúde humana e ao ecossistema. A Portaria nº 518 de Março de 2004 do Ministério da Saúde, define que os valores máximos permitidos para os diferentes hidrocarbonetos monoaromáticos quanto à potabilidade da água são de: $5\mu\text{g.L}^{-1}$ para o benzeno, $170\mu\text{g.L}^{-1}$ para o tolueno, $200\mu\text{g.L}^{-1}$ para o etilbenzeno e $300\mu\text{g.L}^{-1}$ para o xileno (MARTINS, 2015).

3.4 HIDROCARBONETOS

O petróleo em seu estado natural caracteriza-se por ser uma mistura complexa de hidrocarbonetos, contendo em sua composição pequenas quantidades de nitrogênio, enxofre, oxigênio, fósforo e hélio, em variadas proporções (SANTOS; ALSINA; SILVA, 2003).

O petróleo possui centenas de compostos diferentes, sua composição é geralmente descrita em termos da proporção de hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos aromáticos e não hidrocarbonetos. Os hidrocarbonetos saturados são compostos de C e H unidos por ligações simples, que incluem os alcanos normais (parafinas), os isoalcanos (isoparafinas) e os cicloalcanos (naftenos). Em condições normais de temperatura e pressão, os n-alcanos, com menos de 5 átomos de carbono, ocorrem sob a forma de gás. Enquanto que aqueles de 5 a 15 átomos de carbono são líquidos, e os com mais de 15 átomos de carbono variam de líquidos viscosos a sólidos, já os hidrocarbonetos aromáticos apresentam em sua constituição química o anel benzeno, e ocorrem sempre em estado líquido, podendo apresentar mais de um anel aromático. Os não-hidrocarbonetos são compostos que, além do carbono e hidrogênio, contêm outros elementos, denominados de heteroátomos. Como os elementos nitrogênio, enxofre e oxigênio são os heteroátomos mais comuns, esses compostos são geralmente conhecidos como NSO (GEOLOGIA..., 2016).

Em seu livro, Thomas (2001) afirma que, para poder conhecer melhor a constituição do petróleo, o American Petroleum Institute (API) realizou análises em vários petróleos de diferentes origens, chegando às seguintes conclusões:

- Todos os petróleos contêm substancialmente os mesmo hidrocarbonetos, em diferentes quantidades.
- A quantidade relativa de cada grupo de hidrocarbonetos presente varia de petróleo para petróleo. Como consequências, segundo essas quantidades, diferentes serão as características dos tipos de petróleo.

- As características de compostos individuais dentro de cada grupo de hidrocarbonetos, no entanto, é aproximadamente da mesma ordem de grandeza para diferentes petróleos.

3.5 GASOLINA

A gasolina é um produto obtido a partir do refino do petróleo. Sua composição varia conforme a matéria-prima, os cortes realizados na coluna de destilação e a mistura com naftas. É uma mistura complexa de hidrocarbonetos com número de carbonos variando de 4 a 12, sendo composta principalmente de alcanos, que são os hidrocarbonetos saturados, também conhecidos como parafinas (cadeia linear) e isoparafinas (cadeia ramificada); ciclanos, hidrocarbonetos saturados de cadeia cíclica, também conhecidos como naftênicos; aromáticos, os hidrocarbonetos que possuem o anel benzênico; alcenos, hidrocarbonetos insaturados, também denominados olefinas; sulfurados, hidrocarbonetos contendo o heteroátomo enxofre; nitrogenados, os compostos que contêm o heteroátomo nitrogênio; oxigenados, compostos contendo o heteroátomo oxigênio. O mais abundante é o álcool etílico anidro adicionado à gasolina, em grandes quantidades (20–25% em volume), com a finalidade de reduzir emissões tóxicas e servir como agente antidetonante (CÔCCO, 2008). Os monoaromáticos do grupo BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno), derivados do petróleo, fazem parte da constituição da gasolina brasileira, e são potencialmente tóxicos aos ecossistemas (ALVES, 2012). A adição de etanol na gasolina aumenta consideravelmente a solubilidade do BTEX, devido ao seu efeito cossolvente quando presente na água (BRITO et al., 2005).

Além dos hidrocarbonetos, outros componentes também estão presentes na gasolina, como os compostos oxigenados, como intuito de aumentar a sua octanagem, propriedade que é fundamental para o bom desempenho do motor. Dos compostos oxigenados utilizados na gasolina, o mais conhecido é o metil-terc-butil-éter (MTBE), que pode ser produzido tanto em refinarias como em indústrias químicas. O uso do MTBE vem sendo questionado devido à sua solubilidade em água e sua elevada toxicidade, podendo causar problemas nos rins e no aparelho reprodutivo. Em caso de derramamento, por exemplo, quando a gasolina entra em contato com a água, há o risco de contaminação dos lençóis freáticos (SOUZA, 2004). Os aditivos são também compostos encontrados na gasolina com concentração inferior a 0,1%. São agentes antidetonantes, antioxidantes, inibidores de corrosão, desativadores metálicos, detergentes e marcadores corantes. A composição desses aditivos é de propriedade exclusiva

do fabricante, fornecendo apenas os dados de segurança e manuseio dos produtos comercializados (SOUZA, 2004).

