

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais-  
PPGEM

SORÇÃO DE PETRÓLEOS NA BIOMASSA SECA DO MACRÓFITO AQUÁTICO

*Salvinia herzogii* dela Sota

Tania Maria Hubert Ribeiro

Tese para obtenção do título de Doutor  
em Engenharia

Porto Alegre  
2000

ESCOLA DE ENGENHARIA  
BIBLIOTECA

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais-  
PPGEM

SORÇÃO DE PETRÓLEOS NA BIOMASSA SECA DO MACRÓFITO AQUÁTICO  
*Salvinia herzogii* dela Sota

Tania Maria Hubert Ribeiro  
Bacharel em Química

Trabalho realizado no Laboratório de tecnologia Mineral e Ambiental, Departamento de Engenharia de Minas, da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia

Área de Concentração: Metalurgia Extrativa – Tecnologia Mineral

Porto Alegre  
2000

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do título de Doutor em Engenharia, área de concentração Metalurgia Extrativa – Tecnologia Mineral e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Jorge Rubio

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Bruno Edgar Irgang

Prof. Dr. Carlos Perez Bergmann

Prof. Dr. Ivo André Homrich Schneider

Prof. Dr. Luiz Olinto Monteggia

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker  
Coordenador do PPGEM

Ao Gustavo e à Araceli

A José Luiz Ribeiro

## AGRADECIMENTOS

A todos que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho, o meu reconhecimento.

Ao professor Jorge Rubio pelo estímulo, dedicação e esforço pessoal proporcionado.

Aos colegas do LTM pelas sugestões e observações valiosas.

Ao Professor Ross Smith pelas valiosas contribuições.

Ao Professor José Schifino pelo apoio incondicional.

Ao Departamento de Físico-Química pelo interesse.

Ao Instituto de Química pelo apoio recebido dos mais diversos setores.

Ao Instituto de Geociências.

Ao Instituto de Ciência e Tecnologia de Alimentos.

À Direção do Parque Marinha do Brasil.

Ao pessoal do Departamento de Botânica, Rosana Senna, Bruno Irgang, Jorge Mariath.

Ao LACER- Laboratório de Cerâmica – Escola de Engenharia.

Ao LAGEAMB- Laboratório de Geoquímica Ambiental.

Ao Departamento de Engenharia Civil.

À Central Analítica do Instituto de Química.

À Gelsa Englert por desvendar um novo mundo através da Microscopia Eletrônica de Varredura.

Ao LAMEF.

À Solange, Ziza e Cristina maravilhosas colegas e amigas fraternas, sempre próximas para discussões, esclarecimentos e auxílio inestimável.

Ao Jailton Joaquim da Rosa pelo auxílio em dois momentos vitais, nos estudos contínuos em coluna e na contribuição estética à apresentação final da tese.

À Linda Grossi e Samuel Cris Wiener Gallina, bolsistas entusiasmados.

Fabiano Capponi, Fabiana Mancilha, Maurício Sartori, Eduardo, Adriana pela força.

Ao Dr. Gonzalez, CENPES, por discussões valiosas.

À Riocell pela desidratação supercrítica das amostras da *Salvinia*.

À FAPERGS pelo apoio financeiro.

Ao Ivo Schneider por haver estudado o uso de biomassas secas de modo tão entusiasmado.

Aos meus amigos do Instituto de Química.

À Jussara Bohrer que sempre me cobrou a conclusão.

Airton, Carla, Clélia e Liége por seu amor, sua energia.

Oscar, Sibila, Clóvis, Olga e Jussara, meus pais e irmãos, que me apoiaram sempre.

Aos meus amigos de todas as esferas que me deram seu amor e sua força nos momentos mais necessários.

## SUMÁRIO

	Lista de figuras	I
	Lista de tabelas e quadros	VII
	Lista de abreviaturas	IX
	Resumo	X
	Abstract	XI
1	Introdução	1
2	Revisão bibliográfica	6
	2.1 Macrófitos aquáticos	6
	2.2 Contaminantes orgânicos	11
	2.3 Sorventes para óleos e outros contaminantes orgânicos	14
	2.3.1 Fundamentos de Adsorção	20
	2.3.2 Fenômenos capilares, modelos matemáticos	26
	2.3.2.1 Equação de Young-Laplace	26
	2.3.2.2 Equação de Poiseuille	27
	2.3.2.3 Equação de Washburn	27
3	Experimental	29
	3.1 Biomassa seca da <i>Salvinia herzogii</i> , origem, caracterização e métodos	29
	3.1.1 Coleta e preparo de material sorvente	29

3.1.2	Caracterização química	31
3.1.3	Caracterização bioquímica	32
3.1.4	Caracterização física	32
3.1.5	Caracterização físico-química	33
	3.1.5.1 Determinação da área superficial	33
	3.1.5.2 Estudos de molhabilidade da biomassa seca da <i>Salvinia herzogii</i> em hexano e água	33
	3.1.5.3 Hidrofobicidade	34
3.1.6	Caracterização tecnológica	35
	3.1.6.1 Flutuabilidade	35
	3.1.6.2 Retenção de água pela biomassa seca da <i>Salvinia herzogii</i>	36
3.2	Óleos, natureza e caracterização	37
3.3	Estudos de sorção de óleos pela biomassa seca da <i>Salvinia herzogii</i> na ausência de água	40
	3.3.1 Sorção de óleos em ausência de água	40
	3.3.2 Sorção de óleos em filmes superficiais sobre água	41
3.4	Sorção de contaminantes em fase aquosa	43
	3.4.1 Estudos cinéticos de sorção em emulsão	43
	3.4.2 Cinética de sorção em emulsões salinas	44
	3.4.3 Isotermas de sorção em emulsões óleo-água	45



3.4.4	Sorção de contaminantes empregando biofiltros	46
3.4.5	Emulsões óleo-água em meio salino	46
3.4.6	Sorção contínua de óleos emulsificados em leito de <i>Salvinia herzogii</i>	47
3.4.6.1	Estudos em colunas de leito fixo	47
4	Resultados e Discussão	49
4.1	Caracterização dos materiais sorventes	49
4.1.1	Caracterização química e bioquímica	49
4.1.2	Caracterização física e físico-química	54
4.1.3	Caracterização microscópica	60
4.1.4	Biofilmes na <i>Salvinia herzogii</i>	69
4.1.4.1	Aspectos da remoção do biofilme da biomassa da <i>Salvinia herzogii</i>	71
4.1.5	Molhabilidade e efeito capilar	75
4.1.6	Caracterização tecnológica	78
4.1.6.1	Flutuabilidade da biomassa seca	78
4.1.6.2	Retenção de água	79
4.2	Estudos de sorção na ausência de água	81
4.2.1	Sorção de óleos em contato exclusivo com o sorvente	81
4.2.2	Sorção de óleos em filmes superficiais sobre água	83

4.2.3	Mecanismo de sorção de sorção de óleos pela biomassa seca da <i>Salvinia herzogii</i>	84
4.3	Estudos de sorção de contaminantes dispersos em fase aquosa	88
4.3.1	Estudos cinéticos de sorção de óleos emulsificados	88
4.3.2	Isotermas de sorção em emulsões óleo-água	94
4.3.2.1	Influência da temperatura	95
4.3.3	Sorção de óleos emulsificados empregando biofiltros de <i>Salvinia herzogii</i> e de Turfa	101
4.3.4	Sorção contínua de óleos emulsificados em leitos de <i>Salvinia herzogii</i>	104
4.3.5	Estudos cinéticos e de sorção de outros compostos orgânicos	108
4.3.5.1	Estudos cinéticos e de sorção de azul de metileno	108
4.3.5.2	Sorção/filtração de soluções diluídas de azul de metileno	110
4.3.5.3	Sorção/filtração de tensoativos em água	112
5	Aspectos econômicos envolvidos	115
5.1	Sorventes no polimento final de efluentes oleosos	117
5.2	A <i>Salvinia herzogii</i> como sorvente para derrames	118
5.3	Proposta de utilização da biomassa seca da <i>Salvinia herzogii</i>	119
6	Conclusões	122
7	Sugestões para trabalhos futuros	123

8	Referências bibliográficas	124
	Anexo	132

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. *Salvinia herzogii* de la Sota. a) aspecto da planta, vista lateral, b) vista de cima, c) pêlos da porção superior da folha. ( de la Sota, Jankowski, 1998) 10
- Figura 2. *Salvinia herzogii* de la Sota, formas de apresentação do macrófito (Kissmann, 1991) 10
- Figura 3. Localização dos pontos de coleta da biomassa da *Salvinia herzogii* no mapa do Rio Grande do Sul. 29
- Figura 4. Procedimento para o preparo da biomassa da *Salvinia herzogii* como bioissorvente. 30
- Figura 5. Esquema experimental da determinação da molhabilidade por ascensão capilar. 34
- Figura 6. Metodologia experimental para a obtenção do perfil de escoamento de água após lançamento da biomassa sobre uma superfície aquosa. 36
- Figura 7. Esquema experimental da determinação da capacidade de sorção de óleos na ausência de água. 41
- Figura 8. Esquema da determinação experimental da capacidade de sorção de óleos em filmes superficiais sobre águas. 42
- Figura 9. Metodologia de preparo das emulsões óleo-água, tempo de repouso para a separação do óleo livre de 60 minutos. 43
- Figura 10. Esquema experimental para cinética de sorção, equipamento de teste de Jarros 44

Figura 11. Esquema filtração de emulsões em batelada sobre biofiltro.	46
Figura 12. Esquema da coluna de sorção de fluxo ascendente empregada no tratamento contínuo de efluentes oleosos sintéticos. Características do leito: altura = 30 cm, diâmetro = 15 cm, quantidade de biomassa = 700 g, vazão = 2 L/ min, concentração de alimentação = 170 mg de óleo/L.	48
Figura 13. Distribuição ponderal granulométrica (% peso) da biomassa seca de <i>Salvinia herzogii</i> (vide Tabela 5)	55
Figura 14. Distribuição das densidades aparentes ( $\text{g/cm}^3$ ) das frações granulométricas da biomassa.	55
Figura 15. Distribuição do teor de cinzas (% peso) e do grau de hidrofobicidade (% peso) da <i>Salvinia herzogii</i> em função da granulometria.	57
Figura 16. Distribuição ponderal granulométrica (% peso) da turfa (Peat sorb)	58
Figura 17. Fotomicrografia obtida por MEV, vista da porção superior da folha da <i>Salvinia herzogii</i> , aumentos = 366x.	62
Figura 18. Fotomicrografia obtida por MEV, ampliação de detalhe da Figura 17, apresentando um estômato. Aumentos = 1226x.	62
Figura 19. Fotomicrografia por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de detalhe do biofilme na raiz da <i>Salvinia herzogii</i> . Aumentos = 1198x.	63
Figura 20. Fotomicrografia por MEV apresentando detalhe da raiz da planta após extrações com solventes para a remoção do biofilme. Aumentos = 2397x.	63
Figura 21. Fotomicrografia, MEV, base dos tricomas. Aumentos = 612x.	64
Figura 22. Fotomicrografia, MEV, extremidade superior dos tricomas. Aumentos = 161x.	64

- Figura 23. Face inferior da folha, fotomicrografia obtida por MEV, cristais de cera visíveis à direita, aumentos = 2065x. 65
- Figura 24. Face inferior da folha, fotomicrografia obtida por MEV, cristais de cera visíveis à direita, aumentos = 2065x. 65
- Figura 25. Fotomicrografia, MEV, detalhe da raiz desidratada ao dióxido de carbono no ponto crítico, aumentos = 2065x. 66
- Figura 26. . Fotomicrografia, MEV, detalhe da Figura 25 mostrando a presença de microorganismo aderido ao biofilme, aumentos = 8358x. 66
- Figura 27. Fotografia da porção superior dos tricomas obtidas por Microscopia Óptica, aumentos = 60x. 67
- Figura 28. Fotografia d face superior da folha obtida por Microscopia Óptica, aumentos = 120x. 67
- Figura 29. Fotografias de imagens obtidas por microscopia óptica da raiz da *Salvinia herzogii*. A) Aumento de 40x. B) Aumento de 100x. 68
- Figura 30. Fotomicrografia por MEV de detalhe de biofilme contendo diatomáceas, aumentos = 8359x. 73
- Figura 31. Fotomicrografia por MEV do produto de extração por solventes após secagem, aumentos = 4842x. 73
- Figura 32. Capacidade de sorção de óleos de diferentes viscosidades pela biomassa *in natura* e extraída. 74
- Figura 33 . Curvas de ascensão capilar para a *Salvinia herzogii* e para a turfa em hexano. 75
- Figura 34. Curvas de molhabilidade da *Salvinia* sp. e da turfa em água. 76
- Figura 35. Perfil de escoamento de água pela fração maior que 1 mm da biomassa seca da *Salvinia herzogii*. 79

- Figura 36. Capacidade de sorção, em g de óleo sorvido por g de biomassa, sorventes empregados: 1- Turfa, 2- *Salvinia* <1 mm, 3- *Salvinia* total, 4- *Salvinia* > 1 mm. 82
- Figura 37. Perfil de escoamento de óleo de Marlin sorvido pela biomassa seca da *Salvinia herzogii* após 24 h de contato, sorção do óleo derramado sobre uma lâmina de água. 83
- Figura 38. Cinética de sorção de óleo emulsificado (Óleo de Marlin) pela biomassa da *Salvinia herzogii* (amostra total), estudo com diferentes quantidades de sorvente, emulsões contendo 0,2% peso NaCl.  $C_0$  = Concentração inicial da emulsão; C = concentração da emulsão após tratamento com a biomassa. 88
- Figura 39. Cinética de sorção de óleo emulsificado (Óleo de Marlin) pela biomassa da *Salvinia herzogii*, massa de sorvente igual a 0,1g, efeito da presença de NaCl. 90
- Figura 40. Cinética de sorção de óleo emulsificado (Óleo de Marlin e de Namorado) pela biomassa da *Salvinia herzogii*, massa de sorvente igual a 0,1g, emulsões sem sal. 92
- Figura 41. Cinética de sorção de óleo emulsificado (Óleo de Namorado) pela biomassa da *Salvinia herzogii* (Raizes, Folhas e Planta total), massa de sorvente igual a 0,1g, emulsões sem sal. 92
- Figura 42. Isoterma de adsorção de óleo de Marlin sobre a biomassa seca da *Salvinia herzogii*. 94
- Figura 43. Efeito da temperatura na sorção de óleo de Marlin emulsificado em meio aquoso, sorvente *Salvinia herzogii*. 96

- Figura 44. Isotermas de Freundlich para o sistema emulsão oleosa-biomassa seca. 98
- Figura 45. Isotermas de Langmuir para o sistema emulsão oleosa-biomassa seca. 99
- Figura 46. Relação entre as concentrações de óleo no filtrado e nas emulsões (por batelada) nos filtros de *Salvinia herzogii* de turfa (T1, T2 = estudos com turfa, S1, S2 = estudos com *Salvinia herzogii*. C = concentração de óleo no filtrado;  $C_0$  = concentração de óleo na emulsão a ser filtrada. 103
- Figura 47. Curva de saturação da coluna de sorção com leito de biomassa de *Salvinia herzogii* Altura do leito = 30 cm, volume ocupado = 4,8 L, vazão = 2 L/ min, massa de sorvente = 701,7 g, C = concentração de saída,  $C_0$  = concentração de alimentação. Óleo de Namorado. 104
- Figura 48. Sorção contínua de óleos em leitos de turfa e de *Salvinia* empregando emulsões com teores diferenciados de óleo. Valores altos (700 e 800 ppm.) e baixos (180 e 230 ppm.). Vazão de 0,5 L/min 105
- Figura 49. Isoterma de Freundlich sistema *Salvinia*-azul de metileno.  $C_0$  = 40 mg/L. 108
- Figura 50. Isoterma de Langmuir, sistema *Salvinia*-azul de metileno. 109
- Figura 51. Cinética de sorção de azul de metileno em solução pela biomassa da *Salvinia herzogii*. 110
- Figura 52. Curva "breakthrough" para a sorção-filtração de AM em água com filtros de *Salvinia herzogii*. C = concentração de AM no filtrado;  $C_0$  = concentração de AM na solução a ser filtrada, 40 mg/L. 112



- Figura 53. Curva “breakthrough” para a sorção/filtração do LES em soluções aquosas, utilizando filtros de *Salvinia herzogii*. C = concentração de LES no filtrado;  $C_0$  = Concentração de LES na solução a ser filtrada. 114
- Figura 54. Esquema proposto para a utilização da biomassa seca da *Salvinia herzogii*. . 121
- Figura A. Influência da temperatura na coalescência do óleo de Marlin e na sorção deste pela *Salvinia herzogii*,  $C_0 = 200$  mg/L, tempo = 60 minutos, ensaios em duplicata. 133

## LISTA DE TABELAS E QUADROS

Tabela 1. Características físico-químicas dos óleos empregados, valores determinados a 30°C. ND = não determinado.	38
Tabela 2. Composição do óleo de Marlin conforme a eluição das frações sob a ação de solventes específicos.	39
Tabela 3. Resultado das análises C, H, N para o macrófito (planta total, raízes e folhas) e para a turfa.	50
Tabela 4. <i>Salvinia herzogii</i> , análise elementar semi quantitativa por fluorescência de Raios-X, (% em peso)	52
Tabela 5. Caracterização bioquímica da <i>Salvinia herzogii</i> e da turfa Peat Sorb. Resultados em % em peso. São apresentados, para efeitos de comparação, também os conteúdos de fibras insolúveis, umidade e cinzas.	53
Tabela 6. Caracterização física e físico-química das frações granulométricas da biomassa seca da <i>Salvinia herzogii</i>	54
Tabela 7. Caracterização físico-química da turfa.	57
Tabela 8. Áreas superficiais específicas da biomassa de <i>Salvinia herzogii</i>	59
Tabela 9. Capacidade de retenção de água pelos biossorventes	80
Tabela 10. Sorção de óleos pela biomassa da <i>Salvinia herzogii</i> e pela turfa (gramas de óleo sorvido por grama de biomassa na ausência de água)	82
Tabela 11. Acumulação de óleo de Marlin (em emulsões óleo-água) na biomassa seca da <i>Salvinia herzogii</i> (diferentes massas). $C_0 = 1000\text{mg}$ óleo/L.	89
Tabela 12. Parâmetros do modelo de Freundlich para três diferentes temperaturas.	100
Tabela 13. Parâmetros do modelo de Langmuir para três diferentes temperaturas.	100
Tabela 14. Acumulação de óleo nos testes de batelada realizados com a passagem de emulsões através de filtros de <i>Salvinia herzogii</i>	102

Tabela 15. Acumulação de óleo em filtros de Turfa.	103
Tabela 16. Poder calorífico superior, cal/ g, das amostras (isenta de umidade e cinzas) de <i>Salvinia</i> e turfa, <i>in natura</i> , e após emprego dos materiais com preenchimento de colunas de sorção de óleo.	106
Quadro 1. Contaminantes comuns encontrados na produção industrial.	3
Quadro 2. Resultados de sorção de petróleo, sobre diversos materiais, apresentados por diversos autores.	17

## LISTA DE ABREVIATURAS

AM	Azul de metileno
UV	Ultra-violeta
DQO	Demanda química de oxigênio
DLVO	Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek, autores de teoria clássica sobre estabilidade dos colóides, que combina tratamento de forças de dispersão e repulsão devido à dupla camada elétrica.
CORSAN	Companhia Riograndense de Saneamento
CHN	Carbono, hidrogênio, nitrogênio
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
THF	Tetrahidrofurano
EPS	Substância polimérica extracelular
LES	Lauril etersulfato de sódio

Neste trabalho é utilizada a palavra **raiz** para indicar a porção submersa da *Salvinia herzogii*, no entanto trata-se de folha modificada que faz as vezes de raiz, não sendo um termo tecnicamente adequado.

## RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo estudar a biomassa seca e homogeneizada do macrófito aquático *Salvinia herzogii* como material sorvente de petróleos, e compostos orgânicos selecionados, dispersos, ou não, em meio aquoso. Amostras do macrófito foram coletadas em águas superficiais do Estado do Rio Grande do Sul, lavados, secados a 60°C, moídos, peneirados e embalados em sacos de polietileno. Propriedades físicas, químicas, interfaciais e bioquímicas da biomassa foram determinadas e realizaram-se estudos de sorção de óleos puros na ausência de água, de óleos espalhados em filmes sobre superfície de água, de óleos emulsificados em água e de compostos orgânicos solúveis em água. A biomassa seca da *Salvinia herzogii* mostrou-se eficiente na sorção de óleos com desempenho superior a um sorvente comercial, a Turfa ("Peat Sorb"). O processo de sorção ocorre por adsorção (forças hidrofóbicas) e por absorção (difusão) no interior de poros e vazios da biomassa. A capilaridade, característica das plantas vasculares contribui grandemente para a absorção dos óleos e compostos orgânicos. Na ausência de água os valores máximos de acumulação foram de 10,8 g de Nujol e 8,3 g de petróleo de Marlin por grama de biomassa seca. No tratamento de manchas de petróleo de Marlin sobre superfície de água a acumulação foi de 14,5 g de petróleo por grama de biomassa seca. A sorção do óleo emulsificado em água segue o modelo de Freundlich. Os valores máximos de acumulação foram de 340 mg de óleo por grama de biomassa seca. Foram também feitos estudos empregando a biomassa seca prensada na forma de filtros e em leitos de colunas para o tratamento contínuo de emulsões óleo-água. Na filtração de emulsões óleo-água foram retidos 90 % do óleo com uma acumulação de 1,33 g por grama de biomassa. Em coluna de fluxo ascendente para o tratamento de emulsões óleo-água foram tratados 2320 L de emulsão óleo-água através de um leito de 30 cm de altura com 700 g de biomassa que reteve 590 g de petróleo. A biomassa final contendo o óleo apresentou um poder calorífico superior de 4700 cal/g. A filtração de soluções de azul de metileno (AM) e de tensoativo resultaram na acumulação de 66 mg de AM e de 370 mg de tensoativo por grama de biomassa respectivamente. O custo aproximado de obtenção da biomassa foi estimado em US\$ 0,65 por kg, sem considerar investimentos de instalações. A alternativa técnica apresenta um grande potencial como polimento final no tratamento de efluentes e derrames oleosos. As vantagens do processo são a cinética elevada, alta capacidade de retenção e o baixo custo. Os resultados são discutidos em termos de propriedades químicas e físico-químicas envolvidas nos processos apresentados sendo discutidas as questões relativas à hidrofobicidade.

## ABSTRACT

The present work aims to study the dry and homogenised biomass of the aquatic macrophyte *Salvinia herzogii* as a sorbing material for petroleum and organic compounds dispersed or not in aquatic medium. Samples of the macrophyte were collected in water sources from Rio Grande do Sul, dried at 60 °C, grinded, sieved and packed in polystyrene bags. Physical, chemical, interfacial and biochemical properties of the biomass have been determined; sorption studies of pure oils in the absence of water, oil films spread on the water surface, emulsified oils in water and water soluble organic compounds have been carried out. The dried biomass of *Salvinia herzogii* showed efficiency in oil sorption with a performance superior to the commercial Peat Sorb. The sorption process occurs through adsorption (hydrophobic forces) and absorption (diffusion) inside the biomass pores and holes. The dried biomass of *Salvinia herzogii* was efficient for oil sorption with a better performance than commercial sorbents (Peat Sorb). The capillarity, characteristic of vascular plants, greatly contributes to the adsorption of oils and organic compounds. In the absence of water maximum accumulation values were 10.8 grams of Nujol and 8.3 of grams Marlin oil (petroleum) per gram of dried biomass. In the treatment of Marlin oil spilled on water the accumulation was 14.5 grams of oil per gram of dried biomass. The sorption of oil emulsified with water follows the Freundlich model. Maximum accumulation values were 340 mg of oil per gram of dried biomass. Experiments with the dried biomass pressed as a filter and column beds for continuous treatment of oil-water emulsions were also made. In the filtration of water-oil emulsions 90% of the oil was retained with an accumulation of 1.33 gram per gram of biomass. In an ascendant flow column for water-oil emulsion treatment, 2320 L of water-oil emulsion were treated in a 30 cm height bed containing 700 grams of biomass which retained 590 grams of oil. The final oil containing biomass showed a heat power bigger than 4700 cal/g. The filtration of methylene blue solutions (MB) and surfactant resulted in the accumulation of 66 mg of MB and 0.37 g of surfactant per gram of dried biomass respectively. The approximated biomass cost was estimated as US\$ 0.65 per kg, without taking into account facilities investments. The technical alternative presents great potential as final polishing in effluent treatment and oil spills. Process advantages are fast kinetics, high retention capacity and low cost. Results are discussed in terms of chemical and physico chemical properties involved in the studied processes and questions related to hydrophobicity are also discussed.

## 1 INTRODUÇÃO

Considerações ambientais por parte de órgãos nacionais e internacionais impõem, atualmente, exigências no controle de poluição e na disposição final de efluentes industriais. Devido ao aumento do volume desses efluentes, aliado ao aumento dos riscos potenciais da poluição, a nova legislação imposta por órgãos nacionais e internacionais apresenta exigências que representam desafios permanentes ao sistema vigente. Desafios estes que criam a necessidade de se desenvolver sistemas de tratamento eficientes e econômicos para a redução da carga poluidora, dentro de um contexto de crescimento sustentável.

Dentre os elementos contaminantes, os compostos orgânicos representam uma importante parcela dos poluentes industriais. No Quadro 1 são listados exemplos desses elementos conforme a natureza da produção industrial. Os contaminantes listados não necessariamente se constituem em substâncias tóxicas, mas sua descarga nos solos ou diretamente nos recursos hídricos afeta o equilíbrio da biota. Muitas vezes é importante evitar o despejo das substâncias agressivas nos solos e cursos d'água bem como recuperar os produtos que possam ter importância econômica.

A contaminação dos solos e águas superficiais por substâncias orgânicas representa um capítulo a parte em um estado agrícola como o Rio Grande do Sul. Os pesticidas e seus produtos de degradação difundem através do solo atingindo o lençol freático, mesmo muitos anos após haver cessado a contaminação. Substâncias orgânicas hidrofóbicas como benzodioxinas cloradas e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos contaminam águas, superfícies e sedimentos. Estes contaminantes permanecem nas áreas superficiais dos solos em processo permanente de partição com a água devido às variações climáticas (regimes de chuvas e oscilações de temperatura) e níveis de poluição das águas a que estão sujeitos. Alguns processos industriais específicos, como por exemplo o branqueamento da celulose, podem produzir efluentes com composição e características tóxicas similares aos pesticidas.

No setor mineiro-metalúrgico a contaminação de águas superficiais via efluentes líquidos se dá pelo uso, em quantidades massivas, de tensoativos (surfactantes), óleos, espumantes e aditivos. Entretanto não existem muitos estudos sistemáticos de controle ambiental desses poluentes.

A poluição por óleos minerais representa um percentual elevado nos problemas gerados por contaminantes orgânicos, uma vez que o petróleo e seus subprodutos são a fonte de matéria-prima e combustível da maioria dos processos industriais da atualidade. A presença de óleos em recursos hídricos acarreta prejuízos na aeração e na iluminação natural de cursos d'água, devido à formação de um filme insolúvel na superfície, o que produz efeitos nocivos sobre a fauna e flora aquática.

Uma série de eventos pode ser responsável pela poluição por óleo: infiltrações a partir de depósitos naturais de petróleo e águas de processo, que dependem de fatores ambientais como clima, marés e ventos; derramamentos acidentais na perfuração, produção e transporte de óleo; rompimento de tanques, bem como sua limpeza; e também vazamentos nos portos.

Os derramamentos de óleo variam largamente em magnitude, localização e grau de contaminação com óleo. Para cada situação, no entanto, aplica-se um conjunto especial de operações.

Em relação a acidentes com produtos químicos, os problemas fundamentais são: a velocidade com que os produtos podem ser recuperados, os efeitos dos meios de limpeza sobre o meio ambiente e as considerações econômicas quanto a magnitude do derrame e sua limpeza.

Por outro lado, nos derrames envolvendo óleo cru ou produtos de petróleo em águas superficiais, ocorrem vários processos tais como dispersão natural na coluna d'água, biodegradação e fotólise, emulsificação, dissolução, evaporação, espalhamento e afundamento. O significado destes processos naturais no destino e comportamento do óleo despejado é determinado por vários fatores como a espécie de óleo derramado e as condições oceanográficas e meteorológicas.

As tecnologias de remoção de poluentes incluem processos de remoção em coalescedores, separadores água/óleo, biodegradação e o uso de sorventes.



Quadro 1. Contaminantes comuns encontrados na produção industrial.

Indústria	Contaminantes Orgânicos
Têxtil	Amido, ceras, detergentes, corantes, álcoois, ácido acético, metilcelulose, carboximetilcelulose
Curtimento	Óleos de origem animal, tanino, surfactantes
Maltarias	Carboidratos, vitaminas do grupo B, lipídios
Laticínios	Ácido láctico, caseína, gorduras
Açucareira	Aminocácidos, aminas, ácidos graxos
Madeira	Carboidratos, ligninas e seus produtos de decomposição, ácido fórmico, fenóis
Celulose	Organoclorados, organossulfurados
Aço e ferro	Hidrocarbonetos: alifáticos, aromáticos, fenóis, sulfurados
Refinarias, terminais e plataformas	Hidrocarbonetos, álcoois, éteres, fenóis, sulfeto de carbono, ácidos sulfônicos, etc.
Beneficiamento de ágatas	Óleos de origem mineral, corantes orgânicos, etc.
Tratamento de minérios	Espumantes, ácidos graxos, aminas, xantatos, óleos

A concentração de substâncias pela adsorção por biomassas vivas foi estabelecida de longa data, no entanto também já foi determinado que biomassas mortas mantêm muitas das propriedades de adsorção das biomassas vivas (Tsezos e Bell, 1989; Schneider e Rubio, 1994). A biomassa morta apresenta vantagens no seu uso uma vez que dispensa nutrientes e pode ser empregada em ambiente hostil.

A biomassa seca de macrófitos aquáticos tem sido objeto de estudo (Schneider e Rubio, 1994 e 1999, Schneider, 1995; Schneider e colaboradores, 1995) na remoção de metais em efluentes líquidos inorgânicos. Foram estudados por ambos autores as biomassas secas do *Potamogeton lucens*, *Salvinia herzogii* e *Eichhornia crassipes* e suas características de sorção para cromo, níquel, cobre, zinco, cádmio e chumbo. Em seus estudos os autores também descreveram as características de hidrofobicidade das biomassas secas dos macrófitos considerados tendo observado uma elevada hidrofobicidade da *Salvinia* em relação às outras plantas.

A *Salvinia herzogii* é considerada uma planta infestante que por sua elevada taxa de crescimento causa problemas em cursos d'água por impedir a navegação, a oxigenação e a iluminação. Sua ocorrência demanda com frequência a sua retirada das águas onde prolifera causando inclusive dificuldades na sua destinação final.

Recentemente a remoção de material orgânico pela sorção por materiais residuais de baixo custo tem encontrado considerável interesse (Bouscher, Shen e Edyvean, 1997) uma vez que representa uma alternativa potencialmente simples e econômica para a solução de desafios relativos à destinação final de resíduos industriais.

A planície costeira do Rio Grande do Sul tem aproximadamente 40% de sua área constituída de lagoas e lagunas. Em extensão as terras inundáveis e alagáveis do Estado estão entre as 11 maiores da América do Sul e por conseqüência entre as maiores do planeta, uma vez que este continente possui as maiores extensões de terras úmidas em relação aos outros continentes (Irgang, 2000).

O objetivo geral desta tese é a caracterização, sob o ponto de vista teórico-prático, do processo de sorção de óleos e compostos orgânicos pela biomassa seca da *Salvinia herzogii*, do Rio Grande do Sul. Esta propriedade deste macrófito foi descoberta neste estudo.

Os objetivos específicos são:

- a) caracterização das propriedades físicas, químicas, bioquímicas e interfaciais do macrófito incluindo biofilmes associados e uma caracterização tecnológica como composto sorvente;
- b) estudos de sorção de hidrocarbonetos da indústria do petróleo, emulsificados ou não;
- c) determinação dos parâmetros físicos, químicos, cinéticos e operacionais que influenciam a sorção dos diversos poluentes orgânicos pela biomassa em estudo;
- d) estudo comparativo da eficiência com um sorvente empregado comercialmente, a base de turfa;
- e) desenvolvimento de técnicas para a utilização da biomassa seca para a remediação em caso de derrames de petróleo em águas, livre ou emulsificado;
- f) avaliação de aspectos econômicos gerais do processo.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 MACRÓFITOS AQUÁTICOS

Macrófitos aquáticos são vegetais visíveis a olho nu, cujas partes fotossintetizantes ativas estão permanentemente, ou por diversos meses, todos os anos, total ou parcialmente submersas em água doce ou salobra, ou ainda flutuantes na mesma (Irgang e Gastal, 1996). Os agrupamentos vegetais aquáticos se diferenciam grandemente dos encontrados nos ambientes secos pela sua velocidade de evolução. Enquanto que os fenômenos biológicos em uma floresta não são perceptíveis em um período correspondente a uma geração humana as variações espaciais das comunidades flutuantes livres são rápidas pela ação dos ventos e correntes (Irgang, 2000).

Os macrófitos aquáticos tem sido empregados para o tratamento de águas servidas. Espécies vivas em estações de tratamento de esgotos sanitários são encontradas em diversos pontos do planeta inspirados pela NASA, que difundiu o emprego de aguapés vivos na purificação de águas poluídas. Não somente os macrófitos como organismos microscópicos são empregados como bioissorventes. Subprodutos agroindustriais tem sido frequentemente empregados (Choi e Cloud, 1992) uma vez que tem elevada disponibilidade e facilidade de obtenção, no entanto suas características de sorção são baixas.

O uso de plantas aquáticas vasculares em lagoas de tratamento de resíduos orgânicos e inorgânicos demonstrou problemas de toxidez para as plantas, de controle de processo e disposição final das plantas. Atualmente as propriedades de bioissorção dos macrófitos aquáticos são aplicadas quase que exclusivamente como bioindicadores de qualidade de águas (Amazarray, 1992, Eglin e colaboradores, 1997, Janse e colaboradores, 1998).

A biomassa seca de plantas aquáticas pode ser empregada em locais diversos daqueles que são seu ambiente de crescimento, e os teores das substâncias tóxicas existentes no meio a ser tratado não representam um problema para a subsistência da planta. A remoção

de íons metálicos pela biomassa seca de macrófitos aquáticos tem sido considerada por diversos autores (Schneider, 1995, Wang, Fuerstenau e Smith, 1999 e Schneider e Rubio, 1999) que discutem em seus trabalhos mecanismos envolvidos na sorção de metais pesados, bem como as vantagens do seu emprego.

A *Salvinia* é o único gênero da família *Salviniaceae*, sendo presente no extremo sul do Brasil. Tratam-se de uma plantas aquáticas, flutuantes, perenes e sem raízes verdadeiras, existem ao redor de 15 espécies confinadas preferentemente nas regiões tropicais como Austrália, Sudeste Asiático, Zimbabwe, África do Sul e América do Sul (de La Sota, 1962, 1996; Forno e Harley, 1979).

As espécies da *Salvinia* são pteridófitas, plantas inferiores com estrutura simplificada. Uma planta isolada atinge cerca de 30 cm de comprimento. Seus rizomas se estendem também flutuantes, no sentido horizontal, de suas gemas formam-se folhas modificadas, denominadas frondes, sempre em grupos de três, das quais duas ficam expostas na superfície, para efetuar a fotossíntese, e uma fica submersa, fazendo as funções de raízes (de la Sota, 1962; Kissmann, 1991). Os frondes expostos na superfície são verdes, ovalados, e com uma nítida linha de uma nervura central. O aspecto varia conforme as situações, sendo que em plantas novas e em situação de sombra são pequenas e ovaladas, com cerca de 10 mm de diâmetro, dispendo-se horizontalmente sobre a água. A planta desenvolvida e em ambiente ensolarado apresenta folhas de 25 a 40 mm de comprimento que dobram suas margens para cima. As folhas desenvolvidas apresentam pêlos hidrofóbicos, em cuja porção apical formam uma espécie de gaiola capaz de aprisionar bolhas de ar, que auxiliam na flutuação da planta. A terceira folha é bastante modificada, apresentando o aspecto de uma pena, fica sempre submersa, fazendo as vezes das raízes. A sua coloração é marrom e os órgãos reprodutivos da planta situam-se nesta folha submersa (Figuras 1 e 2).

Em alguns locais da Argentina como na ilha Martin Garcia a planta é utilizada na medicina popular como remédio refrescante, sendo no entanto o seu maior emprego como planta ornamental em aquários e tanques de parques e jardins (Kissmann, 1991).

A presença da *Salvinia herzogii* em águas superficiais constitui sério problema uma vez que, sob condições favoráveis, forma uma enorme massa vegetativa na superfície impedindo a navegação e afetando a vida de peixes e outros organismos aquáticos. Devido a densa cobertura superficial, as formações vegetais impedem o arejamento e a penetração da luz e pela decomposição esgotam o oxigênio dissolvido na água. Segundo Kissmann, 1991.

em "Plantas Infestantes e Nocivas", a eliminação das plantas é muito difícil, tanto por meios mecânicos como químicos, havendo, em geral, rápida reinfestação. A reprodução vegetativa é muito eficiente. Pequenas porções das plantas, desde que incluam gemas, formam plantas novas, que se alastram rapidamente, tendo rápido crescimento.

Os macrófitos de água doce como é o caso da *Salvinia herzogii* apresentam, em geral, uma boa produtividade quando encontram condições adequadas de temperatura e nutrição, havendo relatos (Westlake, 1963) da produção de biomassa seca entre 70 e 110 Kg por hectare por dia. Reddy e Debusk (1987), citados por Schneider (1995) reportam que nas condições climáticas da Flórida -USA, as espécies de *Salvinia* apresentam valores de produção de 25 a 123 kg/ha.dia, sendo a produção limitada pelo recobrimento do corpo d'água, que pode atingir valores entre 2400-3200 kg/ha.

A aplicação de sistemas naturais para o tratamento de uma variedade de efluentes tem sido crescente em muitos países. Um destes sistemas naturais é a plantação de *Eichhornia crassipes* em lagoas usadas em tratamento secundário e terciário de efluentes e elevando o nível de desempenho de lagoas de estabilização. Este macrófito tem demonstrado ser efetivo na remoção de matéria orgânica, sólidos suspensos, nitrogênio e fósforo, assim como na remoção de metais pesados, traços de orgânicos e organismos patogênicos (Kawai e colaboradores, 1987, McDonald e Wolverton, 1980 citado por Polprasert e Khatiwada, 1998). O mecanismo básico de degradação da matéria orgânica são as reações da flora bacteriana presente nas raízes da planta. As reações de fotossíntese da planta produzem oxigênio usado por bactérias aeróbias na biodegradação da matéria orgânica. Os microorganismos responsáveis pela remoção da matéria orgânica são basicamente representados por dois grupos de bactérias, as bactérias suspensas que estão presentes na porção líquida e as bactérias do biofilme que se forma sobre a superfície das raízes das plantas. Os biofilmes representam uma forma imobilizada de organização de biomassa microbiana. Por definição, os biofilmes constituem acumulação superficial de microorganismos, freqüentemente caracterizada pela grande quantidade de polímeros orgânicos de origem microbiana, que ligam células e materiais orgânicos e inorgânicos entre si e aos substratos.

Nas últimas décadas o emprego dos sistemas de terras alagáveis e inundáveis, naturais ou construídas (wetlands), tem provado ser uma alternativa barata para sistemas de tratamento convencionais com uso relativamente baixo de energia e baixo custo de manutenção. As definições de "wetlands" são muito variáveis, segundo Mitsch e Gosselink (1986) são as terras de transição entre sistemas terrestres e aquáticos, onde o nível do lençol

freático, usualmente está na superfície, ou próximo, ou o solo está coberto por água rasa. Este tipo de terreno deve ter um ou mais dos seguintes atributos: 1) no mínimo, periodicamente, o solo suporta predominantemente hidrófitas; 2) o substrato é predominantemente de solo hídrico não drenado; 3) o substrato é não-solo e é saturado com água ou coberto por água rasa durante certo tempo na estação de crescimento de cada ano.

Gersberg e colaboradores (1986) demonstraram que plantas aquáticas podem desempenhar um papel significativo no tratamento secundário de efluentes por sua elevada capacidade de absorver poluentes. Os banhados podem efetivamente servir para o polimento final de descargas, ao mesmo tempo que promovem um recurso estético ligando as plantas de tratamento à natureza. Em muitos casos seu valor consiste principalmente em sua simplicidade e na facilidade com que a população pode se relacionar com ele (Sukias e Tanner, 1999).

O uso de banhados é uma boa alternativa para os sistemas convencionais em caso de (Meuleman, 1999):

- efluentes de pequenas áreas de lazer em locais remotos;
- efluentes domésticos e agrícolas de fazendas;
- efluentes produzidos por prédios isolados que não estão conectados a sistema de tratamento convencional;
- áreas poluídas de rios que servem reservas naturais.

Além dos banhados naturais, os banhados construídos podem ser capazes de remover, moderar e transformar uma grande variedade de poluentes de águas e também podem prover à vida animal e em locais de recreio benefícios comumente associados aos banhados naturais.

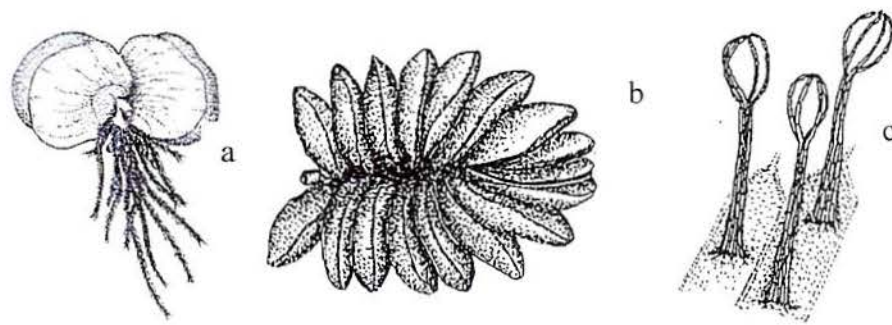


Figura 1. *Salvinia herzogii* dela Sota. a) aspecto da planta, vista lateral, b) vista de cima, c) pêlos da porção superior da folha. (de la Sota, Jankowski, 1998).

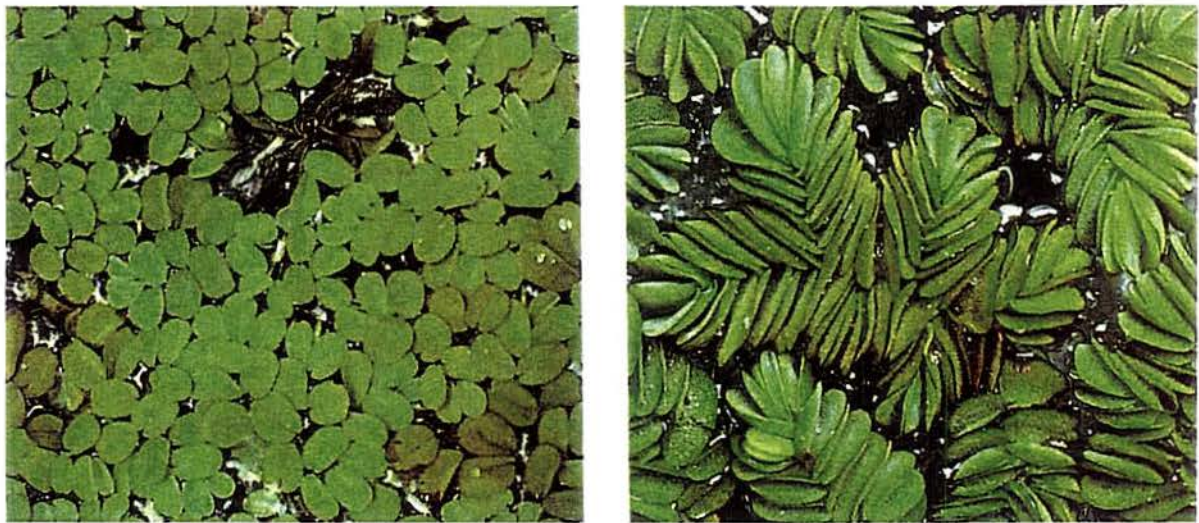


Figura 2. *Salvinia herzogii* dela Sota, formas de apresentação do macrófito (Kissmann, 1991).