Devido à escassez e ao alto custo do petróleo, vários países, incluindo o Brasil, começaram a usar, gasolina misturada a outros compostos oxigenados, como os álcoois e ésteres. Esses compostos aumentam a octanagem e tornaram a gasolina mais resistente à detonação por compressão, permitindo um maior rendimento do combustível. A gasolina comercializada no Brasil é constituída de uma mistura a partir de 78% de gasolina e 22% de etanol. Esta composição foi a que mais se mostrou adequada para os motores nacionais depois de feitos vários testes com vários percentuais de etanol (10, 15, 20 e 25%), apresentando a vantagem de diminuir em torno de 40% a emissão de monóxido de carbono (CO) na atmosfera (FERNANDES, 1997). O desempenho da gasolina é determinado a partir da sua qualidade de combustão, volatilidade e estabilidade (SOUZA, 2004).

No Brasil existem quatro tipos de gasolina: Gasolina A – não possui adição de álcool e é utilizada em motores CFR (Cooperative Fuel Research) para padronização de funcionamento de máquinas. É a gasolina produzida nas refinarias; Gasolina C – gasolina contendo álcool etílico, encontrada principalmente nas distribuidoras e postos de combustíveis; Gasolina Aditivada – gasolina comum na qual se adiciona um aditivo, cuja principal finalidade é limpar o sistema de distribuição de combustível. Pode ser encontrada nas distribuidoras e postos de combustíveis; Gasolina Premium ou Podium (alta octanagem) – possui adição de álcool etílico em sua composição. Possui um maior teor de hidrocarbonetos aromáticos e isoparafínicos em relação à gasolina comum (CÔCCO, 2008).

Em relação às suas propriedades físicas, uma das mais importantes para a sua avaliação do desempenho como um combustível automotivo é a sua pressão de vapor. Uma gasolina que apresente uma elevada pressão de vapor, quando submetida a altas temperaturas ambientais, leva à formação de grandes quantidades de bolhas no sistema de injeção de combustível, provocando o impedimento da passagem do mesmo. O valor ideal para a pressão de vapor exigida pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), é em torno de 45,0 e 62,0 kPa a 37,8°C (ARAÚJO; CARVALHO; STRAGEVITCH., 1990).

Devido à sua composição química, o derramamento de gasolina em corpos aquáticos torna-se um problema não só de poluição ambiental, mas de saúde pública também. Por isso, inúmeros processos têm sido estudados para a remoção de contaminantes Hidrocarbonados em água. Dentre os mais utilizados, destaca-se a adsorção.

3.6 PROCESSOS DE ADSORÇÃO

Um dos grandes desafios tecnológicos no setor de tratamento de efluentes é a remoção de compostos orgânicos no meio ambiente, utilizando-se tratamentos mais efetivos e de baixo custo (SOUZA; LIMA; SILVA, 2011). Dentre os vários tratamentos para a descontaminação de corpos hídricos o processo de adsorção vem ganhando espaço, despertando o interesse de pesquisadores, mostrando-se eficaz para a remoção de compostos orgânicos e metais pesados, utilizando materiais sintéticos, como as zeólitas (SANTOS; ALSINA; SILVA, 2006). É um procedimento que já vem sendo utilizado como método de purificação há vários séculos, ganhando maior estímulo depois que passou a ser usado em processo de purificação e separação, estando associado não somente ao processo de purificação, mas também na separação de produtos com alto valor agregado, como por exemplo, separando o óleo da água (CAMPOS et al., 2012).

Pode-se definir adsorção como sendo a fixação de moléculas (adsorbato) de um fluido, líquido ou gás, na superfície de um sólido (adsorvente). A atração e fixação do adsorbato à superfície do adsorvente se dão através de forças físicas, adsorção física ou de interações químicas, adsorção química (LIMA, 2010).

Na adsorção física ou fisissorção as forças de atração são fracas, pois provêm de ligações secundárias (intermoleculares), tais como forças de Van der Waals, interações dipolo-dipolo e pontes de hidrogênio, não havendo transferência de elétrons entre as fases. Na quimissorção ocorrem interações mais energéticas, podendo haver troca de elétrons entre as fases.

Segundo Guelfi (2007), o fenômeno de adsorção é caracterizado pela habilidade de sólidos porosos reterem, através de interações físicas ou químicas, as moléculas de um componente de uma mistura, separando assim os componentes dessa mistura.

A adsorção é um processo de separação de grande aplicação na indústria química, petroquímica e bioquímica. A descoberta e comercialização de novos materiais adsorventes (zeólitas sintéticas) conduziram ao desenvolvimento de adsorção como processo de separação (RUTHVEN, 1988).

Segundo Souza (2011), o processo de adsorção apresenta alto índice de seletividade geométrica, ou de forma, assim como também seletividade energética ou eletrostática, sendo, portanto, uma alternativa para a separação óleo/água. Além disso, este processo está diretamente ligado à tensão superficial das soluções e a sua intensidade depende da temperatura da concentração e da natureza da substância adsorvida (o adsorbato), relacionado

também quanto à natureza e estado de agregação do adsorvente (o sólido finamente dividido) e do fluido em contato com o adsorvente (CAMPOS et al., 2012).

A adsorção não necessita da utilização de outros produtos químicos para a remoção do composto poluidor, apresenta elevada eficiência, e muitas vezes baixo custo de investimento e manutenção. Os adsorventes são materiais considerados eficientes para a redução de óleos liberados no solo e na água, podendo ser utilizados na forma de cinturões, almofadas, ou em sua forma particulada quando aplicada a acidentes de vazamentos ambientais ou no tratamento de efluentes em colunas de pellets na indústria (CARVALHO, 2014).