## 2.2 CONTAMINANTES ORGÂNICOS

Nas últimas décadas, o controle dos impactos ambientais decorrentes da presença de contaminantes orgânicos tem sido aprimorado pela descoberta de mais e melhores técnicas analíticas. A produção industrial é responsável pela maioria dos problemas ambientais envolvendo compostos orgânicos em águas superficiais, alto mar, solo e sub-solo. Dentre os contaminantes do meio aquoso mais conhecidos estão os pesticidas e os derrames de óleos.

A infiltração de poluentes orgânicos apolares das águas dos rios para o lençol freático tem sido estudada (Schwarzenbach e Westall, 1981), considerando os riscos potenciais devido ao transporte de compostos orgânicos por sorção através do solo. Ao mesmo tempo uma constante partição envolvendo solo e sistema aquático em equilíbrio influenciam a transferência desses compostos para os diversos compartimentos bióticos e finalmente o habitat humano (Voice, Rice e Weber, 1983).

Estudos cinéticos da sorção de compostos orgânicos pelos solos (Pignatello e Xing, 1996; Cornelissen e colaboradores, 1997) foram realizados com vistas à biorremediação de poluentes orgânicos, levando em conta que é necessário descrever corretamente os fenômenos envolvidos nos derrames de produtos químicos para posteriormente avaliar a melhor tecnologia para a recuperação dos locais contaminados.

Entre os pesticidas, o pentaclorofenol, o segundo mais utilizado nos Estados Unidos, também foi empregado na indústria de preservação de madeira, como fungicida/bactericida em torres de resfriamento de água, adesivos, material de construção, têxteis, couro, papel e muitos outros empregos. Este clorofenol é classificado hoje pela EPA- Agência de Proteção do Meio Ambiente americana como de elevada toxidez (Moos e colaboradores, 1983).

Kolpin e colaboradores, 1996, estudaram pesticidas e seus metabólitos em 303 fontes de água em 12 estados do meio oeste americano e encontraram evidências de que 5 em cada 6 contaminantes mais frequentemente encontrados correspondem a metabólitos de pesticidas.

Kimbrough e Litke, 1996, descreveram e compararam a ocorrência e distribuição de pesticidas em cursos d'água de zonas rurais e urbanas do Colorado ao longo de 13 meses. A presença de pesticidas nas duas áreas ao longo do período, em baixas concentrações, independentemente da estação e do regime de águas demonstrou a elevada estabilidade destes compostos em águas superficiais.

Acidentes por derrame de petróleo provocam sérios efeitos no ambiente natural pois o petróleo contém, segundo Sugiura e colaboradores, 1997, centenas de compostos individuais que podem ser agrupados em quatro diferentes classes: hidrocarbonetos alifáticos, aromáticos, resinas (blocos agregados de compostos tais como piridinas, carbazóis, tiofenos, sulfóxidos e amidas) e asfaltenos (agregados de poliaromáticos, ácidos naftênicos, sulfetos, fenóis ácidos graxos e metaloporfirinas).

Existem muitos modos de remediação, no entanto os mais empregados e imediatamente usados são os chamados controladores mecânicos. No caso de derrames de petróleo e produtos hidrofóbicos em águas, a técnica mais empregada consiste em utilizar raspadores de superfície, que tentam coletar todo o óleo da área contaminada. Este processo não é considerado eficiente e é severamente limitado em suas aplicações a águas calmas. Os raspadores recuperam tipicamente percentuais de óleos no intervalo de 30 a 60% do conteúdo e não operam em manchas com espessuras inferiores a 1 cm de espessura. Esta baixa eficiência apresenta por sua vez problemas com: espaço para armazenamento, emulsificação do produto recuperado, aumento do tempo e custo no tratamento da mancha de óleo sobre a superfície.

Segundo Nash e colaboradores, 1992, o dispositivo mais comum entre os controladores mecânicos, para a limpeza de derrames de óleo de qualquer extensão, consiste no uso de materiais sorventes, os quais contrastando com os raspadores podem ser extremamente eficientes.

Um dos meios bastante empregados para tratamento secundário de efluentes é o de biodegradação com "lodos ativados com aeração prolongada", que consegue reduzir na maioria dos casos até 95% da DBO- Demanda Bioquímica de Oxigênio. Os efluentes orgânicos domésticos ou industriais (indústrias petroquímicas inclusive) apresentam uma elevada DBO que deve ser reduzida antes da sua disposição final em cursos d'água. O efluente após tratamento primário (gradeamento e decantação) é enviado para tanques que permitem, através de agitação, uma intensa aeração do lodo proporcionando a degradação da

matéria orgânica por bactérias facultativas aeróbias em sua quase totalidade. O efluente é continuamente bombeado para os tanques e após um certo tempo de residência parte é descartada e parte retorna ao tanque para manter a população de bactérias no nível desejado. O efluente a ser descartado pode passar por filtros de areia para um polimento final, dependendo do caso, para a desinfecção antes do descarte definitivo.

O ozônio tem sido empregado no tratamento de efluentes como pré-tratamento para processos de oxidação biológica de poluentes orgânicos em águas ou como polimento após unidades de tratamento secundário. Com o objetivo de eliminar a toxidez dos efluentes e os clorofenóis (gerados nos processos de produção de polpa de celulose e branqueamento de papel) Hostachy e colaboradores, 1997, empregaram a ozonização em diversas correntes selecionadas do processo industrial. Ao final produziram água com qualidade para ser reutilizada, proporcionando considerável diminuição no seu consumo.

Ribeiro e colaboradores, 1996, empregaram a oxidação por ozônio no tratamento de águas associadas aos petróleos processados no Brasil e de efluentes de refinaria de petróleo aumentando a biodegradabilidade nesses tipos de efluentes.

A ozonização tem sido empregada associada, além dos lodos ativados, a outros processos de tratamento como a coagulação. Lin e Liu, 1994 demonstraram que a ozonização combinada com a coagulação, adicionalmente ao uso de lodos ativados, tem uma efetiva capacidade de reduzir a coloração de efluentes têxteis, bem como de reduzir em mais de 66% a DQO- Demanda Química de Oxigênio, com uma economia de no mínimo 30% dos custos habituais com agentes descolorizantes.

Efluentes diluídos contendo pigmentos também tem sido tratados por flotação, centrifugação e ultrafiltração. Estudada por Jönsson e colaboradores, 1996, a ultrafiltração demonstrou economicidade por permitir consumo reduzido de pigmentos e principalmente de água potável, apesar de não possibilitar uma completa recuperação dos corantes pois o uso de membranas de ultrafiltração não impede a perda de abrilhantadores ópticos e de dispersantes devido a seus baixos pesos moleculares.

### 2.3. SORVENTES PARA ÓLEOS E OUTROS CONTAMINANTES ORGÂNICOS

Os mecanismos (reconhecidos) envolvidos na sorção de contaminantes pelos sorventes são a adsorção e absorção. A adsorção não deve ser confundida com a absorção que é um processo no qual as moléculas ou átomos de uma fase interpenetram quase uniformemente com átomos de uma outra fase para formar uma solução com esta segunda fase. Na absorção a operação de remoção de óleo, por exemplo, ocorre basicamente por ação de capilaridade, ou mecanismo de sucção.

A adsorção envolve a acumulação entre fases ou a concentração de substâncias em uma superfície ou interface, e baseia-se numa grande área específica e afinidade química entre a superfície do material sorvente e o sorvato (Weber, 1972). O processo pode ocorrer em uma interface entre duas fases quaisquer, sejam elas interfaces líquido-líquido, gás-líquido, líquido-sólido ou gás-sólido. O material que é concentrado é denominado adsorvato ou adsorvido e a fase sobre a qual ocorre a concentração é o adsorvente.

O termo sorção que inclui ambos, a adsorção e a absorção, é uma expressão genérica para um processo no qual um componente se move de uma fase para ser acumulado em outra, particularmente para os casos em que a segunda fase é um sólido.

Em muitos casos, a sorção dos compostos orgânicos ocorre por meio dos dois mecanismos, sendo em consequência a sorção uma função do grau de hidrofobicidade, da porosidade, estrutura molecular e variação de volume e área superficial do material sorvente.

Por esses motivos, a hidrofobicidade e a capilaridade são fatores determinantes na escolha de sorventes de óleos. Quando os sorventes são distribuídos sobre uma superfície poluída eles entram em contato com o material apolar e a água e um certo grau de competição pelo sorvente se desenvolve entre a fase polar e a apolar. Deste modo, o sorvente deverá ser molhável pelo composto hidrofóbico e, preferencialmente, não molhável ou pouco molhável pela água (Adamson, 1990; Hiemenz, 1986). Entretanto, na maioria dos sorventes, a fase contínua é sorvida via sucção capilar.

Outras características relevantes ao processo são o tempo de retenção dos compostos apolares, a cinética do processo, a flutuabilidade (em alguns casos), a recuperação do contaminante derramado (quando a mesma é economicamente interessante), a capacidade de sorção, a possibilidade de reutilização do sorvente e a sua biodegradabilidade (Choi e Cloud, 1992). Os métodos de aplicação dos sorventes consistem normalmente por contato direto com a superfície poluída e na forma de filtros.

Os materiais empregados na sorção de poluentes orgânicos são diversos e podem ser classificados em naturais ou sintéticos. Estes variam desde terras diatomáceas misturadas a ácidos orgânicos; fibras de madeira, papel, rejeitos de indústria têxtil; algodão e polímeros (Bradbury, 1993; Wollrich, 1993; DePetris, 1993), que podem ser classificados em três grupos principais (CKL, 1973; Johnson. e colaboradores, 1973):

1. Minerais.
2. Orgânicos sintéticos.
3. Orgânicos naturais de origem vegetal ou animal.

Os minerais, tais como diatomita, vermiculita, perlita, alumina e argilas geralmente não apresentam flutuabilidade e a sua capacidade de sorver compostos apolares é geralmente baixa.

Os produtos sintéticos como o poliuretano e a “espuma” de polipropileno são largamente utilizados devido às suas propriedades de porosidade altamente oleofílicas e hidrofóbicas. A espuma de poliuretano tem uma boa capacidade de sorção quando comparada com outros sorventes. Este polímero é facilmente preparado a partir da mistura de dois líquidos não viscosos e apresenta uma excelente expansão em volume em um curto espaço de tempo. Esta espuma é largamente empregada pois permite reutilização. A desvantagem no uso deste tipo de material está ligada basicamente a sua lenta degradação quando esgotada sua capacidade como sorvente.

Os materiais de origem vegetal são das mais diversas origens incluindo palha, feno, sabugo de milho, casca de amendoim, fibras de cascas de sequóia e outras árvores, que tem sido descritos como sorventes de baixa capacidade de sorção, baixa hidrofobicidade e pouca flutuabilidade. Por outro lado, outros materiais como fibras de algodão e celulose de plantas

similares ao algodoeiro, fibras de árvores com secreções leitosas do gênero *Asclepias* têm sido descritos como sorventes de capacidade até duas vezes maior que o polipropileno.

Zahid, Halligan, Johnson, 1972, no estudo de fibras de diversas origens referem-se à capilaridade como responsável por uma importante contribuição ao processo de sorção. A formação de "pontes" em capilares foi identificada como o mecanismo dominante na sorção de óleo sobre fibras de polipropileno. O termo sorção foi usado para descrever o processo que ocorre quando o sorvato (óleo) se redistribui entre sua primeira fase de residência (em uma simulação de superfície marítima) e uma segunda, a fase adicionada (material sorvente). Os mesmos autores, 1973, estabeleceram relações entre a sorção de óleo com a constituição química de fibras de origem comercial, sintéticas ou naturais. Os resultados mostraram que o algodão bruto tem elevada capacidade de sorção de óleo, enquanto que o algodão lavado, isento de suas ceras naturais apresentou uma sorção equivalente a aproximadamente 5 % do valor inicial. Os pesquisadores concluíram que finas camadas de óleo aderidas às fibras lhes conferem hidrofobicidade, justificando a maior capacidade de sorção das fibras naturais frente às fibras lavadas. Foi mostrado também que fibras com alta relação entre superfície e volume tem a sorção aumentada. Entretanto neste trabalho não encontraram evidências para a difusão dos componentes do óleo no interior das fibras, porém observaram a influência da capilaridade através de estudos de textura. Por último foi demonstrada a dependência entre a sorção e a viscosidade dos óleos. O óleo era sorvido sobre as superfícies, não difundindo no interior das mesmas.

Choi e Cloud, 1992, examinaram a capacidade de sorção de óleo cru e diesel, puro e em presença de água marinha artificial, por fibras naturais vegetais e sintéticas. Foi observada uma elevada capacidade de sorção de óleo por parte da planta *Asclepias*, prevendo o seu uso potencial em derrames de óleo. Os autores concluíram que a elevada capacidade de sorção de óleo se devia às características hidrofóbicas próprias das ceras na superfície das fibras e aos espaços intracelulares preservados. Extrações com solventes e lavagens com água modificaram muito pouco as características de sorção dos materiais, por outro lado a limpeza com álcalis reduziu significativamente a capacidade de sorção de óleos, os autores, no entanto, não explicaram porque ocorreu este fenômeno.

Quadro 2. Resultados de sorção de petróleo, sobre diversos materiais, apresentados por diversos autores.

Ano	Autores	Material sorvente	Massa de óleo sorvida (g) por grama de sorvente	Observações
1972	D'Hennezel e Coupal	turfa	8	-
1973	Jonhson, Manjrekar e Halligan	algodão	5 a 25°C	Suspensão contendo 120 g de óleo/ L de água com NaCl a 3,5%
		triacetato de celulose	3,8	idem
		lã	3,5	Idem
		viscose	2,5	Idem
		polipropileno	4	Idem
		polietileno tereftalato	3,5	Idem
1989	Viraraghavan e Mathavan	turfa	7,5	Ausência de água
		turfa	0,198, remoção de 80% do óleo em águas em coluna	
1992	Mathavan e Viraraghavan	turfa	96- 98% do óleo em águas em coluna	
1992	Choi e Cloud	algodão	33,2	Suspensão salina contendo 80 g de óleo / litro de água
		polipropileno	26,8	Idem
		fibra celulósica	38,5	Idem
1994	Couillard	turfa	Redução de 53 a 97% de hidrocarbonetos presentes em águas	

A sorção de óleo pelas fibras de algodão, *Asclepias* e algodão de Java foi analisada por Choi e Moreau, 1993, que realizaram o estudo usando um microscópio eletrônico

ambiental de varredura. Os estudos revelaram que gotas de óleo desapareciam da superfície das fibras destes vegetais depois de um certo intervalo de tempo, sugerindo que a sorção de óleo nestes materiais ocorreria por ação capilar, devido a presença de poros. Os fatores que contribuem para o mecanismo de sorção de óleos pela lâ são a presença de ceras oleofílicas, a textura escamosa que torna a superfície muito porosa contribuindo para a formação de depósitos de óleo, a forma ondulada com que crescem as fibras formando um emaranhado de fibras (que aumenta a sua superfície). Também o tecido celular com estrutura semelhante a favos de mel que forma uma rede de canais através do centro das fibras proporcionando uma área para a retenção de óleo.

No caso das fibras sintéticas foram observados diferentes efeitos de adsorção e de absorção dependendo do tipo e forma do sorvente, o que foi caracterizado por um molhamento parcial da superfície.

Um material de origem vegetal altamente empregado como sorvente para substâncias orgânicas apolares é a turfa que representa matéria vegetal parcialmente fossilizada em processos anaeróbicos (Viraraghavan e Ayaswami, 1987; Couillard, 1994). Constituída principalmente de lignina e celulose a turfa é utilizada devido a seu custo extremamente inferior ao dos materiais sintéticos. Os estudos com turfas mostram uma sistemática bastante desenvolvida. Cohen e colaboradores, 1991, relacionaram o potencial de turfas na capacidade de extrair aromáticos específicos com diferenças físicas e químicas na sua composição.

Dados cinéticos e de sorção de óleos envolvendo filtração e uso de colunas com diversos tipos de turfas em presença de óleos emulsificados foram reportados por Viraraghavan e Mathavan, 1989, 1991. Mais recentemente Malterer, McCarthy e Adams, 1995, em artigo de revisão da literatura norte-americana, reportaram o potencial de utilização das turfas que poderia variar desde a remoção de óleos, metais, tratamento de esgotos a biofiltros.

Várias são as formas disponíveis para tratamento de efluentes citadas por Smith, 1996. O autor discutiu e listou os contaminantes contidos em efluentes provenientes de plantas de processamento mineral. Foram citados, entre outros, o uso de biomassa seca de plantas aquáticas como a *Eichhornia crassipes* e o *Potamogeton lucens*.



Os mecanismos de sorção, os fenômenos de transferência de massa envolvidos na sorção de materiais hidrofóbicos e sua partição entre os meios com os quais interage tem sido reportados por distintos autores, entre os quais, destacam-se Allen, S. J., 1988; Kan, A. T. e colaboradores, 1994; Spurlock, F. C. e Biggar, J. W., 1994, Zhao, Z. G. e colaboradores, 1994.

Klein e colaboradores, 1995 estudaram um procedimento dinâmico de sorção/regeneração para a remoção de compostos orgânicos (ácido benzóico e clorobenzeno) de sistemas aquosos com uma resina polimérica de elevada superfície específica do tipo estireno-divinilbenzeno. O uso de resinas poliméricas comerciais também foi investigado por Lee e Ku, 1996, que removeram clorofenóis de soluções aquosas diluídas empregando resinas trocadoras de ânions do tipo poliestireno-divinilbenzeno com grupamento amino. Estes pesquisadores descreveram o comportamento de sorção dos clorofenóis em função dos fenômenos de adsorção e troca iônica.

O isolamento e recuperação de compostos aromáticos diluídos, em meios aquosos, foi reportado por Souchon e colaboradores, 1996, que utilizaram em seus estudos um conjunto de polímeros porosos hidrofóbicos. Seu objetivo principal foi estabelecer uma comparação entre os polímeros tendo em vista suas eficiências como sorventes para compostos voláteis odoríferos. Os aspectos fundamentais foram investigados pela aplicação de modelos às isothermas de adsorção e aos resultados cinéticos. Assim, foi possível correlacionar as características físico-químicas dos solutos e dos adsorventes com a eficiência do processo de sorção.

Tsezos e Bell, 1989, compararam as características de biossorção de compostos orgânicos tóxicos (lindano, diazinon, pentaclorofenol, etc) por biomassas vivas e mortas de fungos *Rhizopus arrhizus* e concluíram que as biomassas mortas mantêm as propriedades de sorção das biomassas vivas. As biomassas vivas apresentaram vantagens em relação à biomassa morta na sorção de moléculas facilmente degradáveis. Ao contrário, para materiais de longa biodegradação, as biomassas mortas demonstraram ser mais efetivas.

Modak e Natarajan, 1995, também reportaram processos de biossorção não metabólicos (de compostos orgânicos) por biomassas mortas. Em seus estudos concluíram que, tecnologias baseadas no uso de biomassas não se tornarão substitutas de rotinas convencionais de tratamento de efluentes líquidos, no entanto o seu uso poderá ser complementar em muitos processos multidisciplinares, otimizando-os de modo eficiente e econômico.

Vandevivere e colaboradores, 1998, resumiram e compararam diversas tecnologias inovativas (filtração, oxidação química, pré-tratamentos com digestão anaeróbica, biorreatores com filmes fixos, flotação por espumas) no tratamento de efluentes contendo materiais tóxicos e cancerígenos provenientes principalmente da indústria têxtil. A sorção, ao lado da fotocatalise e extração por solventes, foi considerada como uma das etapas finais de processo que deverá ser utilizada mais intensamente no futuro.

Bousher e colaboradores, 1997, examinaram a utilização de 22 diferentes tipos de materiais residuais como sorventes para tratamento de efluentes contendo materiais orgânicos. Os autores consideraram que nos casos em que os efluentes apresentam uma natureza complexa os materiais sorventes como raspa de couro, bagaço de cana, quitosanas, etc. poderiam constituir uma primeira etapa no tratamento dos efluentes, diminuindo os custos operacionais.

Bailey e colaboradores, 1999, revisaram o emprego de materiais de baixo custo como potenciais sorventes para metais pesados. Esses materiais incluíram desde agulhas secas de pinheiros, polpa de bambu, musgo a cascas de laranjas. Foram considerados de baixo custo em função de abundância na natureza ou por constituírem sub-produtos industriais, de processamento simples ou não necessário.

### **2.3.1 Fundamentos de Adsorção**

Nos sistemas soluto-solvente-sólido a adsorção pode ocorrer como resultado de uma das duas propriedades características do sistema:

- 1) a força primária pode ocorrer em conseqüência de uma característica liofóbica particular do soluto em relação ao solvente,
- 2) alta afinidade do soluto pela fase sólida presente.

A adsorção é um assunto que apresenta vasta literatura, e uma divisão importante é feita entre a adsorção de eletrólitos e não-eletrólitos, tema deste trabalho. Não são contemplados, neste estudo, compostos polares, que apresentem ligações por pontes de hidrogênio ou principalmente aqueles que podem trocar componentes (troca iônica), enfim

todos os casos com a formação de uma dupla camada elétrica. A adsorção de não-eletrólitos, nos modelos mais difundidos, é restrita a uma monocamada próxima da superfície (Adamson e Gast, 1997). A intensidade das interações adsorvato-adsorvente decai rapidamente com a distância, similarmente à quimiossorção de gases. O calor de adsorção sólido-líquido em sistemas com não-eletrólitos é usualmente pequeno, sendo comparável ao calor de solução e não tendo relação quantitativa com calores típicos de ligações químicas.

O comportamento de moléculas nos processos de adsorção é descrito em função do equilíbrio e da cinética. Sorvatos dispersos em meio aquoso quando em contato com um sólido de elevada área superficial, migram da fase líquida para os poros do sólido. A extensão da acumulação de sorvatos específicos sobre superfícies sólidas é influenciada por muitos fatores, que envolvem a afinidade com a superfície do sólido e com a água. Nos meios aquosos uma substância hidrofóbica será mais facilmente adsorvida pela fase sólida do que uma substância hidrofílica (Adamson e Gast, 1997). Havendo uma afinidade específica do soluto pelo sólido cumprem-se os requisitos para a adsorção.