Diversas matérias podem ser utilizadas para o processo de adsorção de poluentes orgânicos, podendo ser orgânicos naturais de origem animal ou vegetal, minerais e orgânicos sintéticos (RIBEIRO et al., 2000).

No Nordeste do Brasil se tem dado prioridade a biomassas nativas para aplicação como adsorvente. Atualmente vêm sendo utilizadas as mais variadas espécies de biomassas vegetais nas pesquisas de descontaminação de águas por substâncias orgânicas. No caso do semiárido nordestino, há uma grande variedade de espécies de vegetação que estão sendo estudadas para aplicação como adsorventes, tais como cana-de-açúcar (LIMA, 2010), mandacaru (SILVA JÚNIOR; SOUZA, 2014), além de outras que deverão ser pesquisadas.

Os processos de adsorção são estudados experimentalmente e os resultados obtidos devem ser submetidos a modelos matemáticos disponíveis na literatura, que ratificam a eficiência de cada sistema estudado. Dentre os mais utilizados está o modelo de Langmuir (1918).

3.6.1 Tipos de adsorção

São definidos dois tipos de adsorção: Física e Química.

3.6.1.1 Adsorção Física

A adsorção física ocorre quando forças intermoleculares de atração das moléculas na fase fluida e da superfície sólida são maiores que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido. As moléculas do fluido aderem à superfície do adsorvente sólido e fica estabelecido um equilíbrio entre o fluido adsorvido e a fase fluida restante (RUTHVEN, 1988; FOUST et al., 1982). Na adsorção física nenhuma ligação é quebrada ou feita, e a natureza química do adsorbato é, portanto, inalterada.

3.6.1.2 Adsorção Química

Na adsorção química formam-se ligações químicas entre o adsorvente e o adsorbato, e envolve o rearranjo dos elétrons do fluido que interage com o sólido e a consequente formação da ligação química. O adsorbato sofre uma mudança química e é geralmente dissociado em fragmentos independentes, formando radicais e átomos ligados ao adsorvente (RUTHVEN, 1988; CIOLA, 1981).

3.6.2 Cinética de Adsorção

Os estudos de adsorção em condições estáticas se complementam com estudos de cinética de adsorção para determinar a resistência à transferência de massa e o coeficiente efetivo da difusão, assim como estudos de adsorção em coluna. O fenômeno de adsorção de um adsorbato sobre um sólido poroso pode englobar várias etapas de transferência de massa. Na direção da adsorção do componente químico percorre-se um caminho entre o seio do fluido e a superfície do sólido cristalino. Os efeitos de transferência de massa podem promover o aparecimento de três resistências: resistência do filme líquido externo que circunda a partícula, resistência difusional no mesoporo ou no macroporo do sólido e resistência no microporo dos cristais adsorventes ou micropartículas (LIMA, 2010).

3.6.3 Equilíbrio na Adsorção

O estudo de um processo de adsorção requer conhecer os dados de equilíbrio e a velocidade com que esta se alcança. Os dados de equilíbrio são obtidos das isotermas de adsorção, as quais são utilizadas para avaliar a capacidade de diferentes adsorventes para adsorver uma determinada molécula. As isotermas de adsorção em fase líquida são apresentadas por curvas de concentração do soluto na fase sólida, em função da concentração do soluto na fase fluida, em uma determinada temperatura. A obtenção das isotermas é sem dúvida, a maneira mais conveniente para se especificar o equilíbrio de adsorção e o seu tratamento teórico. Portanto, as isotermas constituem a primeira informação experimental, que se utiliza para escolher entre diferentes adsorventes, o mais apropriado para uma aplicação específica. A forma das isotermas também é a primeira ferramenta experimental para conhecer o tipo de interação entre o adsorbato e o adsorvente (FERNANDES, 2005).

3.7 MODELO DE LANGMUIR

Em 1918, Langmuir propôs uma teoria para explicar a adsorção sobre uma superfície uniforme, simples, infinita e não porosa (PORPINO, 2009). Este modelo baseia-se na hipótese de movimento da molécula adsorvida pela superfície do adsorvente. À medida que mais moléculas são adsorvidas, há uma distribuição uniforme formando uma monocamada que recobre toda a superfície (SENA, 2015).

Langmuir utiliza o conceito dinâmico do equilíbrio de adsorção que estabelece a igualdade nas velocidades de adsorção e dessorção. O modelo está baseado em três hipóteses: 1) a adsorção não pode ir além do recobrimento com uma monocamada; 2) todos os sítios de adsorção são equivalentes uns aos outros e a superfície deve ser homogênea; e 3) a capacidade de uma molécula ser adsorvida em um certo sítio é independente da ocupação dos sítios vizinhos (COELHO, 2014).

A fórmula é representada pela equação abaixo

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

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.

Pode ser considerado como o modelo mais eficaz para a representação de isotermas em que há uma interação forte entre a superfície do adsorvente e o soluto para um único componente. Esse modelo considera que há um número fixo de sítios no sólido; todos os sítios são igualmente energéticos, portanto possuem a mesma entalpia de adsorção; cada sítio retém somente uma molécula do adsorbato (monocamada); as moléculas adsorvidas em sítios vizinhos não interagem entre si e no equilíbrio a taxa de adsorção é igual à taxa de dessorção (LIMA, 2010).