De um modo geral as interações finais de uma molécula adsorvida com a superfície podem envolver mais de um tipo de fenômeno dependendo da estrutura química dos componentes (Parfitt e Rochester, 1983). Na maioria dos casos há uma combinação de diversas formas de adsorção, isto é, várias forças diferentes que influenciam os diversos tipos de adsorção freqüentemente somam seus efeitos para provocar a concentração de um soluto particular a uma interface (Weber, 1972). Muitos processos de adsorção envolvendo moléculas orgânicas resultam de interações específicas entre elementos estruturais do sorvato e do sorvente. Estas interações podem ser designadas como adsorção específica. É possível que uma interação por adsorção específica apresente um amplo intervalo de energias.

A hidrofobicidade das moléculas orgânicas depende da presença, em sua estrutura, de grupos lipofílicos, tais como radicais parafínicos ou aromáticos e grupos hidrofílicos ou polares, como hidroxilas ou carboxilas (Suzuki, 1997). Schneider e colaboradores, 1965, cita a "interação" hidrofóbica como um dos tipos de interação responsável pela adsorção quando cadeias de hidrocarbonetos tendem a "escapar" do meio aquoso.

A interação atrativa entre moléculas não polares, tais como hidrocarbonetos, em água é conhecida como sendo singularmente forte. Esta "interação hidrofóbica" pertence a uma classe de importantes fenômenos, coletivamente denominados como efeito hidrofóbico (Israelachvili e Pashley, 1984; Pashley e Israelachvili, 1984). O efeito hidrofóbico é

responsável pelos valores de tensão interfacial nas superfícies água-hidrocarboneto e pelos grandes ângulos de contato apresentados pela água sobre superfícies hidrofóbicas. As superfícies sólidas podem ser naturalmente hidrofóbicas (talco, parafina, teflon) ou aquelas tornadas hidrofóbicas (quartzo ou mica hidrofobizados por adsorção de surfactante catiônico), com reagentes tensoativos adsorvidos, com a porção apolar na direção da fase solução.

A interação não pode ser avaliada pelas teorias clássicas de forças de dispersão de London ou de van der Waals. As teorias clássicas prevêm, por exemplo, para duas moléculas de raio  $a$  a uma distância de separação  $r$ , em água, que a energia livre para a interação de van der Waals seria dada aproximadamente por:

$$G(r) \cong - \left[ 3kT \left( \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_w}{\varepsilon_s - 2\varepsilon_w} \right)^2 + \frac{\sqrt{3}h\nu_0}{4} \frac{(\eta_s^2 - \eta_w^2)}{(\eta_s^2 + \eta_w^2)^{3/2}} \right] \frac{a^6}{r^6} \quad (1)$$

onde:

$\varepsilon_s$  e  $\varepsilon_w$  são as constantes dielétricas para soluto (s) e água (w), sendo  $\varepsilon_w = 80$ .

$\eta_s$  e  $\eta_w$  são os índices de refração.

$h\nu_0$  é a frequência de absorção no ultravioleta, assumida como a mesma para os dois meios (soluto e a água),

para a água e para hidrocarbonetos o valor é de  $2,0 \times 10^{-18}$  J.

Para moléculas de hidrocarbonetos como metano, butano, benzeno, ciclohexano, etc, cujos índices de refração e constantes dielétricas estão no intervalo de

$$\eta_s \approx \sqrt{\varepsilon_s} \approx 1,3 - 1,5;$$

espera-se um valor para a energia livre de dimerização em água, por forças de van der Waals, a 20 °C, de:

$$G(r) \approx -(0,4 - 2,7) \times 10^{-22} \text{ J por par de molécula,}$$

ou  $G(r)$  variando entre  $-0,02$  a  $0,16$  kJ/mol.

Estas estimativas teóricas são muito inferiores aos valores efetivamente medidos para metano, benzeno e ciclohexano, que se situam no intervalo de  $-8$  a  $-11$  kJ/mol.

Os mesmos cálculos teóricos podem ser aplicados à interação entre duas superfícies de hidrocarbonetos em água, empregando a relação:

$$G(D) \cong - \left[ kT \left( \frac{\epsilon_s - \epsilon_w}{\epsilon_s + \epsilon_w} \right)^2 + \frac{h\nu_0}{4\sqrt{2}} \frac{(\eta_s^2 - \eta_w^2)^2}{(\eta_s^2 + \eta_w^2)^{3/2}} \right] \frac{1}{16\pi D^2} \quad (2)$$

onde :

$D$  é a separação entre as duas superfícies.

Para duas superfícies de hidrocarbonetos com índices de refração entre 1,3 e 1,5 e  $D$  entre 0,16 e 0,20 nm, a relação acima fornece valores no intervalo entre 2 e 10 mJ/m<sup>2</sup>. Este valor pode ser comparado ao valor da energia livre interfacial de um hidrocarboneto líquido e água de 100 mJ/m<sup>2</sup>, que novamente é maior do que o esperado pela teoria. A teoria trata o meio solvente como um contínuo desestruturado cujas propriedades dielétricas são as mesmas do líquido puro.

Os exemplos acima dão conta de uma discordância que existe entre os valores experimentais e teóricos para a aproximação de moléculas de hidrocarbonetos (hidrofóbicos), ou superfícies dos mesmos, quando imersos em meio aquoso. Não se trata de imperfeições relativas a falhas inerentes à base teórica das forças de van de Waals. Tanto a equação de London (1) como a equação de Lifschitz (2) predizem muito satisfatoriamente valores para a medida de energias coesivas de sólidos inertes, tensão superficial de alcanos, assim como para as distâncias de dependência de forças medidas entre várias superfícies no vácuo e para superfícies não hidrofóbicas em água.

Pashley e Israelachvili, 1984, investigaram as forças de interação após passagem de luz branca entre lâminas de mica pela produção de feixes múltiplos de franjas de interferência. Os autores demonstraram em seu estudos experimentais de dinâmica molecular, com superfícies de mica hidrofobizadas com surfactantes, que existiam forças de longo alcance responsáveis pela interação entre os mesmos. Em um sistema sólido- líquido as moléculas líquidas são perturbadas pela estrutura do sólido, quando próximas deste em distâncias da ordem de dimensões moleculares. Existem forças repulsivas ou atrativas dependendo da natureza (hidrofóbica ou hidrofílica) das moléculas do solvente e da superfície. As forças

hidrofóbicas promovem a atração, de muito longo alcance, entre superfícies hidrofóbicas, 10-100 vezes maiores do que qualquer força imaginável pela teoria de van der Waals ( Pashley e colaboradores, 1993). A força hidrofóbica tem sido considerada, em termos de energia de coesão ao redor de superfícies hidrofóbicas, como da ordem das ligações por pontes de hidrogênio (Kjellberg, 1984). Estas forças hidrofóbicas são responsáveis, pelas variações encontradas no cálculo de interações moleculares envolvidas na estabilidade de colóides pela teoria DLVO. Ainda, pelo fato de serem caracterizadas pelo “reconhecimento” molecular, estas forças devem ser responsáveis pela sorção de óleos e compostos orgânicos por substratos hidrofóbicos.

Em um sistema sólido-líquido a adsorção resulta na remoção de solutos da solução e sua concentração na superfície do sólido de modo que a concentração do soluto remanescente em solução está em um equilíbrio dinâmico com a superfície do sólido. As isotermas de adsorção são expressões matemáticas que representam variações da adsorção com a concentração do adsorvato na solução à temperatura constante.

As equações mais empregadas correspondem aos modelos tradicionais de Freundlich e de Langmuir:

A isoterma de Freundlich é uma isoterma empírica, aplicável à adsorção em monocamada (adsorção química) e em múltiplas camadas (adsorção de van der Waals). Esta equação é empregada nos casos em que a superfície é heterogênea com interações laterais entre moléculas adsorvidas (Weber, 1972 e Yang, 1998), é apresentada com a seguinte forma quando aplicada à adsorção em solução:

$$\frac{x}{M} = kC^n \quad (3)$$

onde:

$x$  = quantidade de material sorvido, ou seja massa de adsorvato;

$M$  = massa de adsorvente;

$k$  e  $n$  = constantes características do sistema que dependem da temperatura;

$C$  = concentração de equilíbrio.

Esta equação freqüentemente é empregada na sua forma logarítmica quando se reduz a uma reta:

$$\log \frac{x}{M} = \log k + n \log C \quad (4)$$

em um gráfico  $\log x/M$  versus  $\log C$ , o parâmetro linear fornecerá  $\log k$  e o parâmetro angular fornecerá o valor de  $n$ . A isoterma de Freundlich tem sido objeto de estudos de Termodinâmica Estatística com a finalidade de estabelecer o significado microscópico das constantes  $k$  e  $n$  (Yang, 1998).

A equação de Langmuir consiste em uma isoterma deduzida teoricamente a partir de considerações de ordem cinética. Langmuir admite que a superfície do sólido é uniforme e constituída de sítios ativos idênticos e independentes entre si, de forma que a capacidade de adsorção de um sítio não depende da proximidade de outros já ocupados.

A isoterma de Langmuir está descrita na literatura com a seguinte forma:

$$\frac{x}{M} = \frac{aC}{1+bC} \quad (5)$$

onde :

$x$  = massa adsorvida;

$M$  = massa de adsorvente;

$C$  = concentração de equilíbrio;

$a$  = massa de soluto necessária para saturar a superfície;

$b$  = constante que depende da temperatura e do sistema e independe da fração da superfície ocupada pelo adsorvido.

Esta equação freqüentemente é empregada na sua forma linearizada:

$$\frac{C}{x/M} = \frac{1}{a} + \frac{bC}{a} \quad (6)$$

Nesta forma um gráfico  $\frac{C}{x/M}$  versus  $C$  permitirá a determinação de  $a$  em função do parâmetro linear e  $b$  através do parâmetro angular.

As questões relativas a detalhes no estudo e dedução das duas equações são encontradas na literatura (Weber, 1972; Hiemenz, 1977; Castellan, 1982; Parfitt e Rochester, 1983; Adamson e Gast, 1997).

### 2.3.2 Fenômenos capilares, modelos matemáticos

As equações mais freqüentemente citadas na literatura para a descrição dos fenômenos capilares são relacionadas a seguir (Castellan, 1973; Adamson e Gast, 1997).

#### 2.3.2.1 Equação de Young –Laplace

Se um tubo aberto de pequeno diâmetro interno é mergulhado parcialmente em um líquido, haverá uma diferença entre o nível interior e o nível exterior do líquido. Este comportamento é uma consequência do fato da interface líquido -vapor ser curva (formação de menisco) no interior do tubo e plana fora dele. A equação de Young-Laplace permite calcular a diferença de pressão relativa à ascensão do líquido dentro do capilar:

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r} \quad (7)$$

onde:



$\Delta P = \rho g \Delta h$ , diferença de pressão entre os níveis do líquido dentro e fora do tubo capilar;

$\gamma$  = tensão superficial do líquido;

$r$  = raio de curvatura do menisco.

### 2.3.2.2 Equação de Poiseuille

O escoamento de fluidos através de tubos capilares sofre resistência devido à viscosidade. A equação de Poiseuille relaciona o volume de fluido que escoar, em regime laminar, na unidade de tempo com a viscosidade, sendo utilizada para líquidos a expressão:

$$\frac{V}{t} = \frac{\pi a^4}{8\eta l} \Delta P \quad (8)$$

onde:

$\frac{V}{t}$  = volume que escoar através do capilar na unidade de tempo;

$a$  = raio do capilar;

$\Delta P$  = diferença de pressão entre as extremidades do capilar;

$\eta$  = viscosidade do líquido;

$l$  = comprimento do capilar, através do qual escoar o líquido.

### 2.3.2.3 Equação de Washburn

Quando um líquido penetra através de meios porosos, seja em um leito de partículas de pó finamente divididas ou em fibras, a equação deduzida para o cálculo da velocidade de molhamento em fluxo laminar é a seguinte:

$$\frac{l^2}{t} = \frac{\gamma a \cos \theta}{2\eta} \quad (9)$$

onde:

$l$  = deslocamento do líquido;

$t$  = tempo;

$\gamma$  = tensão superficial do líquido;

$a$  = diâmetro médio do poro;

$\eta$  = viscosidade do líquido;

$\cos \theta$  = cosseno do ângulo de contato do líquido com o sólido.

### 3 EXPERIMENTAL

#### 3.1 BIOMASSA SECA DA *SALVINIA HERZOGII*, ORIGEM, CARACTERIZAÇÃO E MÉTODOS

##### 3.1.1 Coleta e preparo do material sorvente

O macrófito aquático *Salvinia herzogii* foi coletado na Estação de Captação da CORSAN em Atlântida Sul e no Parque Marinha do Brasil em Porto Alegre– RS (Figura 3).

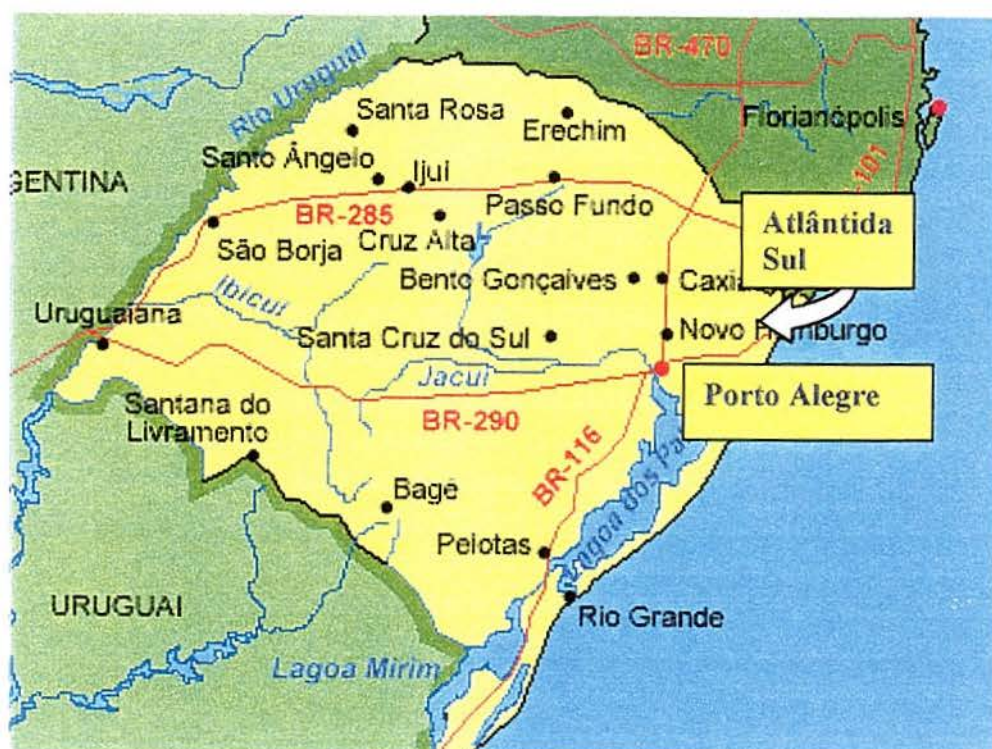


Figura 3. Localização dos pontos de coleta da biomassa da *Salvinia herzogii* no mapa do Rio Grande do Sul

Logo após a coleta as plantas foram lavadas em água corrente e secas a 60° C até peso constante. O material após a secagem foi armazenado em recipientes de polietileno em local seco e arejado (Figura 4).

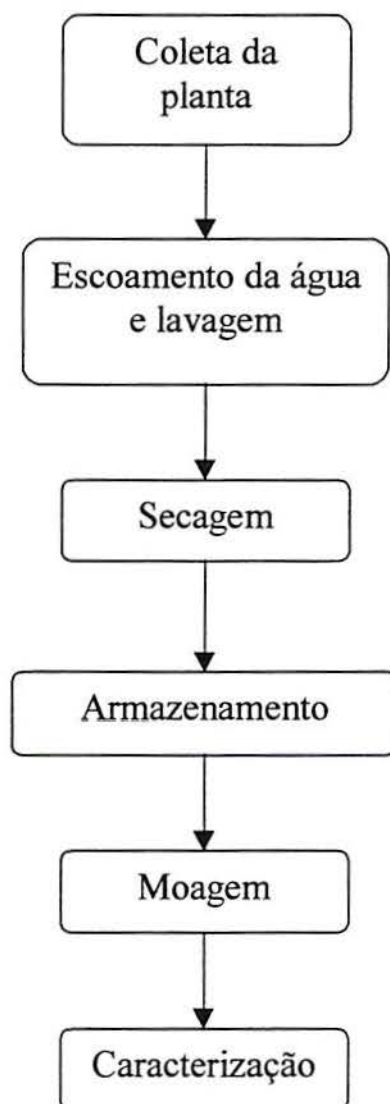


Figura 4. Procedimento para o preparo da biomassa da *Salvinia herzogii* como bioissorvente.

Em cada local citado (Atlântida Sul e Porto Alegre) foram coletados, em períodos distintos (durante 15 meses), amostras com um volume aproximado de um metro cúbico. A Estação de Captação da CORSAN é um braço de rio que margeia uma estrada estadual constituindo local não poluído. O lago do Parque Marinha do Brasil, em Porto Alegre, apesar

de não representar uma zona de despejo de qualquer tipo de esgoto e ser um sistema natural de crescimento de peixes, contém muitos resíduos sólidos flutuantes como isopor, plásticos e garrafas.

As amostras da *Salvinia herzogii*, após a lavagem, foram desidratadas ao ar via drenagem dos líquidos de lavagem. A secagem em estufa acelera o processo de perda de água, porém este deve ser feito em bateladas, empregando, em cada ciclo, uma quantidade suficiente para evitar um empilhamento muito elevado que prejudica a evaporação da água de camadas mais internas de biomassa. Uma alternativa ao uso imediato de estufas após a lavagem da planta consiste no aproveitamento de espaços abertos que permitam uma pré-secagem da mesma por ação dos elementos naturais.

Para grandes quantidades de biomassa, esta é uma alternativa adequada, pois permite uma economia de energia elétrica considerável. Observações realizadas em laboratório demonstraram que a água representa 99% do peso da biomassa após a secagem.

A Petrobras cedeu amostras de turfa Peat Sorb, sorvente comercial usualmente empregado em acidentes, que foi utilizado para fins de comparação com a *Salvinia herzogii*. Este sorvente é um produto canadense, utilizado massivamente na indústria química, petroquímica, papel e celulose, etc.

A amostra botânica da espécie será incorporada ao herbário ICN da UFRGS.

### 3.1.2 Caracterização Química

Análises semi-quantitativas por fluorescência de raios-X foram realizadas em amostras de folhas, raízes, planta total e planta extraída. Foram determinados os teores de elementos metálicos (Na, Mg, Al, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Sr, Zr) e não-metálicos (Si, P, S, Cl, Br). Foi utilizado um Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X Rigaku RIX 2000 com tubo de Ródio.

A contribuição dos elementos carbono, hidrogênio e nitrogênio (característicos de compostos orgânicos) à composição da biomassa foi determinada por análise em um equipamento Analisador Elementar Perkin Elmer CHN 2400.

A umidade foi determinada por diferença de massa antes e após aquecimento a 110°C e o teor de cinzas pela perda de massa após queima a 850°C.

### 3.1.3 Caracterização Bioquímica

A caracterização bioquímica das biomassas, considerando proteínas, gorduras e açúcares foi realizada de acordo com os procedimentos descritos no “Official Methods of Analysis of the Association of Official Agricultural Chemists” (AOAC, 1980), sendo a determinação das proteínas pelo método de Kjeldahl e as gorduras por extração em Soxhlet. A determinação dos carboidratos em sacarose foi realizada após hidrólise da amostra em ácido clorídrico, sendo titulado o hidrolisado final com reagente de Fehling. Os carboidratos totais foram determinados também por titulação com reagente de Fehling após digestão em autoclave.

### 3.1.4 Caracterização física

A análise granulométrica de uma amostra representativa do material moído (moinho de facas, 100 mg de amostra durante 15 s) foi realizada utilizando a metodologia de malhas Tyler em frações granulométricas entre -0,125 mm e +4 mm.

As amostras de *Salvinia herzogii* foram examinadas por Microscopia Ótica e por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) em um equipamento Philips XL 20. Foram examinadas amostras desidratadas por dióxido de carbono supercrítico, que permite a observação da estrutura da planta viva, já que esta técnica de desidratação não deve, em princípio, alterar as membranas celulares. Também foram examinadas amostras da planta seca em estufa para a observação do material na forma como foi usado no trabalho experimental. Amostras da biomassa submetidas à extração em sohxlet com hexano (e outros solventes mais polares) foram também observadas ao MEV.

A massa específica aparente da biomassa seca foi determinada em um picnômetro a hélio, marca Quanta Chrome, modelo Multi Pycnometer. A picnometria gasosa, em função da

hidrofobicidade da biomassa seca, mostrou-se indispensável. O manuseio da biomassa em picnômetros comuns é extremamente difícil pois a amostra não molha e também não afunda no frasco.

### 3.1.5 Caracterização físico-química

#### 3.1.5.1 Determinação da área superficial

A área superficial específica dos sorventes foi medida pelo método de adsorção de azul de metileno (Van de Hul e Lyklema, 1968). De acordo com esta técnica, amplamente empregada em estudos de adsorção líquido-sólido, volumes de 100 mL de soluções de diversas concentrações de azul de metileno foram agitados em presença de 0,1 g de sorvente por 1 hora a 30°C e deixados em repouso até completar 24 horas. As concentrações das soluções após este intervalo foram determinadas a 660 nm em um espectrofotômetro de absorção molecular UV-Visível modelo 8000 marca CG. A adsorção do corante seguiu o modelo de Langmuir para adsorção em monocamada, sendo a área superficial calculada a partir da saturação considerando a área de seção média da molécula de azul de metileno de  $108 \text{ \AA}^2$ .