3.8 PALMA FORRAGEIRA

Originária do México, a Palma Forrageira (*Opuntia tuna Mill*), ilustrada na Figura 1, é uma cultura que vem sendo cultivada em todo o mundo. Apresenta um alto grau de diversidade genética. Sua introdução no Brasil ocorreu na época da colonização, trazida pelos portugueses, provavelmente obtidas das Ilhas Canárias, sendo estas de origem mexicana. Inicialmente foram utilizadas como corantes naturais, vindo a ser utilizadas como forragem somente por volta de 1915 (AGRA 2014).

Figura 1–Cultivo da palma forrageira no CDSA.



FONTE: ALVES, 2015.

Atualmente este vegetal presta-se às mais diversas utilidades, por ser de fácil plantio, altamente resistente à estiagem e amplamente difundido. É uma das principais culturas da região Nordeste do Brasil e seu principal uso refere-se a alimentação humana, alimentação animal, medicina, cosméticos, fins agrônômicos e outros como: adesivos e colas, fibras para artesanato, papel, corantes, mucilagem para a indústria alimentícia e ornamental (GALDINO et al., 2010).

Devido às suas características morfológicas e nutricionais, a palma forrageira é uma fonte alimentar que pode viabilizar a produção animal no Semiárido do Nordeste Brasileiro (TOSTO et al., 2007).

No Brasil, a área cultivada alcança cerca de 550.000 ha, adaptada ao clima semiárido, cujo mecanismo fisiológico refere-se à absorção, aproveitamento e perda de água. A sua importância é significativa como reserva forrageira, na sustentabilidade da pecuária regional, principalmente nos períodos de seca prolongada. É detentora do processo fotossintético,

conhecido como metabolismo ácido das crassuláceas (MAC), apresentado alta eficiência no uso da água, devido à absorção do dióxido de carbono (CO_2), no período noturno e a conversão deste em biomassa durante o dia pela luz do sol. Assim sendo, torna-se uma cultura recomendada para ser cultivada nas regiões áridas e semiáridas, onde a água é o principal fator limitante ao desenvolvimento da agropecuária (OLIVEIRA et al., 2010).

Segundo Nunes (2011), a grande diversidade de usos e aplicações da palma forrageira revela a versatilidade desta espécie que, mesmo cultivada no semiárido para alimentação animal, não tem sua potencialidade explorada plenamente.

4 METODOLOGIA

4.1 LOCAL PARA A REALIZAÇÃO DO TRABALHO

Os experimentos deste trabalho foram realizados na Central de Laboratórios III do CDSA – UFCG. A metodologia a ser utilizada seguiu o procedimento realizado por LIMA *et al.* (2014), que utilizou o mandacaru (*Cereus jamacaru*) na forma particulada para remoção da mistura gasolina/óleo diesel utilizando o processo de adsorção.

4.2 LOCAL DE COLETA DO MATERIAL

Para a análise e realização das atividades, foi utilizada a palma (*Opuntia tuna Mill*), obtida no Centro de Desenvolvimento Sustentável do Semiárido (CDSA), da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), na cidade de Sumé – PB (Figura 2).

Figura 2 - Município de Sumé, Paraíba, Brasil.



FONTE: Prefeitura Municipal de Sumé, 2013.

4.3 SECAGEM DA PALMA

A palma foi coletada no Centro de Desenvolvimento Sustentável do Semiárido (CDSA), da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), na cidade de Sumé – PB. Foram coletadas 05 raquetes da palma forrageira e, após sua coleta, foram cortadas e os pedaços colocados em bandejas. A seguir, foram submetidas ao processo de secagem ao

natural, no qual foram deixadas expostas ao ar livre para que ocorresse a secagem ao natural. Este processo demorou cerca de 20 dias e, após este período, o material apresentou-se como mostrado na Figura 3.

Figura 3 – (a) Palma cortada antes da secagem e (b) Palma após a secagem.



(a)

(b)

FONTE: ALVES, 2015.

4.4 PREPARAÇÃO DA BIOMASSA

Depois de seca, a palma forrageira foi triturada em um liquidificador doméstico, com o intuito de reduzir o tamanho das partículas, já que no moinho de facas não foi possível fazer a trituração da palma, pois a mesma não atingiu um tamanho ideal para que se obtivesse a granulometria desejada. Após a trituração a palma, na forma particulada, foi submetida à análise granulométrica utilizando peneiras do tipo Tyler referente a 10 *mesh* com diâmetro de orifício na faixa entre 1 a 2 mm (Figura 4).

Figura 4 – Sistema para cominuição da biomassa.



FONTE: ALVES, 2015.

4.5 OBTENÇÃO DAS CURVAS CINÉTICAS DE ADSORÇÃO

Para o estudo da cinética de adsorção foram utilizados 12 frascos erlenmeyer, colocados na mesa agitadora parada onde, inicialmente foram adicionados 40 mL de água, com auxílio de uma proveta de 50 mL, em cada erlenmeyer e 12 mL do adsorbato, conforme a tabela 1. Os frascos erlenmeyer permaneceram 5 minutos sob agitação na mesa agitadora, com velocidade de 130 rpm (Figura 5). Após 5 minutos, a cada erlenmeyer foi adicionada a biomassa na forma particulada, com o auxílio de um funil, 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 água/gasolina/biomassa de cada erlenmeyer foi transferido para um béquer, separando a biomassa com auxílio de uma peneira, da fase líquida, para que fosse possível fazer a análise volumétrica do poluente adsorvido pela biomassa. A análise volumétrica foi feita com auxílio de uma proveta de 100 mL.