#### 3.1.5.2 Estudos de molhabilidade da biomassa seca da *Salvinia herzogii* em hexano e água

A molhabilidade da *Salvinia herzogii* foi medida nas diferentes partes da planta segundo o método descrito por Siebold e colaboradores, 1997. Em colunas de vidro, com 40 cm de altura e 1 cm de diâmetro, foram colocadas cerca de 5 g de folhas e planta total ou 10 g de raízes para formar um leito com cerca de 8 cm de altura. A granulometria empregada foi inferior a 0,08 mm. O fundo da coluna era constituído de uma placa de vidro sinterizada com porosidade G-1 coberto por um disco de papel filtro para evitar obstrução dos poros. A coluna foi então golpeada 150 vezes para a compactação do leito e a seguir colocada em contato com o líquido a ser estudado contido em um copo de bequer. Considerou-se tempo zero o momento em que o líquido atingia dentro da coluna a mesma altura externa. Os líquidos

estudados foram hexano e água para caracterizar tanto a molhabilidade por um solvente hidrofóbico como pela própria água, conforme esquematizado na Figura 5.

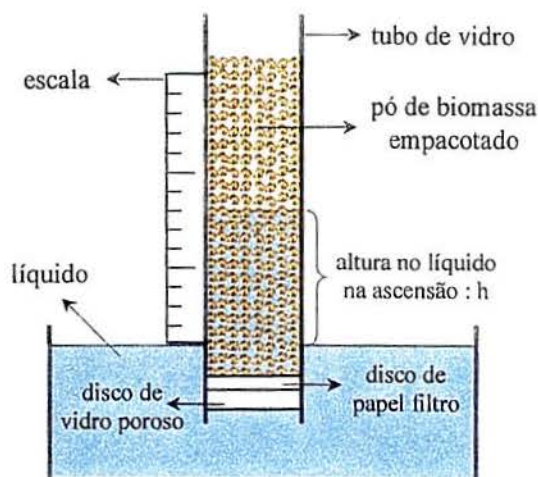


Figura 5. Esquema experimental da determinação da molhabilidade por ascensão capilar.

### 3.1.5.3. Hidrofobicidade

A hidrofobicidade da biomassa empregada, ou seja, sua afinidade por meios orgânicos foi medida pela tendência da mesma quando em meio aquoso se deslocar para um meio apolar via testes de partição (Kjelleberg, 1984) das frações granulométricas entre água e hexano. O método baseia-se na distribuição de um sólido em dois líquidos imiscíveis e foi descrito também por Shergold e Stratton-Crawley (1981). Assim, uma amostra de aproximadamente 1,0 g foi colocada em um bequer e adicionados 20ml de água, sob agitação com bastão de vidro. A seguir foi adicionado hexano, também sob agitação por três minutos, o sistema foi deixado em repouso por cinco minutos, tempo necessário para a separação das fases. A quantidade de material transferido à fase orgânica foi determinada pela filtração do mesmo, posterior secagem e pesagem. Os resultados são expressos em termos da proporção do material transferido à solução orgânica, determinando assim um grau de hidrofobicidade, que foi expresso em percentual em massa.



### 3.1.6 Caracterização Tecnológica

Em função dos sorventes para compostos orgânicos, principalmente óleos, serem empregados diretamente, no caso de derrames, em superfícies (sólidas ou líquidas), é importante avaliar as características de fluutuabilidade e de retenção de água.

#### 3.1.6.1 Fluutuabilidade

A fluutuabilidade foi examinada conforme descrito por Abraham, 1995 e Seabra e Ribeiro, 1991. Na primeira fase do teste 2 g de biomassa foram colocadas em uma célula contendo 80 mm de altura de coluna d'água, a célula foi coberta e deixada por 15 minutos. Depois deste intervalo de tempo verificou-se a ocorrência de alterações na biomassa e se a mesma permanecia na superfície. O teste foi realizado com água destilada e após com água salgada, para simular as condições em ambiente marinho.

Uma segunda parte do teste de fluutuabilidade diz respeito à observação do comportamento do sorvente em condições dinâmicas, ou seja, a verificação do comportamento do material sob agitação simulando o movimento de ondas em um meio líquido. A quantidade de 2g de biomassa foi colocada em um recipiente com capacidade para 4L (altura de 15 cm e diâmetro de 18 cm) preenchido pela metade com água. O recipiente foi colocado em um agitador a 10 ciclos/ min durante 15 minutos. Após este intervalo verificou-se o aspecto físico da amostra (se permanecia macroscopicamente inalterado) ou se ocorria afundamento, mesmo que parcial da biomassa. Estas observações foram repetidas com água com e sem adição de sal.

Para estabelecer graficamente o perfil de escoamento da água, por amostras de biomassa foi realizado o seguinte procedimento: cada amostra foi colocada sobre uma camada de água com 80 mm de altura em um recipiente de vidro (Figura 6). Após um período de 24 h as amostras foram retiradas com o auxílio de uma peneira, com malha de 1 mm, o conjunto (biomassa molhada-peneira) foi suspenso e pesado em intervalos regulares de tempo (30, 45 s, 1, 2, 5, 10 e 15 min). Concluídas as pesagens as amostras foram secas em estufa a 90°C por 3 horas e novamente pesadas.

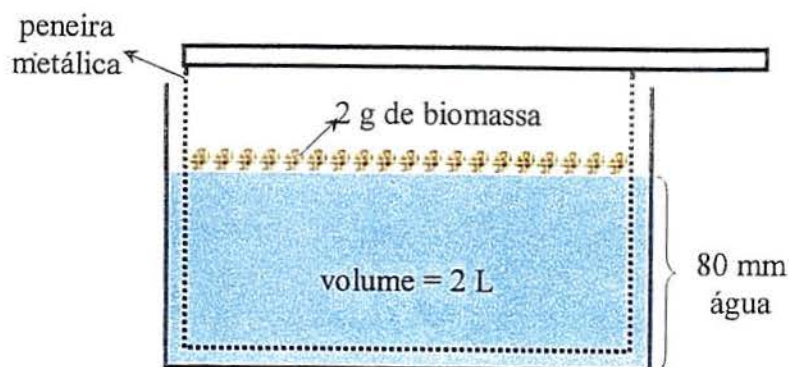


Figura 6. Metodologia experimental para a obtenção do perfil de escoamento de água após lançamento da biomassa sobre uma superfície aquosa.

### 3.1.6.2 Retenção de água pela biomassa seca da *Salvinia herzogii*

A capacidade total de retenção de água pelo sorvente de óleos, a biomassa seca da *Salvinia herzogii*, foi determinada pela diferença de massa do material quando molhado e totalmente seco, empregando técnica descrita por Simon (1991).

Amostras de biomassa foram pesadas, colocadas em recipientes contendo água destilada, misturadas e deixadas em contato por uma hora para uma melhor penetração do líquido no interior das amostras. Após o tempo determinado as amostras foram transferidas para um funil filtrante, sobre um frasco de Kitazato, a água foi aspirada por uma sucção contínua exatamente por 10 minutos. Após a observação de que toda a água havia desaparecido da superfície da amostra no funil a sucção foi interrompida e a amostra úmida pesada. Após a pesagem o material foi colocado em estufa a 105°C por 8 horas para a determinação da quantidade final de biomassa seca.

### 3.2 ÓLEOS, NATUREZA E CARACTERIZAÇÃO

Os óleos empregados para os testes de sorção foram os seguintes: óleo de Marlin, Nujol e Vaselina U.S.P.. O óleo de Marlin corresponde a um óleo cru, sem água estrutural (Petrobras, área de Marlin). Tanto o Nujol como a Vaselina são óleos minerais comerciais com características puramente alifáticas (descritas por seus espectros de Infravermelho) e cuja diferença de viscosidade se deve ao tamanho das cadeias de carbono dos hidrocarbonetos parafínicos que os constituem. Para alguns estudos de sorção em meio aquoso foi utilizado um óleo médio proveniente da plataforma de Namorado, fornecido pela Petrobras.

Para todos os óleos foi determinada a viscosidade cinemática empregando um viscosímetro de Hoesppler, todas determinações feitas em triplicata a 30°C. As massa específicas dos óleos foram determinadas pelo uso de picnômetros comuns. Os óleos alifáticos empregados de baixa e alta viscosidades, correspondem a Vaselina U.S.P. e ao Nujol, respectivamente.

A Tabela 1 apresenta os valores dos parâmetros físico-químicos determinados para os óleos empregados neste estudo.

As diferenças de massa específicas medidas são pequenas, os 3 óleos situam-se na faixa de flutuabilidade sobre a água, Vaselina com massa específica de 0,806 g/cm<sup>3</sup>, Nujol 0,844 g/cm<sup>3</sup> e óleo de Marlin 0,933 g/cm<sup>3</sup>. A 30°C, a viscosidade dos óleos citados é de 13 cP para a Vaselina, 67 cP para o Nujol e 237 cP para o óleo de Marlin, o distanciamento entre os valores cresce quase que exponencialmente.

O óleo de Namorado corresponde a um óleo médio com massa específica de 0,890 g/cm<sup>3</sup> e viscosidade de 42 cP. O parâmetro normalmente utilizado nas refinarias é o grau API, sendo 20 para o óleo de Marlin e 28 para o óleo de Namorado.

O valor da tensão superficial do óleo de Marlin é inferior ao valor medido com o óleo de Namorado. A tensão superficial está diretamente relacionada com a molhabilidade dos materiais por esses óleos, do mesmo modo que a viscosidade. Pela equação de Washburn (2.3.2.3) pode-se prever que, em um mesmo meio poroso, a maior molhabilidade se dará pelo

líquido cujo quociente tensão superficial/viscosidade for maior, para a mesma temperatura. Este quociente é de 0,82 para o óleo de Namorado e de 0,13 para o óleo de Marlin, ou seja, nas mesmas condições o óleo de Namorado apresenta uma molhabilidade cerca de 6 vezes maior que o óleo de Marlin.

Tabela 1. Características físico-químicas dos óleos empregados, valores determinados a 30°C. ND = não determinado.

Óleo	Viscosidade (cP)	Tensão Superficial (dina/cm)	Massa específica (g/cm <sup>3</sup> )	Grau API
Vaselina	13,0	30,9	0,806	ND
Nujol	67,0	33,0	0,844	ND
Marlin	237	30,7	0,933	20
Namorado	42,0	34,4	0,890	28

A elevada viscosidade do óleo de Marlin tem origem em sua composição química. A Tabela 2 apresenta as classes de compostos encontradas no referido óleo. A composição fornecida em termos do tipo de hidrocarboneto, resinas, asfaltenos e pré-asfaltenos foi determinada segundo critérios de solubilidade/partição, quando uma amostra do petróleo é cromatografada em coluna de sílica-gel modificada, conforme descrito por Lanças e Caramão, 1992, 1996.

Tabela 2. Composição do óleo de Marlin conforme a eluição das frações sob a ação de solventes específicos.

Solvente	Composição	Composição (% peso)
Hexano	Hidrocarbonetos saturados	28,5
Hexano-tolueno	Hidrocarbonetos aromáticos	24,5
Acetona-diclorometano-THF	Resinas	25,1
THF-acetona (10%)	Asfaltenos	5,0
Metanol	Pré-asfaltenos	16,9

Os constituintes do petróleo são separados, na técnica empregada, pelo uso de diferentes solventes. Cada eluente (um solvente puro ou uma mistura de solventes orgânicos) tem a capacidade de separar um tipo diferenciado de componente do petróleo. O hexano arrasta os hidrocarbonetos saturados. A mistura hexano-tolueno tem a capacidade de separar os hidrocarbonetos aromáticos. Misturas contendo solventes de maior polaridade como tetrahydrofurano (THF), acetona e metanol, separam compostos progressivamente mais complexos, como pode ser observado na Tabela 2. Estes compostos mais complexos representam estruturas com maior peso molecular, que contribuem para o aumento da viscosidade do óleo. As resinas são compostos com características macromoleculares. Os asfaltenos representam um conjunto de substâncias de composição complexa contendo hidrocarbonetos polinucleares condensados, compostos contendo heteroátomos. Os pré-asfaltenos tem composição semelhante, no entanto cadeias de carbono são maiores do que aquelas encontradas nos asfaltenos. A denominação das classes de compostos separadas tem relação exclusiva com a sua solubilidade/partição em relação à coluna e eluente empregados.

O resultado da análise demonstrou que no óleo de Marlin existe uma proporção bastante elevada de hidrocarbonetos saturados (parafínicos), estes juntamente com as resinas, asfaltenos e os pré-asfaltenos, que lhe confere uma elevada viscosidade.

### 3.3 ESTUDOS DE SORÇÃO DE ÓLEOS PELA BIOMASSA SECA DA *SALVINA HERZOGII* NA AUSÊNCIA DE ÁGUA

Nestes estudos foram consideradas condições em que o óleo não se encontra na mesma fase que a água. São abordados os casos em que há total ausência de água e também os casos em que o óleo, mesmo em contato com a água, está separado da mesma por uma interface nítida.

#### 3.3.1 Sorção de óleos em ausência de água

Para a determinação da capacidade de sorção de óleos pela biomassa, na ausência de água, foi empregado o procedimento descrito por Choi e Cloud, 1992.

Uma g da amostra de biomassa acondicionada em um cartucho de tela foi mergulhado em 100 ml de óleo em um bequer, colocado em um agitador orbital e agitado a aproximadamente 100 ciclos/min por 10 minutos. O sorvente foi então retirado, drenado por um minuto e pesado. Para descontar qualquer óleo retido pelo cartucho de tela foram realizadas provas em branco em que o material sorvente foi substituído por pérolas de vidro permitindo assim chegar ao valor correto de sorção de óleo por massa de sorvente.

Todas as determinações foram realizadas a temperatura ambiente procurando situar a mesma no intervalo de 19°C a 23°C. Os resultados apresentados representam valores médios obtidos de determinações em duplicata, nos casos em que o desvio observado era superior a 5% da média, o número de ensaios foi aumentado.

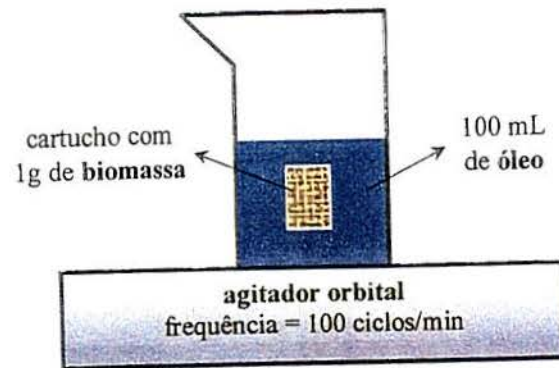


Figura 7. Esquema experimental da determinação da capacidade de sorção de óleos na ausência de água.

### 3.3.2 Sorção de óleos em filmes superficiais sobre águas

Nestes ensaios (Seabra e Ribeiro, 1991 e Abraham, 1995) uma camada de 5 mm de petróleo foi depositada sobre a superfície da água contida em uma cuba com capacidade para 4 L com uma altura de coluna de água de 80 mm. A biomassa foi deixada em contato com a camada superficial de óleo por 24 horas. Ao final deste período o sorvente foi retirado com o auxílio de uma peneira metálica (abertura de 1 mm). A perda de massa do conjunto biomassa com óleo e peneira, após 30 s de suspensão, foi determinado por pesagens em intervalos que variaram inicialmente de 30 s, espaçando até 15 min, durante 60 min. Isto permite a obtenção de um perfil de retenção de óleo. Caso ocorram alterações físicas significativas do material sorvente o experimento permite que seja observado.

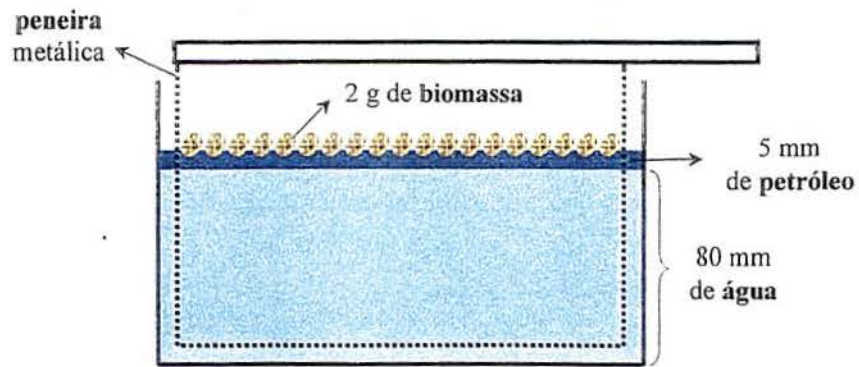


Figura 8. Esquema da determinação experimental da capacidade de sorção de óleos em filmes superficiais sobre águas.



### 3.4 SORÇÃO DE CONTAMINANTES EM FASE AQUOSA

#### 3.4.1 Estudos cinéticos de sorção em emulsão

Estudos cinéticos foram realizados em batelada num equipamento de teste de Jarros, a temperatura ambiente.

Foram preparadas emulsões aquosas de petróleo por agitação de quantidades diferentes do mesmo em água. A 1200 mL de água foram adicionados de 2 mL de petróleo sob a agitação por cinco minutos com um agitador Turrax, 13.000 r.p.m.. Após repouso de 60 minutos em uma unidade de separação de acrílico a emulsão era separada do óleo livre através de uma saída na base da unidade de separação de acrílico e a emulsão era agitada por mais 1 minuto com agitador magnético.

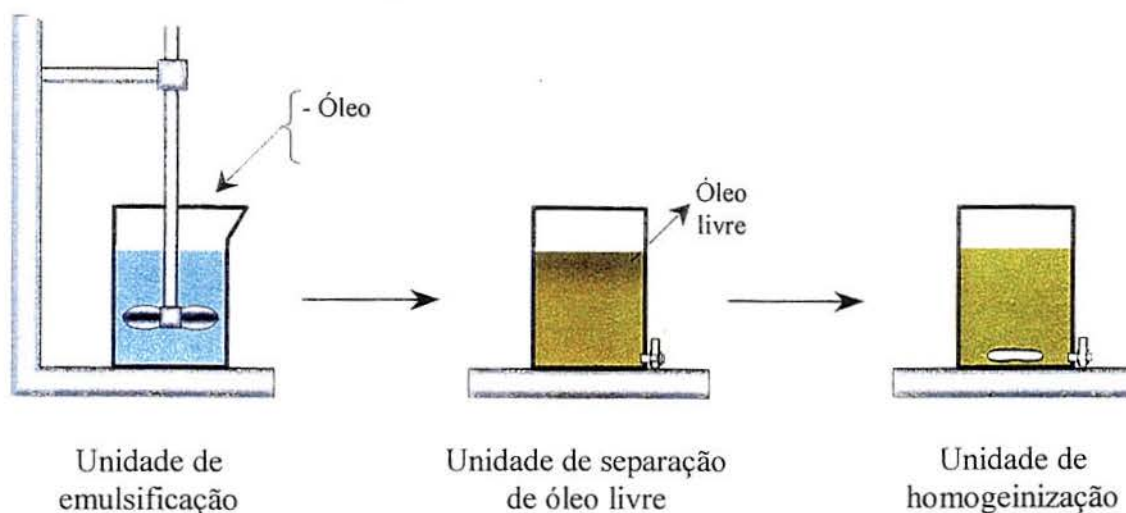


Figura 9. Metodologia de preparo das emulsões óleo-água, tempo de repouso para a separação do óleo livre de 60 minutos.

Amostras de 0,1g de *Salvinia herzogii* foram agitadas com 200 mL de emulsão a 60 rpm. 6 amostras iguais iniciavam o contato simultaneamente e, a cada 15 minutos um Jarro era interrompido, sendo utilizada uma peneira para separar a biomassa da emulsão resultante.

Após completar 1 hora as amostras foram coletadas aos 120 e 180 minutos. Os teores de óleo foram determinados com um analisador Horiba, que opera na faixa do Infravermelho, usando extrações com o solvente freon S316.

Os estudos foram realizados com dois tipos de petróleo: óleos de Marlin e de Namorado.

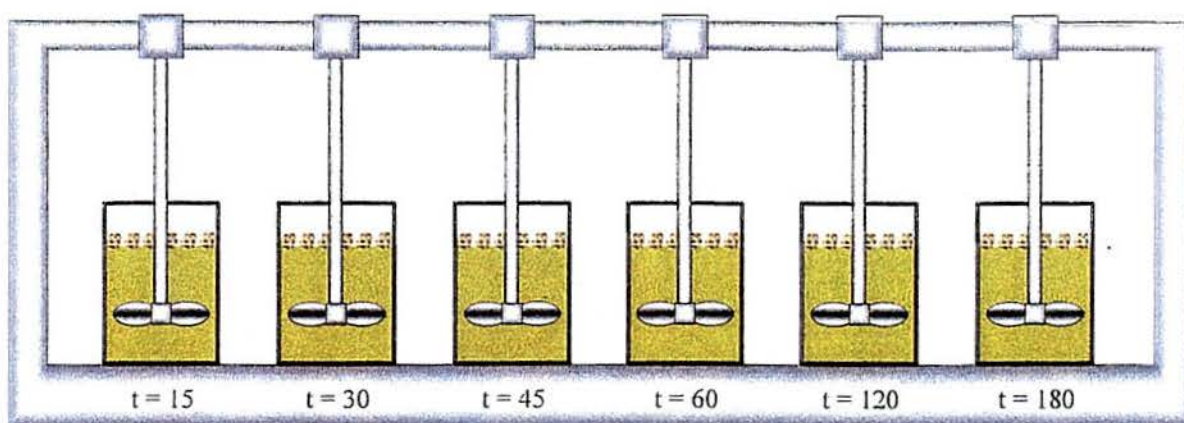


Figura 10. Esquema experimental para cinética de sorção, equipamento de teste de Jarros.

### 3.4.2 Cinética de sorção em emulsões salinas

Emulsões foram preparadas inicialmente por dissolução de 28 g de NaCl (p.a.) em água destilada levada a solução a 1396 g totais em um copo de 2000 mL. A esta solução salina foram adicionados 4,2 mL de óleo (medido em seringa de vidro) no centro do copo. O sistema foi agitado em um mixer marca Walita durante 5 minutos a 13.000 rpm. A emulsão resultante foi colocada em repouso em uma unidade de separação de óleo livre, de material acrílico com saída na parte inferior, com base quadrada de 8,8 cm de lado e 14 cm de altura (1,5 L de capacidade). Após o repouso de 60 minutos, foram retirados 1000 mL da emulsão e novamente agitados por 1 minuto com agitador magnético.

O teor de óleo original da emulsão de alimentação foi determinado após transferência para fase de diclorometano de uma alíquota da mesma, por Absorção Molecular em 400 nm. A mesma técnica serviu para determinar a concentração de óleo após a separação

da biomassa ao final do tempo de contato. Nestes estudos foram empregadas exclusivamente amostras de óleo de Marlin.

### 3.4.3 Isotermas de sorção em emulsões óleo-água

Isotermas de adsorção foram obtidas com a *Salvinia herzogii* empregando a seguinte metodologia: amostras com massas de 200 mg foram agitadas a 60 rpm com 200 mL de emulsão de concentrações crescentes durante 60 minutos em um equipamento de teste de Jarros. Após este intervalo de tempo a agitação de todos os sistemas foi interrompida e procedeu-se a separação da biomassa por separação em peneira metálica. As emulsões após tratamento e separação do sorvente foram extraídas com solvente apolar e a determinação do teor de óleo de cada amostra era realizada em um analisador Horiba.

Para o estudo da influência da temperatura foi utilizada a mesma sistemática, sendo empregada uma incubadora cuja temperatura foi fixada em um dos valores, 20, 30 ou 40°C. As amostras deste estudo foram agitadas a 60 rpm por 60 minutos e as análises feitas após transferência de fase em um Espectrofotômetro de Absorção Molecular CG-800 a 400 nm. Nestes estudos foram empregadas exclusivamente amostras de óleo de Marlin.

Paralelamente à obtenção das isotermas, amostras de emulsões sem sorvente foram preparadas e submetidas às mesmas condições das amostras que continham sorvente. As amostras sem sorvente (branco) foram preparadas com o objetivo de verificar que quantidade de óleo pode separar-se da emulsão por simples coalescência. Os estudo foi realizado em duplicata nas três temperaturas empregadas para o estudo das isotermas e foram empregadas concentrações iniciais de 200 mg de óleo por litro de emulsão.

### 3.4.4 Sorção de contaminantes empregando biofiltros

Foram efetuados testes de sorção-filtração nos estudos com emulsões, soluções de corante e tensoativo. Os estudos de sorção-filtração de emulsões salinas foram realizados com o objetivo de avaliar a capacidade da biomassa de *Salvinia herzogii*, na forma de filtro, em sorver óleo cru emulsificado em meio aquoso. Os resultados foram comparados com filtros similares preparados com a turfa Peat-Sorb.

O preparo dos filtros foi realizado numa forma para prensagem com 8 cm de diâmetro, contendo 7 g de biomassa seca moída e submetida à força de 5 toneladas nos Laboratórios do Departamento de Engenharia Civil- UFRGS. Através deste biofiltro, suportado em um funil de vidro, foram percolados volumes conhecidos de emulsões, cujas concentrações de óleo foram determinadas por Espectrofotometria.

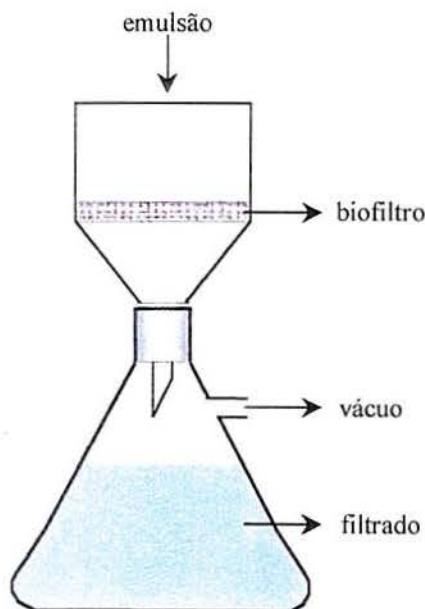


Figura 11. Esquema filtração de emulsões em batelada sobre biofiltro.

### 3.4.5 Emulsões óleo-água em meio salino

As emulsões foram preparadas conforme descrito anteriormente (3.4.3) e o método analítico empregado foi acima citado.

A emulsão foi filtrada sob vácuo de 25 mm de Hg através do leito da biomassa, suportado em um funil de vidro de base plana perfurada com capacidade para 100 mL. Uma vez passado todo o volume de emulsão preparado retirou-se uma alíquota do filtrado para a determinação de sua concentração. Os testes foram realizados em bateladas de 1000 mL e somente interrompidos após a saturação do filtro, indicada pelo aparecimento de óleo livre no filtrado. Este procedimento foi realizado tanto para a *Salvinia* como para a turfa. A turfa, no entanto, apresentou maior dificuldade de manuseio pois os seus filtros se rompiam em contato com as emulsões de modo que os leitos precisaram ser retidos entre dois discos metálicos perfurados durante o processo de filtração.

### **3.4.6 Sorção contínua de óleos emulsificados em leito de *Salvinia herzogii***

#### **3.4.6.1 Estudos em colunas de leito fixo**

Em uma coluna de PVC de 30 cm de altura e 15 cm de diâmetro foi empacotado um leito com 700 g de biomassa de *Salvinia herzogii* constituído pela planta seca inteira. Com a finalidade de evitar a compactação do leito foram colocados no interior da coluna 5 espaçadores de tela com abertura de malha de 0,18 mm. Uma primeira coluna foi posta em operação em turnos de 8 h até a sua saturação, com vazão de 2 L/min. A alimentação da mesma foi efetuada em fluxo ascendente com um gerador contínuo de emulsões sendo a concentração média de 170 mg de óleo por litro. O fluxo ascendente minimiza efeitos da gravidade como compactação do leito e a conseqüente formação de caminhos preferenciais. Amostras foram colhidas em intervalos regulares de tempo para a determinação dos teores de óleo, que foram determinados em um analisador Horiba, após extração para fase orgânica apolar. A coluna se manteve em operação até a sua saturação, que foi indicada pelo aparecimento das primeiras gotas de óleo livre no efluente tratado.

Outras experiências foram realizadas empregando turfa para fins de comparação com a biomassa seca da *Salvinia herzogii*. Foi montada a coluna com altura de leito de 30 cm e diâmetro de 15 cm, no entanto neste caso não foi possível operar vazões superiores a 0,5 L/min devido à compactação do leito. Considerando a vazão empregada para a turfa os novos ensaios com a biomassa seca da *Salvinia herzogii* empregaram os mesmos valores. As quatro

séries contínuas de experimentos, duas com turfa e duas com *Salvinia herzogii* mantiveram constantes as condições de operação das colunas cada uma em um turno de 8 horas.

Os resíduos das colunas após as 8 horas de uso foram secados em estufa. O poder calorífico dos resíduos contendo óleo foi determinado em um calorímetro Parr modelo 1271.

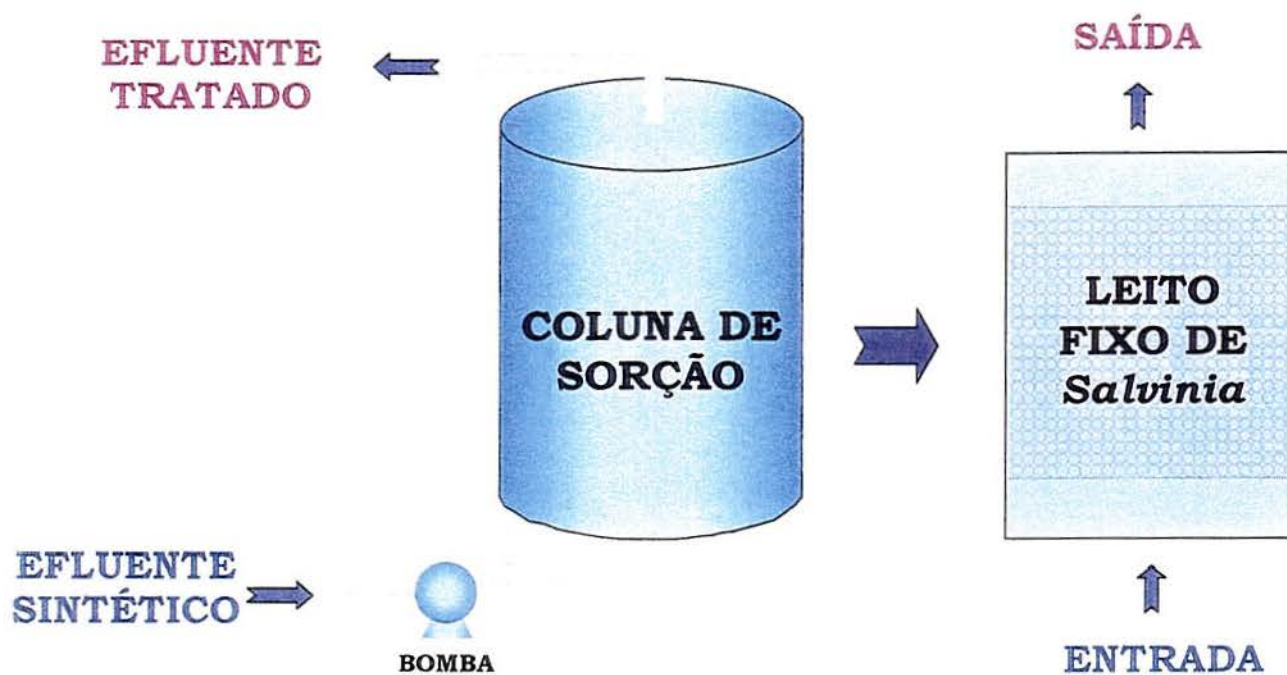


Figura 12. Esquema da coluna de sorção de fluxo ascendente empregada no tratamento contínuo de efluentes oleosos sintéticos. Características do leito: altura = 30 cm, diâmetro = 15 cm, quantidade de biomassa = 700 g, vazão = 2 L/ min, concentração de alimentação = 170 mg de óleo/L.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS SORVENTES

#### 4.1.1 Caracterização química e bioquímica

Os resultados da análise elementar do conteúdo C, H, N em amostras da biomassa da *Salvinia herzogii* e da turfa (Tabela 3) mostram que a turfa tem um maior conteúdo de carbono orgânico, nitrogênio e hidrogênio que o macrófito. Estes resultados estão de acordo com a presença de cinzas (matéria mineral), maior na biomassa seca de *Salvinia herzogii*, observada nos mesmos materiais (Tabela 5).

As turfas representam a primeira etapa do processo de carbonização dos carvões fósseis, e correspondem à decomposição anaeróbica de vegetais e principalmente de musgos (briófitas) do gênero *Sphagnum*, sob clima temperado e frio.

Do gênero *Sphagnum* são conhecidas cerca de 320 espécies. Todas elas crescem em charcos, pântanos, ou outros habitats úmidos e, normalmente, apenas em regiões com água sem dureza, onde existe pouco carbonato de cálcio. *Sphagnum* cresce em geral em águas ácidas, apresentando reduzida decomposição da parte basal e morta dos gametóforos. A massa compacta do tecido gametofídico morto, acumulada à medida que prossegue o crescimento em anos sucessivos, constitui, com outros restos de plantas, ou exclusivamente, a turfa. *Sphagnum* é considerado fundamental na modificação de paisagens com pequenos lagos. Quando se instala na margens de um lago de origem glacial, pode limitá-lo cada vez mais e acabar por cobrir toda a sua superfície. O que resulta na formação de uma turfeira oscilante. O tempo necessário para a conversão de um lago numa turfeira é relativamente curto. Em várias localidades dos Estados Unidos, cujos mapas de cerca de 100 anos passados mostravam lagos, hoje estão transformados em turfeira oscilantes onde não há água a descoberto (Smith, 1979).

As pteridófitas (*Salvinia herzogii*) e briófitas (musgos) apresentam comportamentos distintos. As pteridófitas são plantas criptógamas vasculares, a *Salvinia herzogii*, particularmente, é uma planta aquática cujos tecidos não tem mecanismo próprio de sustentação. Para a manutenção da forma para uma atividade fisiológica normal, a *Salvinia herzogii* depende de uma pressão de turgência. As briófitas, por sua vez, constituem um ramo de plantas não vasculares de pequeno porte que tem apenas um talo ou caulídios providos de filídios; no entanto jamais apresentam raízes.

Tabela 3. Resultado das análises C, H, N para o macrófito (planta total, raízes e folhas) e para a turfa (% peso).

Elemento	<i>Salvinia</i> Total	Raízes	Folhas	Turfa
Carbono	37,37	26,67	39,26	43,42
Hidrogênio	6,02	3,75	5,86	6,75
Nitrogênio	0,60	0,37	0,65	0,97

As folhas têm maior conteúdo orgânico, menor teor de cinzas e menor densidade que as raízes. As raízes são mais densas (Tabela 5) devido ao seu maior teor de matéria mineral. O menor conteúdo orgânico das raízes se deve provavelmente ao processo de modificação das folhas originais que submersas realizam a função de absorver nutrientes. Em contato com o meio líquido as raízes são permeáveis aos compostos solúveis e retém em seus tecidos algas e outros microorganismos que apresentam por vezes altos conteúdos em materiais insolúveis, como os silicatos, por exemplo.

Na Tabela 4 são apresentados os resultados (média de 3 determinações) das análises realizadas por fluorescência de Raios-X. Este tipo de análise expressa seus



resultados como um percentual dos elementos fluorescentes à radiação, em relação às raias  $K\alpha$  emitidas. Os elementos majoritários são alumínio, silício, ferro, cloro, potássio, cálcio, sódio e magnésio.

Verifica-se que as raízes da *S. herzogii*, são ricas em Al, Si e Fe, e as folhas têm um conteúdo menor desses elementos o que é concordante com as propriedades relativas ao teor de matéria mineral e à friabilidade observada no seu manuseio. Comparando a *Salvinia herzogii* total, observa-se que a grande diferença reside no teor de Si que é de 38% na turfa e de 19% na planta. Estes valores provavelmente se devem à própria natureza da turfa. A turfa é originária basicamente de briófitas, há uma convicção quase universal (Smith, 1979) de que as briófitas derivaram de algas do tipo clorofíceas, fato este confirmado pela presença em ambos das mesmas clorofilas e xantofilas. As algas por sua vez apresentam um elevado conteúdo em silicatos.

A Tabela 5 apresenta os resultados da caracterização bioquímica da *Salvinia herzogii* e suas partes e da turfa. A biomassa da *Salvinia herzogii* e a turfa não apresentam uma composição bioquímica muito diversa.

Em termos da composição bioquímica, a maior dissonância se deve à composição das raízes com uma participação de carboidratos totais mais elevada. A fonte primária de carboidratos em praticamente todas as células é a fotossíntese. A sacarose constitui a forma através da qual a maioria dos açúcares é transportada na plantas. Dos carboidratos totais, descontados os carboidratos em sacarose, tem-se o amido que é um polissacarídeo, constituindo uma forma de reserva de açúcares. A celulose, embora tenha a mesma formulação estrutural que o amido, apresenta uma disposição em seus monômeros que torna rígida a sua cadeia. Seu papel biológico, com isto, é extremamente diferente daquele do amido. A celulose constitui a principal fibra insolúvel da maioria dos vegetais, sendo que as plantas podem conter outros polissacarídeos como compostos pécnicos e lignina.

Tabela 4. *Salvinia herzogii*, análise elementar semi quantitativa por fluorescência de Raios-X, (% em peso).

Elemento	Raízes	Folhas	<i>Salvinia</i> total	Turfa
Na	4,6	10	8,5	0,86
Mg	6,8	6,7	7,2	8,1
Al	17	1,9	11	12
Si	30	6,7	19	38
P	0,58	0,71	0,46	1,1
S	0,99	1,2	1,3	2,7
Cl	5,1	29	19	0,5
K	6,8	31	15	4,1
Ca	7,1	9,9	6,8	24
Ti	0,96	-	-	-
Mn	1,4	0,15	0,99	0,28
Fe	18	2,0	11	8,2
Cu	0,27	0,27	-	0,38
Zn	0,17	0,16	0,065	-
Br	0,028	-	-	0,22
Sr	0,028	-	-	-

A *Salvinia herzogii* apresenta em sua constituição um teor de lipídios (0,92%) inferior ao encontrado para a turfa (1,24%), sendo que a contribuição dos lipídios na composição da *Salvinia herzogii* deve-se basicamente às folhas (1,10%). A composição

lipídica não se deve unicamente às gorduras propriamente ditas, mas também às ceras, que são biossintetizadas pelas plantas vasculares (Raven, Evert e Curtis, 1978).

As células sintetizam os lipídios a partir dos açúcares. A gordura é formada por três unidades de ácidos graxos ligados a uma molécula de glicerol e as ceras são formadas pela combinação de moléculas de álcoois e ácidos graxos de cadeia longa.

Tabela 5. Caracterização bioquímica da *Salvinia herzogii* e da turfa Peat Sorb. Resultados em % em peso. São apresentados, para efeitos de comparação, também os conteúdos de fibras insolúveis, umidade e cinzas.

	Raízes	Folhas	<i>Salvinia</i> Total	Turfa
Lipídios	0,16	1,10	0,92	1,24
Proteínas	3,92	5,24	4,55	5,68
Carboidratos totais	20,68	17,74	16,54	15,24
Carboidratos, sacarose	5,25	5,88	5,88	4,12
Fibras insolúveis	43	50	48	36
Umidade	9,3	10,8	10,5	11,8
Cinza, base seca	22,4	14,6	19,9	9,8

As proteínas, cuja contribuição à composição das folhas da *Salvinia herzogii* é próxima da encontrada na turfa, desempenham um importante papel metabólico nos sistemas vivos. Os lipídios e as proteínas são os responsáveis pela estrutura das membranas celulares.

#### 4.1.2 Caracterização física e físico-química

A Tabela 6 apresenta resultados da caracterização física e físico-química da amostra de biomassa seca de *Salvinia herzogii* empregada no presente estudo. Pela distribuição granulométrica verifica-se que a fração maior que  $D_{50}$  apresenta-se acima de 1mm e corresponde às frações com maior hidrofobicidade (5 a 7), menos friável e que contém uma maior proporção de folhas.

Tabela 6. Caracterização física e físico-química das frações granulométricas da biomassa seca da *Salvinia herzogii*.

Fração	Granulometria (mm)	Distribuição (% peso)	Umidade (% peso)	Cinzas, base seca (% peso)	Hidrofobi- cidade (% peso)	Densidade aparente (g/cm <sup>3</sup> )
1	-0,125	11	8,5	26,5	58	1,75
2	-0,25 + 0,125	9	8,5	26,0	46	1,70
3	-0,50 + 0,25	16	9,2	25,5	30	1,73
4	-1,00 + 0,50	13	11,1	23,9	57	1,66
5	-2,00 + 1,00	14	9,8	18,0	84	1,51
6	-4,00 + 2,00	29	10,2	13,0	99	1,47
7	+4,00	7	12,4	12,8	100	1,29
Total	--	-	7,6	18,2	93	1,62

A Figura 13 apresenta a distribuição ponderal das frações granulométricas e a Figura 14 relaciona as densidades com a granulometria.

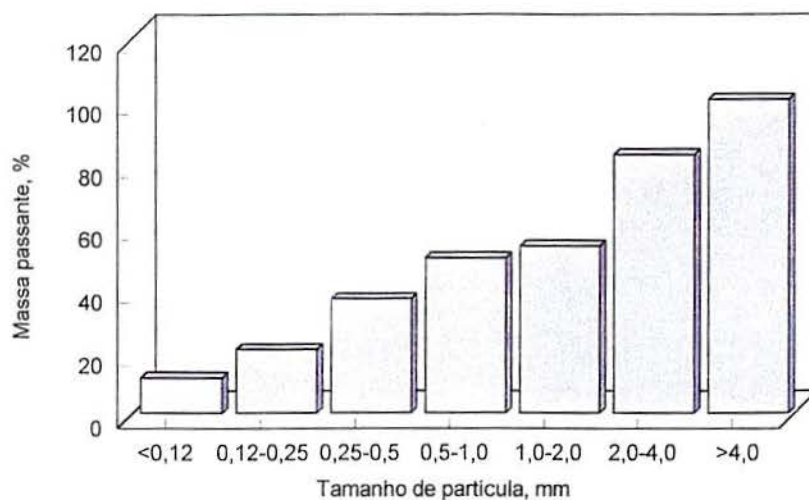


Figura 13. Distribuição ponderal granulométrica (% peso) da biomassa seca de *Salvinia herzogii* (vide Tabela 5)

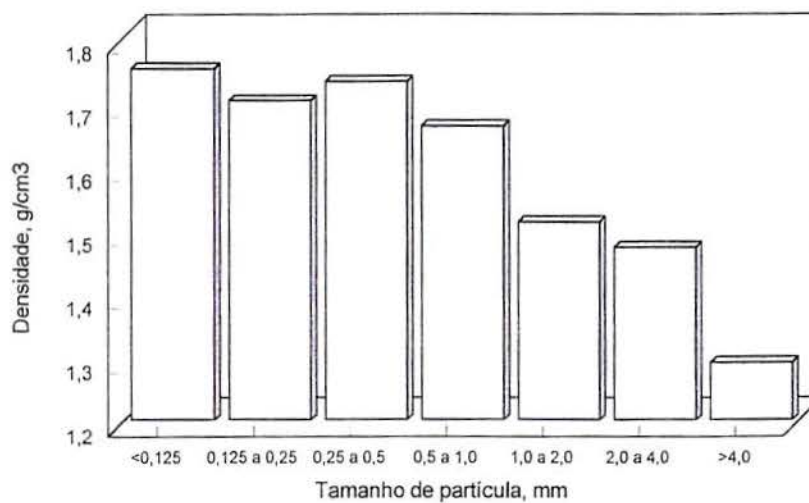


Figura 14. Distribuição das densidades aparentes (g/cm<sup>3</sup>) das frações granulométricas da biomassa.