Figura 5 – Mesa agitadora com os frascos erlenmeyer para os experimentos de adsorção.



FONTE: Imagem captada pelo autor, 2016.

Tabela 1 – Volumes de gasolina e água em relação à variação do tempo para a cinética

Tempo (min)	Volume de Gasolina (mL)	Volume de Água (mL)
5	12	40
10	12	40
15	12	40
20	12	40
25	12	40
30	12	40
35	12	40
40	12	40
45	12	40
50	12	40
55	12	40
60	12	40

Fonte: Construída com dados da pesquisa.

4.6 OBTENÇÃO DAS ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO

No procedimento de obtenção das isotermas de adsorção para o sistema água/gasolina/biomassa foi utilizada a mesa agitadora citada anteriormente, na qual foram colocados doze frascos erlenmeyer contendo 1,2 g da biomassa e água com gasolina, variando a concentração inicial de 5 a 60% de contaminante, conforme Tabela 2.

Tabela 2 – Valores de concentração e volume da água e gasolina para obtenção das isotermas de Equilíbrio

Concentração de Gasolina (%)	Volume de Gasolina (mL)	Volume de Água (mL)
5	2,6	49,4
10	5,2	46,8
15	7,8	44,2
20	10,4	41,6
25	13,0	39,0
30	15,6	36,4
35	18,2	33,8
40	20,8	31,2
45	23,4	28,6
50	26,0	26,0
55	28,6	23,4
60	31,2	20,8

Fonte: Construída com dados da pesquisa.

As medições dos poluentes e da água foram realizadas com auxílio de provetas. Com os frascos erlenmeyer colocados na mesa agitadora, adicionou-se a cada um, os respectivos volumes de água e gasolina calculados para cada concentração, para um volume total da mistura de 52 mL. A mesa foi acionada e, antes de colocar a biomassa no primeiro erlenmeyer, deixou-se sob agitação por 5 minutos. Em seguida, com um intervalo de 2 a 4 min, adicionaram-se aos demais frascos erlenmeyer. Os frascos erlenmeyer ficaram durante 60 minutos sob agitação na mesa agitadora, com velocidade de 130 rpm. Assim que o tempo de agitação de cada erlenmeyer chegou ao fim, cada um foi retirado da mesa agitadora, e a mistura heterogênea gasolina/água/biomassa contida em cada erlenmeyer foi transferida para um béquer, separando a biomassa, com auxílio de uma peneira, da fase líquida para que fosse

possível realizar a análise volumétrica do poluente adsorvido pela biomassa. A análise volumétrica foi feita com auxílio de uma proveta de 100 mL (Figura 6).

Figura 6 – Análise volumétrica do sistema.



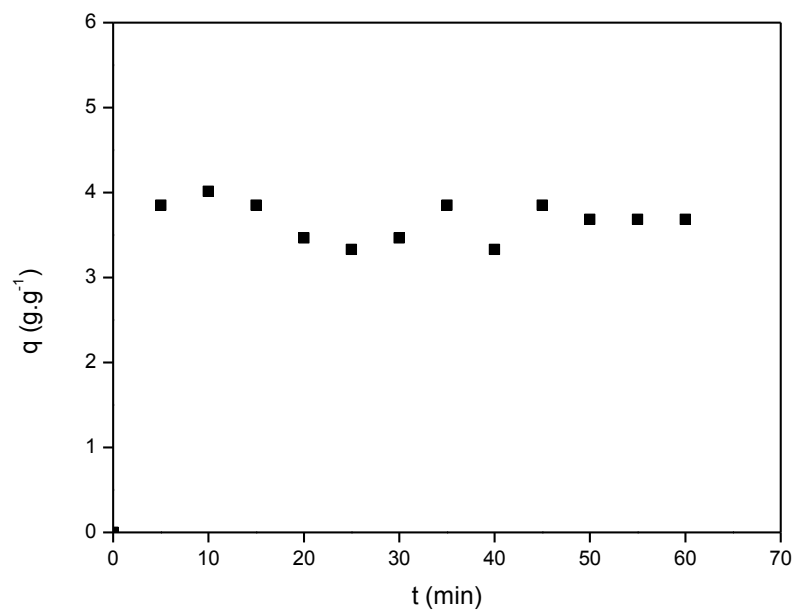
FONTE: Imagem captada pelo autor.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 OBTENÇÃO DAS CURVAS CINÉTICAS DE ADSORÇÃO

Os dados foram obtidos a partir dos experimentos realizados, para a análise da cinética de adsorção da água contaminada com gasolina, em contato com adsorvente, palma forrageira (*Opuntia tuna Mill*), na Universidade Federal de Campina Grande, Campus Sumé, com variação de tempo entre 5 e 60 minutos. A quantificação foi feita através de análise volumétrica, utilizando proveta graduada de 100 mL. As curvas obtidas referentes às cinéticas de adsorção estão mostradas na Figura 7, relacionando a quantidade adsorvida de contaminante por gramas de biomassa, ou seja, a quantidade de gasolina em gramas adsorvidos, por cada grama de biomassa do adsorvente em função do tempo.

Figura 7 – Cinética da palma com casca para o sistema biomassa/gasolina.



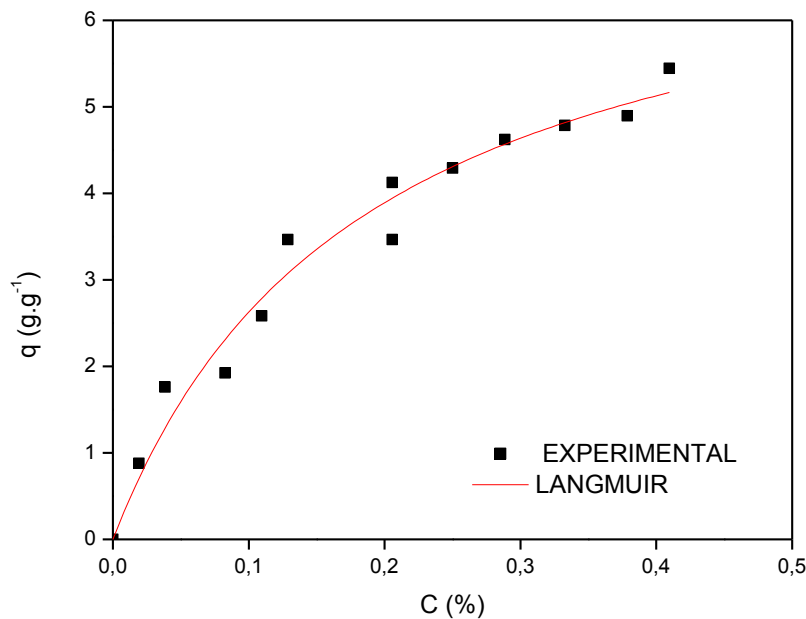
A partir da Figura 7, foi observado que a taxa de adsorção foi rápida, com os valores obtidos próximos. Os melhores resultados de adsorção da gasolina foram obtidos nos primeiros minutos do experimento, sendo a maior quantidade adsorvida durante o tempo de 10 minutos. Após esse tempo, foi observado um decréscimo quanto à capacidade adsorviva da palma forrageira até o tempo de 40 minutos para, em seguida, os valores permanecerem praticamente constantes. Segundo LIMA et al. (2016), a possível diminuição da eficiência

adsortiva da biomassa com casca ocorrida a tempos mais altos, pode ser devido à saturação da palma.

5.2 ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO

Na Figura 8 estão apresentados os resultados obtidos para a obtenção das isotermas de equilíbrio, a partir da análise da água contaminada com gasolina, variando a concentração do contaminante de 5 a 60%, em contato com a palma forrageira coletada na área experimental do Centro de Desenvolvimento Sustentável do Semiárido da UFCG, Campus Sumé, com granulometria entre 1 e 2 mm, valor adotado por LIMA *et al.* (2014). O modelo de Langmuir foi ajustado aos resultados obtidos, para avaliação da capacidade de adsorção da biomassa, Conforme apresentado na Figura 8.

Figura 8 – Isoterma de adsorção da gasolina em palma com casca, comparada com o modelo de Langmuir.



Com relação ao equilíbrio na adsorção, a capacidade máxima de adsorção (q_s) da gasolina foi de aproximadamente 5,445g por grama de biomassa para a palma forrageira. Os resultados foram considerados significativos comparados com Costa (2014), que obteve em seus experimentos 7,5g de gasolina adsorvidos, para o mandacaru proveniente do Rio Grande do Norte, e aproximadamente 6,0g por grama de biomassa, para o mandacaru proveniente da

Paraíba. Pode-se observar que as isotermas de Langmuir adequam-se bem aos pontos obtidos, os quais apresentam uma melhor taxa de adsorção, mostrando maior eficiência adsorptiva.

6 CONCLUSÕES

Por meio dos experimentos realizados, pode-se concluir que:

- A gasolina foi adsorvida pela palma de acordo com os resultados obtidos.
- A cinética de adsorção foi bastante rápida, iniciando-se em 10 minutos, do contato entre a mistura água/gasolina e a biomassa (adsorvente). As oscilações observadas, em relação à quantidade de gasolina que foi adsorvida, pode ter ocorrido devido à adsorção de água pela palma, ocasionando um deslocamento em relação ao adsorbato.
- A isoterma de adsorção revela-se bem ajustada ao modelo de Langmuir, mostrando ser favorável à adsorção.
- Os resíduos de palma contaminada com gasolina possuem um grande potencial para a produção de energia, sem causar danos ao meio ambiente, sendo utilizada após o processo de adsorção.