A Figura 15 (montada com os dados da Tabela 6) relaciona os teores de cinzas e o grau de hidrofobicidade da biomassa com os intervalos granulométricos das frações, 1 (-0,125mm) a 7 (+4,00mm), da biomassa de *Salvinia herzogii*. A hidrofobicidade da biomassa varia inversamente com o teor de cinzas nos diversos intervalos granulométricos. A hidrofobicidade é maior nas frações menos densas e com menor teor de cinzas (folhas). Nas folhas percebe-se a presença de tricomas que contribuem para a hidrofobicidade. Segundo Neinhuis e Barthlott, 1997, outras espécies do gênero *Salvinia*, *S. auriculata* e *S. minima* apresentam ceras hidrorrepelentes nos tricomas (pêlos), além de cavidades que aprisionam bolsas de ar que também promovem a hidrofobicidade. No presente trabalho não foi observada a presença das ceras nos tricomas.

Conforme foi sugerido por Attard e colaboradores, 1994, forças atrativas de muito longo alcance podem ser medidas entre superfícies hidrofóbicas por Microscopia de Força Atômica (MFA). Estes autores estudaram aumento da formação de bolhas submicroscópicas entre tais superfícies. Inclusões de vapor ou cavidades produzem forças capilares, as quais poderiam ser avaliadas como medidas de forças hidrofóbicas. A estabilidade dessas cavidades submicroscópicas tem sido questionada e constitui tema de debate (Adamson e Gast, 1997).

Apesar de representarem a porção menos hidrofóbica no que se refere à planta total, nos testes de partição verificou-se que as raízes migram da fase água para a fase de hexano, portanto são hidrofóbicas. As raízes da *S. herzogii* apresentam biofilmes que devem ser responsáveis pelas suas características hidrofóbicas (os biofilmes apresentam sítios hidrofóbicos e hidrofílicos, 4.1.4). As raízes constituem as porções mais densas e menos hidrofóbicas. Estas características são concordantes com as análises química e bioquímica. Uma vez que as raízes exibem o menor conteúdo em C, H e N há uma correspondência no menor conteúdo em lipídios e proteínas. O teor de cinzas das raízes é elevado em relação à planta como um todo, devido a uma contribuição importante de Si, Al e Fe.

A caracterização granulométrica e físico-química da turfa Peat Sorb, é apresentada na Figura 16 e na Tabela 7.

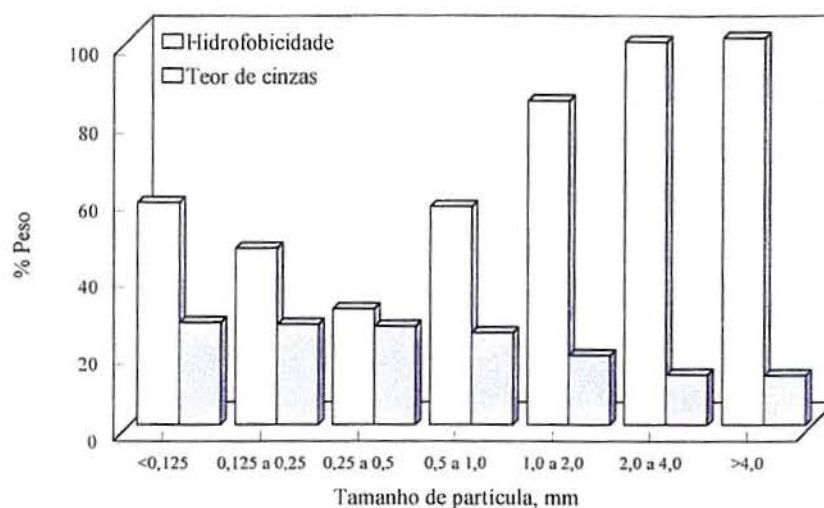


Figura 15. Distribuição do teor de cinzas (% peso) e do grau de hidrofobicidade (% peso) da *Salvinia herzogii* em função da granulometria.

Tabela 7. Caracterização físico-química da turfa.

Umidade (% peso)	Cinzas b.s. (% peso)	Densidade aparente (g/cm <sup>3</sup> )	Hidrofobicidade (% peso)	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)
11,9	9,8	1,38	100	270

Os testes de hidrofobicidade mostraram que a turfa permaneceu na interface hexano-água, o que revela uma afinidade por ambas as fases. Como este sorvente apresenta um elevado efeito capilar, sua distribuição nas fases depende da situação inicial, se disperso em água ou no óleo. A transferência para a fase orgânica neste caso não ocorreu nas mesmas condições observadas com a biomassa do macrófito, impossibilitando a determinação gravimétrica. Dois aspectos no entanto levaram à consideração de que a turfa possui propriedades hidrofóbicas, a análise bioquímica, na qual a turfa apresenta teor de

lipídios superior à *S. herzogii* (4.1.1) e a molhabilidade (4.1.5) em hexano maior do que em água. Testes de partição realizados com outro líquido apolar (Nujol) comprovaram a hidrofobicidade da turfa. Sua partição nesta mistura de hidrocarbonetos alifáticos, mais viscosa e de maior tensão superficial que o hexano, apresentou total transferência da turfa para a fase hidrofóbica.

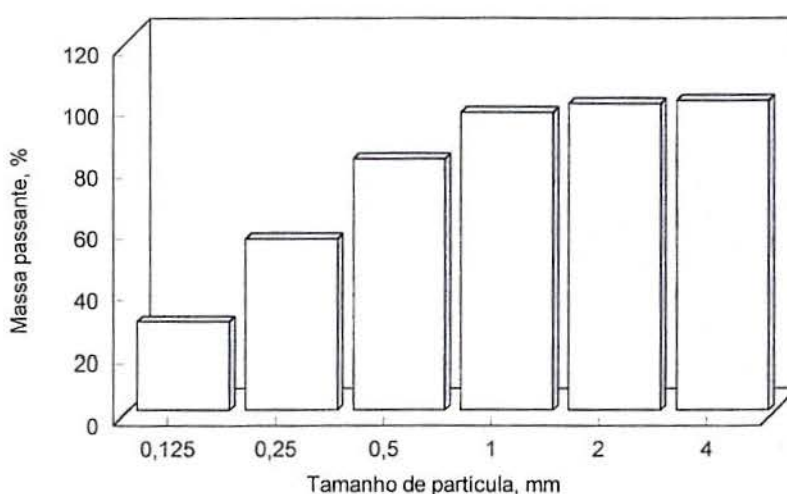


Figura 16. Distribuição ponderal granulométrica (% peso) da turfa (Peat sorb)

As determinações de área superficial realizadas a partir do método de adsorção de azul de metileno são apresentados na Tabela 7. Foram feitos estudos tanto para a *Salvinia herzogii* como para a turfa.



Tabela 8. Áreas superficiais específicas da biomassa de *Salvinia herzogii*.

Sorvente	Área Superficial Específica (m <sup>2</sup> /g)
<i>Salvinia herzogii</i> Total	274
<i>Salvinia herzogii</i> > 1 mm	219
<i>Salvinia herzogii</i> < 1 mm	336

Observou-se que a *Salvinia herzogii* e a turfa apresentam valores de área superficial muito próximos, 274 m<sup>2</sup>/g para a *Salvinia* e 270 m<sup>2</sup>/g para a turfa (Tabela 7). A fração mais rica nas raízes (< 1 mm) é dotada da maior área, 336 m<sup>2</sup>/g. As raízes são mais porosas, apresentam maiores irregularidades topológicas, características da sua função na planta, o que confere maior valor de área superficial. Por sua vez, as folhas apresentam nervuras epidérmicas, e entre estas, estômatos, não tão numerosos a ponto de aumentar significativamente a porosidade. A fração mais rica em folhas (>1 mm) tem a menor área superficial, 219 m<sup>2</sup>/g.

### 4.1.3 Caracterização microscópica

As figuras de número 17 a 26 apresentam fotomicrografias de amostras da *Salvinia herzogii* obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As figuras 27 a 29 são fotografias de imagens obtidas por microscopia ótica.

A Figura 17 apresenta em detalhe a porção superior da folha, na região entre os tricomas (pêlos). Observa-se na fotomicrografia uma amostra parcialmente preservada pela desidratação ao CO<sub>2</sub> no ponto crítico. A folha apresenta uma rugosidade que aumenta na secagem por calor. São perceptíveis os contornos das células da epiderme superior e orifícios, que são ampliados na Figura 18, nesta é visualizado centralmente um estômato. Estômatos são pequenos orifícios na epiderme foliar, estes se abrem, internamente, num sistema de canais aeríferos, que permitem as trocas gasosas necessárias à vida das plantas.

As Figuras 19 e 20 apresentam detalhes da raiz da *Salvinia herzogii*, obtidas por MEV. Na Figura 19 pode-se verificar a presença de um biofilme que envolve um corte de raiz de biomassa seca. Na imagem que se segue, nota-se uma raiz submetida a processo extrativo com solventes, descrito em 4.1.4. Na Figura 20, que apresenta a face externa de uma raiz extraída, persiste um resíduo do biofilme.

Na Figura 21 a base de tricomas é visualizada ao exame e verifica-se que os mesmos são policelulares. A presença de ceras não pode ser confirmada devido ao pequeno aumento. Na figura 22 são destacadas as extremidades dos tricomas.

A figura 23 apresenta pêlos geminados na epiderme inferior da folha, que corresponde à descrição anatômica apresentada por dela Sota (1962). No detalhe ampliado que se segue (Figura 24), no canto direito superior são visíveis cristais de cera, que também representam material hidrofóbico contido nos vegetais.

Uma porção de raiz desidratada em CO<sub>2</sub> no ponto crítico pode ser examinada na Figura 25. A raiz está aparentemente coberta por um biofilme, sendo provavelmente a substância polimérica extracelular. A Figura 26 amplia detalhe desta mesma fotografia e verifica-se a presença de um microorganismo, provavelmente do tipo alga, aderido ao biofilme.

A microscopia ótica com aumentos de 120x e 60x, da face superior de folhas da *Salvinia herzogii*, foi empregada para a obtenção das Figuras 27 a 29. Em todas estas Figuras são perceptíveis detalhes da planta seca em estufa, portanto o aspecto usual da biomassa seca. Na Figura 27 os tricomas estão destacados, enquanto que na figura 28 a base da folha em sua face superior é apresentada. São visíveis os cloroplastos (segmentos arredondados claros) e os limites das células com as membranas mais escuras.

Duas imagens da biomassa seca da *Salvinia herzogii*, apresentando a raiz em aumentos diferentes estão nas Figuras 29 A e B. Na Figura 29 A, com aumento de 40x aparece a raiz com sua superfície irregular, cujos detalhes são ampliados na Figura 29 B. Nesta Figura verifica-se que as raízes têm, microscopicamente, um aspecto de rede, algo relacionado à estrutura da folha original, que submersa se transforma em "raiz".

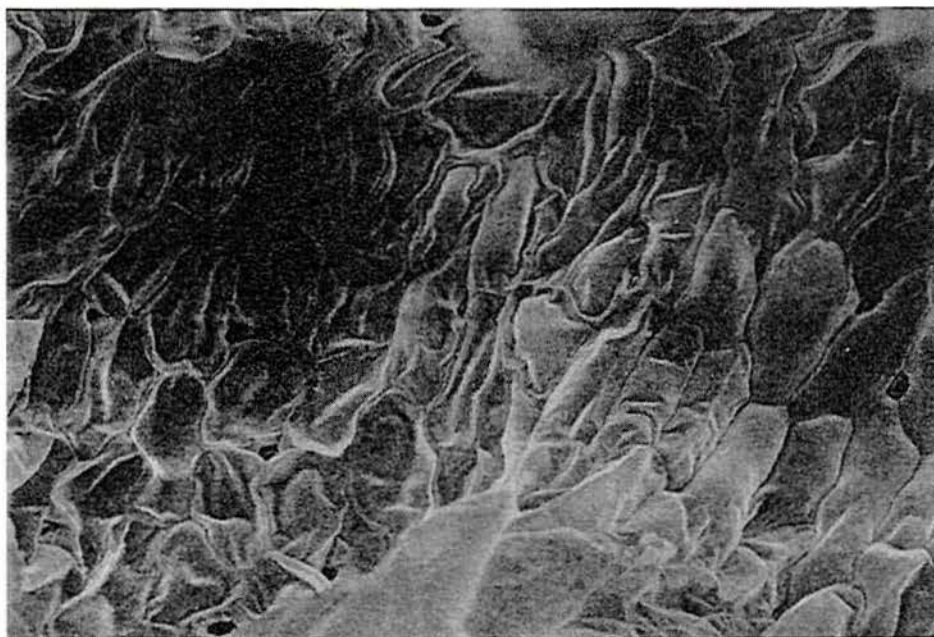


Figura 17. Fotomicrografia obtida por MEV, vista da porção superior da folha da *Salvinia herzogii*, aumentos = 366x.

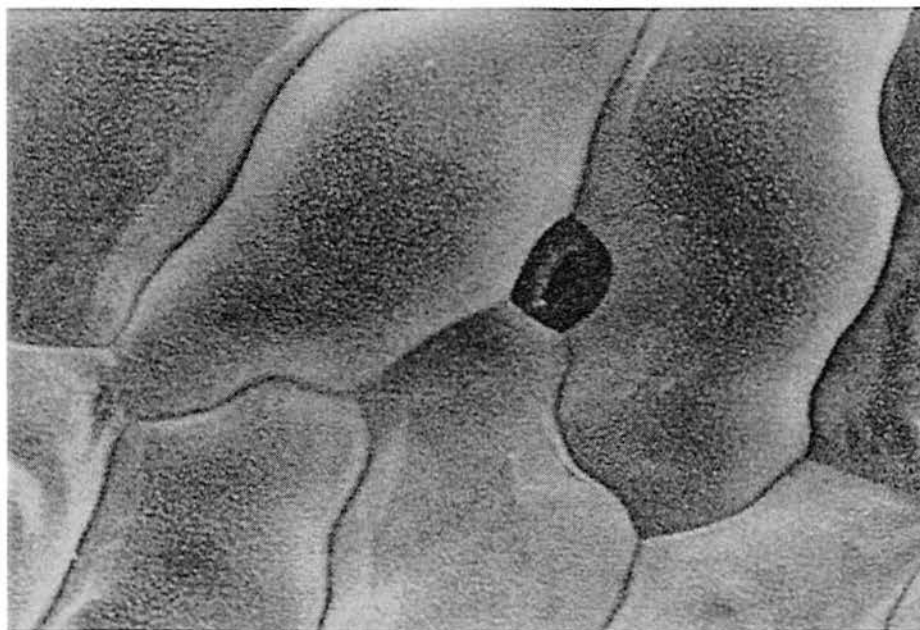


Figura 18. Fotomicrografia obtida por MEV, ampliação de detalhe da Figura 17, apresentando um estômato. Aumentos = 1226x.

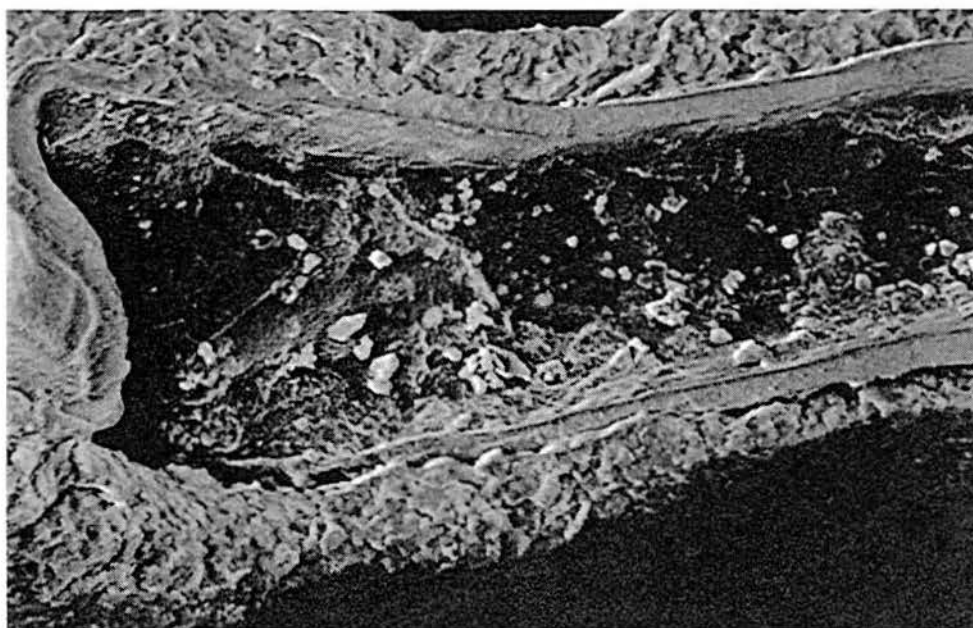


Figura 19. Fotomicrografia por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de detalhe do biofilme na raiz da *Salvinia herzogii*. Aumentos = 1198x.



Figura 20. Fotomicrografia por MEV apresentando detalhe da raiz da planta após extrações com solventes para a remoção do biofilme. Aumentos = 2397x.



Figura 21. Fotomicrografia, MEV, base dos tricomas. Aumentos = 612x.



Figura 22. Fotomicrografia, MEV, extremidade superior dos tricomas. Aumentos = 161x.

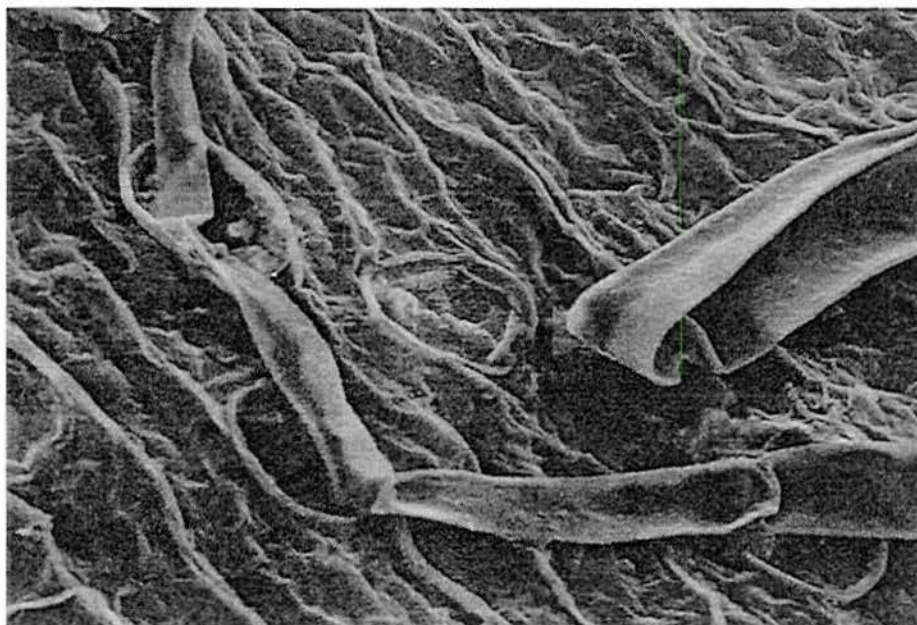


Figura 23. Face inferior da folha, fotomicrografia obtida por MEV, aumentos = 264x.



Figura 24. Face inferior da folha, fotomicrografia obtida por MEV, cristais de cera visíveis à direita, aumentos = 2065x.



Figura 25. Fotomicrografia, MEV, detalhe da raiz desidratada ao dióxido de carbono no ponto crítico, aumentos = 2065x.



Figura 26. Fotomicrografia, MEV, detalhe da Figura 25 mostrando a presença de microorganismo aderido ao biofilme, aumentos = 8358x.



Figura 27. Fotografia da porção superior dos tricomas obtida por Microscopia Óptica, aumentos = 60x.

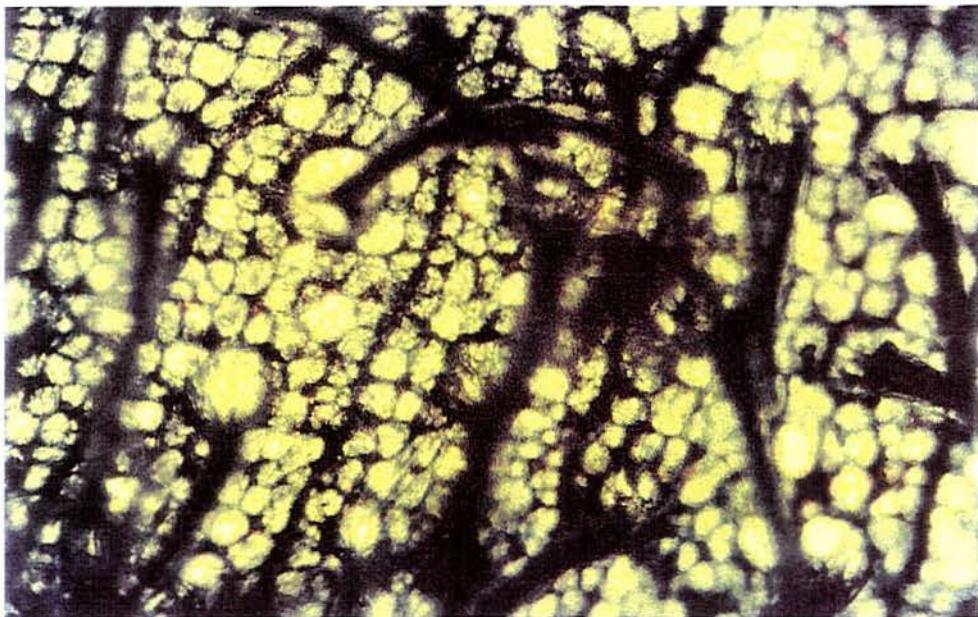
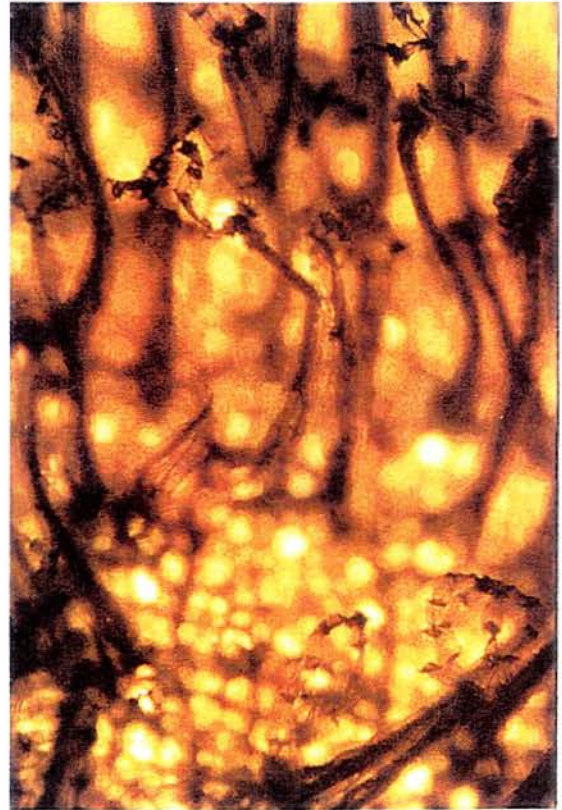


Figura 28. Fotografia da face superior da folha obtida por Microscopia Óptica, aumentos = 120x.