REFERÊNCIAS

- A POLUIÇÃO DAS ÁGUAS, Disponível em: www.snirh.pt, Acesso em: Março de 2016.
- AGRA, T. A. A. **Removedor de esmaltes a base de palma forrageira: Uma alternativa econômica, sustentável e economicamente correta para o Semiárido Brasileiro**, Monografia. UEPB, 2014.
- ÁGUA – UM RECURSO CADA VEZ MAIS AMEAÇADO, Disponível em: www.mma.gov.br, Acesso em: Março de 2016.
- ALVES, C. G. R. **Degradação de compostos orgânicos voláteis usando catalisador de SBA– 15 contendo titânio**. Dissertação (Mestrado), UFRN, 2012.
- ALVES, A. H. **Estudo da eficiência adsorptiva da biomassa palma forrageira (*Opuntia ficus*) sem casca para uso na remoção de contaminantes orgânicos em águas de descarte de lava-jatos**. Relatório de PIBIC, UFCG, 2015.
- ARAÚJO, L., CARVALHO, F., STRAGEVITCH, L., **Aplicação da termodinâmica contínua na modelagem da pressão de vapor da gasolina automotiva**. In: 2 CONGRESSO NACIONAL EM P&D EM PETRÓLEO E GÁS NATURAL, p. 2.,1990.
- ARAÚJO, S. M. S. A Região Semiárida do Nordeste do Brasil: Questões ambientais e possibilidades de uso Sustentável dos Recursos. Rios Eletrônica- **Revista Científica da FASETE**. Ano 5 n. 5 dezembro de 2011.
- BICUDO, C. E. M; TUNDISI, J. G; SCHEUENSTUHL, M. C. B. **Águas do Brasil: Análises Estratégicas**. Academia Brasileira de Ciências – Instituto de Botânica, São Paulo, 2010.
- BRAGA, B.; HESPANHOL, I.; LOTUFO, J. G. **Introdução à Engenharia Ambiental – O Desafio do Desenvolvimento Sustentável**. Editora Prentice Hall. 2ª Ed., p. 336, 2005.
- BRITO, F. ; OLIVEIRA, A. S; NEVES, H. C; AZEVEDO, J. A. T; BHERING, D. L; REIS, S. M; MACHADO, M. C. S; AZEVEDO, G. C; CARVALHAES, G. K. **Estudo da Contaminação de Águas Subterrâneas por BTEX oriundas de postos de distribuição no Brasil**. In: 3 CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, p. 1., 2005.
- CAMPOS, W. K. S.; BUARQUE, F. S.; MACÊDO JÚNIOR, R. O.; SILVA, D. P.; RUZENE, D. S. **Estudo sobre as principais tecnologias para tratamento da água produzida**, Engenharia de Petróleo, Cadernos de graduação – Ciências exatas e tecnológicas, ISSN IMPRESSO: 1980 – 1777, ISSN ELETRÔNICO: 2316 – 3135, v. 1, n.15, 141-152, out. 2012.
- CARVALHO, E. S. **Reuso do mesocarpo de coco na remoção de contaminantes derivados de petróleo presentes em corpos d'água, utilizando sistema de adsorção em leito diferencial**. Monografia, UEPB, 2014.
- CIOLA, R. **Fundamentos da Catálise**, 1ª Ed., Editora Moderna, Editora da Universidade de São Paulo - SP, 1981.
- CÔCCO, L. C. **Previsão de propriedades físico-químicas e composição química da gasolina a partir de espectros no infravermelho**. Tese (Doutorado), UFPR, 2008.
- COELHO, G. F; JR. GONÇALVES, A. C; SOUSA, R. F. B; SCHWANTES, D; MIOLA, A. J; DOMIGUES, C. V. R. Uso de técnicas de adsorção utilizando resíduos agroindustriais na remoção de contaminantes em águas. **Jornal de Ciências Agrônômicas**, Umuarama, v.3, n. especial, p.291-317, 2014.

- COSTA, K. J. B. **Utilização do Mandacaru (*Cereus jamacaru*) como biomassa adsorvente de gasolina presente em corpos d'água.** Monografia, UEPB, 2014.
- CORSEUIL, H. X; MARINS, M. D. M. Contaminação De Águas Subterrâneas Por Derramamentos De Gasolina: O Problema É Grave?. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.2, n.2, p.50-54, 1997.
- FERNANDES, M. **Influência do etanol na solubilidade de hidrocarbonetos monoaromáticos em Aquíferos contaminados com gasolina.** Dissertação (Mestrado), UFSC, 1997.
- FERNANDES, R. **Adsorventes Alternativos para Remoção de Fenol em Solução Aquosa.** Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC, p. 78, 2005.
- FINOTTI, A. R; TEIXEIRA, C. E; FEDRIZZI, F; CALGLIARI, J; FILHO, I. N. Avaliação da influência do etanol sobre o grau de volatilização BTEX em solos impactados por derrames de gasolina/etanol. In: **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**. v. 14, n. 4, 2009.
- FORTE, J, E; AZEVEDO, M. S; OLIVEIRA, R. C; ALMEIDA, O. R. Contaminação de aquífero por hidrocarbonetos: estudo de caso na Vila Tupi, Porto Velho – Rondônia. **Revista Química Nova**, vol. 30, n. 7, 1539-1544, 2007.
- FOUST, S. A.; WENZEL, A.; CLUMP, W. C.; MAUS, L.; ANDERSEM, B. L. **Princípios das Operações Unitárias**, 2ª Ed., Editora LTC – Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro - RJ, 1982.
- GALDINO, P. O.; GALDINO, P. O.; FERNANDES, T. K. da S.; OLIVEIRA, M. R. T.; ROCHA, A. P. T. Caracterização sensorial de iogurte enriquecido com polpa da palma forrageira (*Napoleacochenillifera*). **Revista Verde** (Mossoró – RN – Brasil) v.5, n.5, 53 - 60 (Numero Especial), dezembro de 2010.
- GEOLOGIA DO PETRÓLEO, PGT - Petroleum Geoscience Technology, Disponível em: www.pgt.com.br, Acesso em: Março de 2016.
- GRASSI, M. T. **As águas do planeta Terra**, Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola, Edição especial – Maio 2001.
- GUELFY, L. R.; SCHEER, A. P. **Estudo de Adsorção Para Purificação e Separação de Misturas na Indústria Petrolífera.** Engenharia Química. Universidade Federal do Paraná. Curitiba - PR, 2007.
- 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 jamacaru*) como biomassa adsorvente de gasolina presente em corpos d'água**, X Encontro Brasileiro sobre Adsorção, Guarujá-SP, 2014.
- LIMA, L. M. R. **Estudo da ampliação de escala na adsorção de contaminantes orgânicos presentes em efluentes aquosos mediante leito fixo de biomassa**, Tese (Doutorado), UFCG, 2010.
- MACÊDO, H. C. Influência da Cochonilha do Carmim (*Dactylopius opuntiae*) sobre o Sistema Produtivo da Palma Forrageira (*Opuntia ficus indica* Mill) em Caturité-PB, 2014.
- MARTINS, C. P. **Avaliação da biodegradação de compostos BT da Gasolina, com e sem a adição de etanol, em solos residuais de gnaíse por meio de ensaios em colunas.** Tese (Doutorado), UFV, 2015.

MENEZES, J. S; CAMPOS, V. P; COSTA, T. A. C. Desenvolvimento de dispositivo caseiro para dessalinização de água salobra a partir de Sementes de umbu (*Spondias tuberosa* Arruda Câmara). **Revista Química Nova**, vol. 35, n. 2, 379-385, 2012.

Ministério do Meio Ambiente (MMA) – Água, Disponível em: <http://www.mma.gov.br/agua>, Acesso em: Maio de 2016.

MORELLI, E. B. **Reuso da Água para lavagem de veículos**. Dissertação (Mestrado). USP, 2005

NEGREIROS, A. B.; NASCIMENTO, A. F; SILVA, R. F; DINIZ, M. A. R. **Problematização Ambiental dos Lava-Jatos da Cidade de Floriano-PI**. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí, Campus Floriano. 2010.

NUNES, S. C. Usos e aplicações da palma forrageira como uma grande fonte de economia para o Semiárido Nordeste. **Revista Verde** (Mossoró – RN – Brasil) v.6, n.1, p. 58 - 66 janeiro/março de 2011.

OLIVEIRA, F. T.; SOUTO, J. S.; SILVA, R. P.; ANDRADE FILHO, F. C.; PEREIRA JÚNIOR, E. B. Palma forrageira: adaptação e importância para os ecossistemas áridos e semiáridos, **Revista Verde** (Mossoró – RN – Brasil) v.5, n.4, 27 – 37 outubro/dezembro de 2010.

PEREIRA, R. da S. **Poluição hídrica: causas e consequências**, Disponível em: www.vetorial.net, Acesso em: Abril de 2016.

PORPINO, K. K. P. **Biossorção de ferro (II) por casca de caranguejo *Ucides cordatus***. Dissertação (Mestrado), UFPB, 2009

RIBEIRO, T. H.; GROSSI, L.; AMARAL, S.; RUBIO, J. **Sorção de Compostos Orgânicos pela Biomassa Seca da *Salvinia sp.* (RS)**. II Encontro Brasileiro de Adsorção – II EBA, Florianópolis – Santa Catarina, pp. 383-393, 2000.

RUTHVEN, D. M. **Zeolites as Selective Adsorbentes – Synthetic Zeolites are Used Widely as Selective Adsorbents in a Range of Large Scale Separation Processes**. Chemical Engineering Progress, pp. 42-50, 1988.

SANTOS, E. G; ALSINA, O. L. S; SILVA, F. L. H. Desempenho de Biomassas na Adsorção de Hidrocarbonetos leves em efluentes aquosos. **Revista Química Nova**, vol. 30, No. 2, 327-331, 2006.

SANTOS, E. G.; ALSINA, O. L. S.; SILVA, F. L. H. **Cinética de Adsorção de Poluentes Orgânicos por Bioadsorventes**. In: 2 CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS. Rio de Janeiro, 2003.

SENA, L. F. **Estudo Cinético da capacidade de Biossorção de metais pesados em resíduos sólidos orgânicos**. Monografia, UFCG, 2015.

SILVA, R. L. B; BARRA, C. M; MONTEIRO, T. C. N; BRILHANTE, O, M. **Estudo da contaminação de poços rasos por combustíveis orgânicos e possíveis consequências para a saúde pública no Município de Itaguaí, Rio de Janeiro, Brasil**. Cad. Saúde Pública, Rio de Janeiro, nov-dez, 2002.

SILVA JÚNIOR, F. J. T. M.; SOUZA, A. E. F.; **Utilização de plantas nativas da região do Semiárido paraibano como forma de tratamento alternativo na medicina veterinária**. Disponível em: www.expedicaosemiario.org.br, Acesso: Abril de 2014.

SILVA, R. A. **Entre o combate à seca e a convivência com o Semiárido: Transições paradigmáticas e sustentabilidade do Desenvolvimento.** Tese (Doutorado), UNB, 2006.

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**, v.6.2 (2011) 123-126, ISSN 1809-8797, 2011.

SOUZA, A. M. **Estudo de Emissões de Vapores orgânicos no Carregamento de Gasolina em caminhões-tanque.** Dissertação (Mestrado), UFBA, 2004.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo.** Editora Interciência. Rio de Janeiro – 2001.

TOSTO, M. S. L.; ARAÚJO, G. G. L.; OLIVEIRA, R. L.; BAGALDO, A. R.; DANTAS, F. R.; MENEZES, D. R.; CHAGAS, E. C. O. Composição química e estimativa de energia da palma forrageira e do resíduo desidratado de vitivinícolas - **Revista Brasileira de Saúde e Produção Animal**, v.8, n.3, p. 239-249, jul/set, 2007.