A)



B)

Figura 29. Fotografias de imagens obtidas por microscopia óptica da raiz da *Salvinia herzogii*. A) Aumento de 40x. B) Aumento de 100x.

#### 4.1.4 Biofilmes na *Salvinia herzogii*

Como qualquer macrófito aquático a *Salvinia herzogii* permite o crescimento de biofilme nas suas zonas de contato com a água. Biofilmes são sistemas relativamente complexos e as funções de seus componentes estruturais são independentes. O biofilme é um componente dinâmico da matéria orgânica, aonde quer que se apresente, nas plantas, nos solos, nos sedimentos etc, pois contém organismos vivos que podem responder a mudanças ambientais com a formação de substâncias poliméricas extracelulares (EPS) e outros metabólitos.

Os biofilmes são muito diversos e uma das suas maiores características é a heterogeneidade. Eles se constituem de vários microorganismos, desenvolvidos sobre várias superfícies e sob várias condições. Eles são onipresentes na maioria dos sistemas aquosos naturais ou técnicos. Nestes casos a maioria das superfícies estão no mínimo parcialmente cobertas por biofilmes. Considerando sistemas em contato com a água, substâncias nela dissolvidas serão sorvidas preliminarmente sobre biofilmes até que possam alcançar a superfície original (Flemming, 1995). As propriedades de sorção desta camada são então de importância para os mecanismos e a cinética de sorção. Processos de transporte e transferência interfacial desempenham um papel crítico nos sistemas constituídos por biofilmes e geralmente controlam a velocidade dos processos que envolvem os biofilmes.

Na composição dos biofilmes é possível identificar, pelo menos 5 regiões distintas:

- 1) EPS (incluindo cápsulas), contendo grupos aniônicos em ácidos urônicos, proteínas ( $\text{COO}^-$ ,  $\text{HPO}_4^-$ ); grupos catiônicos em aminoaçúcares e proteínas ( $-\text{NH}^+$ ); grupos apolares de proteínas (aminoácidos aromáticos); grupos com alto potencial de ligações hidrogênicas (polissacarídeos);
- 2) Membranas exteriores e lipopolissacarídeos de células gram-negativas com membrana lipídica e ácidos lipoteicos em células gram-positivas;
- 3) Paredes celulares constituídas de N-acetilglucosamina e ácido N-acetilmurâmico, com sítios catiônicos e aniônicos;
- 4) Membrana citoplasmática com região lipofílica;

### 5) Citoplasma.

Substâncias poliméricas extracelulares consistem de polissacarídeos, proteínas e lipídios. Em células gram-negativas como nas gram-positivas, as EPS são compostas de lipopolissacarídeos ou ácidos lipoteicos, polissacarídeos e proteínas que não estão ancoradas na parede celular. Muitos microorganismos produzem EPS e uma considerável parte da contribuição proteínica do EPS provém de enzimas extra celulares. A composição da EPS não é constante, mas influenciada pelas condições de crescimento e estresse ambiental.

Quando submetidos a esforços diferentes os microorganismos provocam o crescimento de EPS específicos relativos ao tipo de estresse a que foram submetidos e a composição pode variar durante seu ciclo de vida. As moléculas de EPS promovem as forças responsáveis pela coesão do biofilme e adesão ao substrato. Isto é realizado por interações fracas do tipo forças de van der Waals, interações eletrostáticas e ligações hidrogênicas. Os biofilmes são altamente hidratados, sendo usuais relações de peso 2% de EPS - 90% água. Esta afinidade com a água dá uma consistência viscosa à biomassa e serve como proteção contra ressecamento.

Moléculas orgânicas apolares são sequestradas dos cursos d'água por biofilmes que as utilizam como substrato. Alguns EPS exibem atividade superficial em particular durante o crescimento sobre nutrientes hidrofóbicos como óleos, graxas e gorduras. Por sua vez a atividade superficial mudará as propriedades de sorção e de transporte de um biofilme relativamente a traços de substâncias hidrofóbicas dissolvidas. A sorção de substâncias apolares pelo EPS é muito pouco explorada e no entanto deve desempenhar um papel importante não somente no aprisionamento destas substâncias em biofilmes mas também nos processos de adesão de microorganismos a superfícies hidrofóbicas que pode ser comparada à sorção.

A natureza dos componentes do EPS responsáveis pelas forças de adesão das células ainda não foi revelada. No entanto é muito provável que as regiões apolares de proteínas promovam sítios adequados para ligar moléculas apolares. É também provável que moléculas grandes sejam aprisionadas na rede da matriz de EPS, ligadas por interações físico-químicas fracas, que são multiplicadas pelo número de grupos que interagem. Este mecanismo permitirá degradar os polímeros e resulta em pequenos oligômeros ou monômeros que podem ser absorvidos e metabolizados pela célula.

Membranas lipídicas são provavelmente os sítios de acumulação de substâncias lipofílicas. Praticamente não existem referências na quais a acumulação de moléculas apolares em membranas lipídicas tenha sido investigada (Flemming, 1995). Considerando que 10% da massa seca da média das células microbianas consiste de lipídeos e que 20% de um biofilme consiste de bactérias, 2% de toda a massa seca dos biofilmes corresponde a um material potencialmente hidrofóbico.

As paredes de células apresentam grupos carboxílicos e fosforilas que interagem passivamente com cátions e representam sítios disponíveis para interação com íons metálicos. Os mecanismos reconhecidos na ligação dos metais às paredes das células são reações de troca iônica, precipitação e complexação. Chafetz e Buczycki (1992) citados por Flemming (1995) verificaram que cianobactérias mortas promovem a precipitação de cálcio muito mais rapidamente do que as mesmas bactérias vivas. Foi observado que pesticidas clorados sorvem 40% menos em materiais sedimentares quando em condições estéreis do que em meio não estéril (Klass e Flemming, 1995).

O interior das bactérias de biofilmes representa sítio potencial para a ligação e acumulação de metais dissolvidos e constitui uma das possíveis explicações para a remoção de cátions de uma fase líquida.

Biofilmes representam sistemas dinâmicos com vários componentes que são sintetizados, ligados, modificados e que podem contribuir para a mobilização de substâncias sorvidas. Muitas questões continuam abertas no entendimento dos mecanismos de sorção, sítios e capacidade dos biofilmes. Usualmente a biomassa é considerada como uma “caixa preta”, sítios particulares dos biofilmes são avaliados isoladamente em poucos casos. (Characklis, 1984, White, 1984, Wilderer e Characklis, 1989, Rittmann, 1989).

#### 4.1.4.1 Aspectos da remoção do biofilme da biomassa da *Salvinia herzogii*

Amostras da planta, desidratada por dióxido de carbono no ponto crítico, e da biomassa seca foram observadas ao MEV (Figuras 19, 20, 25, 26 e 30) onde se pode observar o biofilme com a presença de diatomáceas e outros elementos característicos de microfloras aquáticas. Na Figura 31 observa-se o produto de extração após precipitação e secagem, este

material apresenta uma organização tissular, denominado no presente trabalho como biofilme extraído, uma vez que observações da biomassa após o processo extrativo apresentavam-se desprovidas do recobrimento inicialmente observado. Provavelmente algumas ceras dos pêlos possam estar incluídas no mesmo material, havendo co-precipitado após extração, uma vez que também constituem material polimérico. No entanto estas devido à região de ocorrência (pêlos) apresentam-se em proporções muito baixas.

Para retirar o biofilme da superfície da planta foram feitas extrações em Soxhlet com uma série de solventes, em ordem de polaridade crescente. O primeiro solvente empregado foi o hexano que apresentou a extração e conseqüente precipitação do produto com características poliméricas. Outros solventes a seguir empregados como tetracloreto de carbono, acetato de n-butila, clorofórmio, metanol, etanol e acetona não apresentaram rendimento apreciável em solutos extraídos. Deve-se observar também que o processo extrativo empregado tem a capacidade de extrair não só o biofilme das partes da planta, aonde o contato direto com a água permite o seu crescimento, mas também de prováveis ceras que possam se desenvolver nos tricomas (Neinhuis e Barthlott, 1997). As ceras, conforme já mencionado, se apresentam em menor proporção neste tipo de planta (aquática), uma vez que segundo estes mesmos autores, no gênero *Salvinia* ocorrem nos pêlos.

A figura 32 apresenta os resultados dos ensaios de sorção de óleos na ausência de água empregando a biomassa seca e extraída de seu biofilme. Verifica-se para os óleos mais viscosos que a biomassa extraída, ou seja hidrofílica, tem menor capacidade de sorção que a biomassa hidrofóbica, que contém o biofilme.

Os óleos Nujol e Marlin apresentam valores relativamente elevados de viscosidade, e em função desta característica, penetram nos capilares da biomassa seca da planta com mais lentidão do que a Vaselina que é extremamente fluida.

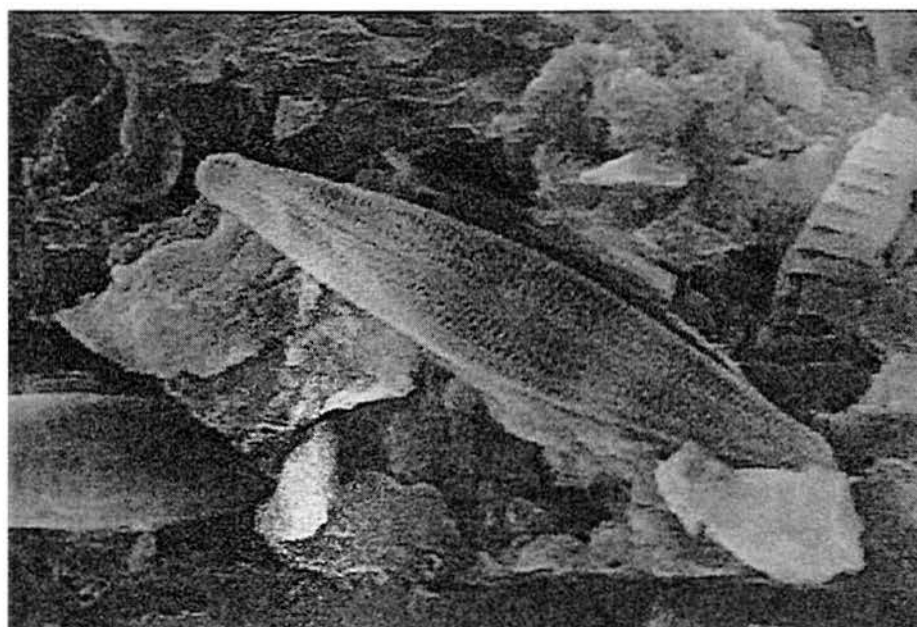


Figura 30. Fotomicrografia por MEV de detalhe de biofilme contendo diatomáceas, aumentos = 8359x.

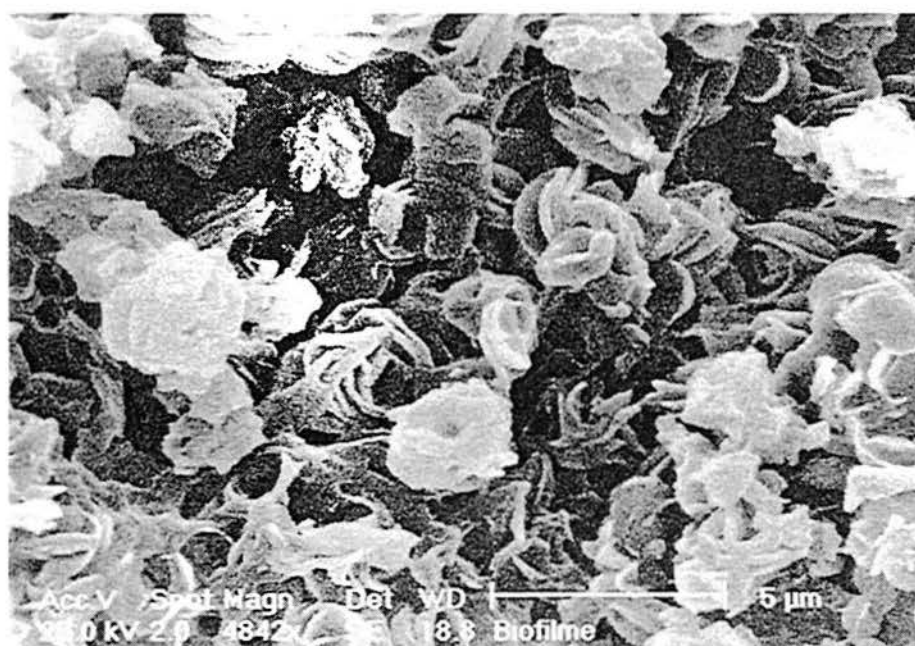


Figura 31. Fotomicrografia por MEV do produto de extração por solventes após secagem, aumentos = 4842x.

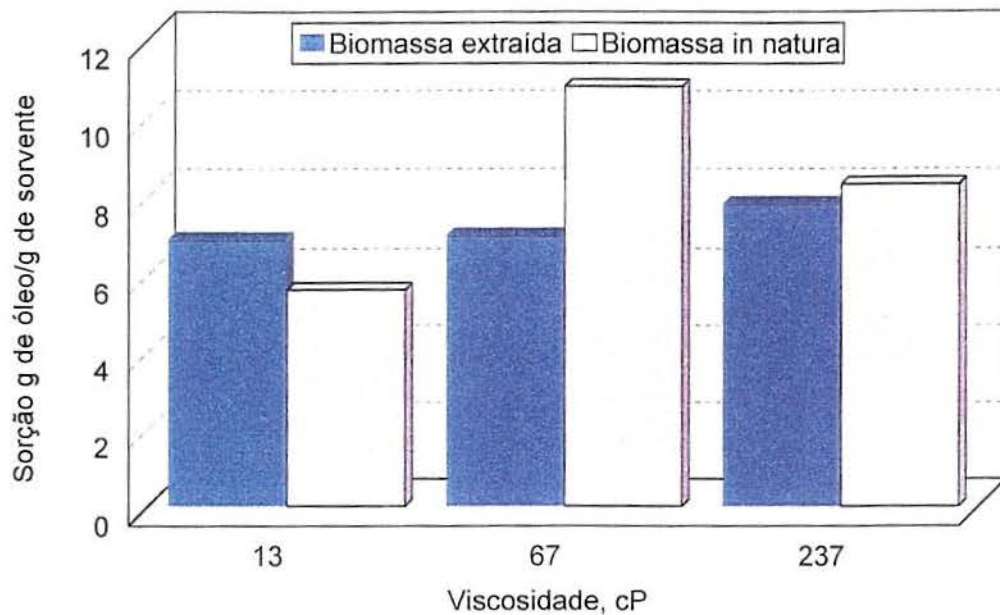


Figura 32. Capacidade de sorção de óleos de diferentes viscosidades pela biomassa *in natura* e extraída.

Johnson e colaboradores, 1973, observaram que o algodão bruto, que tem elevada capacidade de sorção de óleo, ao ser algodão lavado, ficando isento de suas ceras naturais apresentou uma sorção equivalente a aproximadamente 5 % do valor inicial. Os autores concluíram que finas camadas de óleo aderidas às fibras lhes conferem hidrofobicidade, justificando a maior capacidade de sorção das fibras naturais frente às fibras lavadas. Esses autores demonstraram a dependência entre a sorção e a viscosidade dos óleos. O óleo era sorvido sobre as superfícies e entre superfícies, não difundindo no interior das mesmas.

Considerando o tempo de contato (10 minutos) e o tempo de escoamento (1 minuto) pode-se presumir que a Vaselina, em função do observado visualmente e pelos resultados das pesagens, apresenta um escoamento rápido e pouca aderência. Em se tratando de biomassa hidrofílica, isenta do biofilme hidrofóbico, apresenta-se mais permeável à penetração da Vaselina, promovendo a absorção.



#### 4.1.5 Molhabilidade e efeito capilar

As Figuras 33 e 34 apresentam as curvas de molhabilidade obtidas para a *Salvinia herzogii* (conforme descrito em 3.1.5.2) e para a turfa em hexano e em água.

A velocidade de ascensão capilar é descrita pela equação de Washburn (2.3.2.3) que a relaciona diretamente com a tensão superficial e inversamente com a viscosidade do líquido considerando um mesmo raio médio capilar. Comparando o hexano e a água, verifica-se que a água apresenta valores muito mais elevados de tensão superficial e de viscosidade. O valor da razão  $\gamma/\eta$  (tensão superficial em *dina/cm* e viscosidade em *centipoises*) para o hexano a 20 °C é de 62 e para a água 81. Sendo válida a equação de Washburn, isto implicaria, considerando o mesmo material, em uma molhabilidade para a água cerca de 1,3 vezes maior que para o hexano.

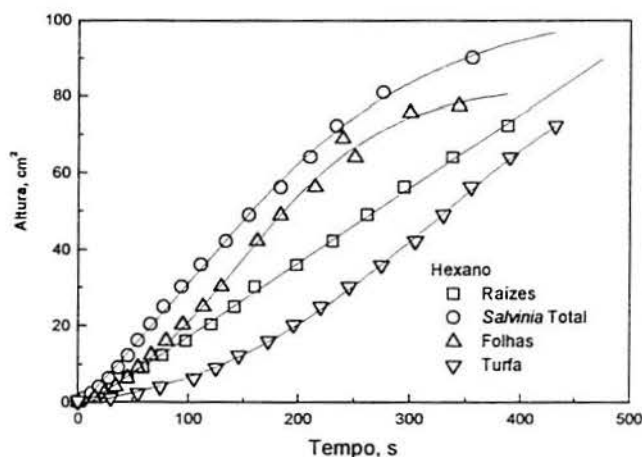


Figura 33 . Curvas de ascensão capilar para a *Salvinia herzogii* e para a turfa em hexano.

Considerando as características hidrofóbicas da biomassa da *Salvinia herzogii* e da turfa, pode-se afirmar que as curvas de ascensão nos meios orgânico e aquoso confirmam todas as outras características já constatadas neste estudo. Observa-se, para a *Salvinia*, em todos os casos, uma velocidade menor na molhabilidade pela água do que pelo hexano. Este comportamento se deve à hidrofobicidade da biomassa, que altera o ângulo de contato água-substrato.

Percebe-se na Figura 33 que para uma mesma altura quadrática de leito as folhas e a planta total são molhadas pelo hexano com uma velocidade relativamente próxima. As raízes e a turfa necessitam tempos muito maiores para molhar uma mesma altura de leito, sendo que o tempo para a turfa é praticamente o dobro do tempo das folhas. As curvas representam a afinidade da biomassa por hexano, sendo que as folhas possuem maior afinidade por hexano que as raízes.

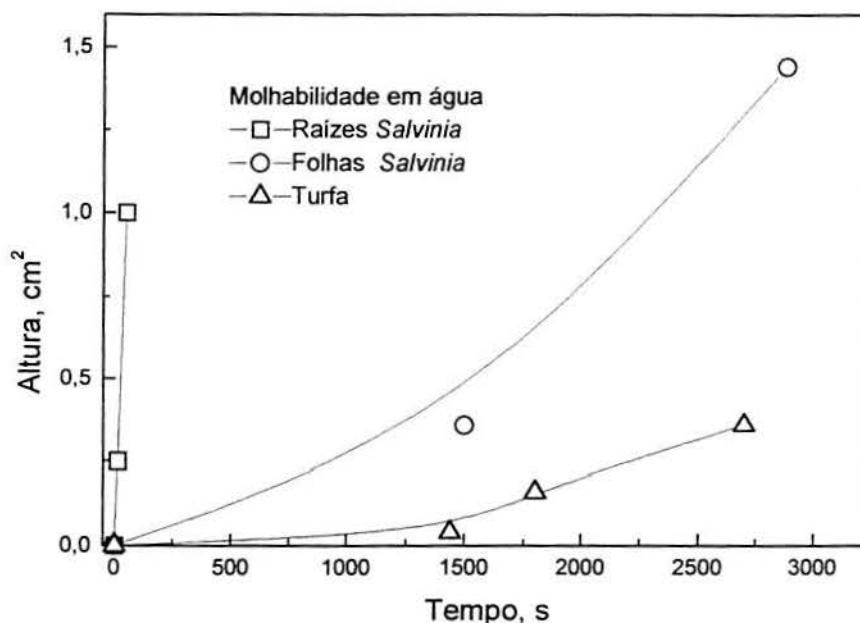


Figura 34. Curvas de molhabilidade da *Salvinia herzogii* e da turfa em água.

Como foi verificado acima, no caso da água observou-se uma molhabilidade menor que em hexano, situação esta caracterizada pelos elevados tempos de ascensão e também pelas alturas muito mais baixas atingidas. As pequenas alturas de leito, das folhas do macrófito e da turfa, molhadas pela água exigiram tempos elevadíssimos. A altura é apresentada na forma quadrática em função da equação de Washburn (2.3.2.3) anteriormente apresentada, empregada nos estudos de ascensão capilar.

As raízes tem mais afinidade pela água do que as folhas, o que se justifica pelo contato das mesmas com a água no seu habitat. Efetivamente as folhas da *Salvinia*, como

parte aérea da planta apresentam-se nitidamente hidrofóbicas, aprisionando bolhas de ar em sua estrutura de pelos.

Os tempos de ascensão capilar de água encontrados são concordantes com os valores de hidrofobicidade (Tabela 6). Os resultados, constantes da Figura 34, mostram que a ascensão da água através das raízes ocorreu de forma muito mais rápida do que para as folhas. As raízes constituem material mais friável devido ao maior conteúdo de elementos inorgânicos. Sendo medianamente hidrofóbicas e altamente porosas, as raízes mostram valores mais elevados de sucção capilar de água.

Devido à alta hidrofobicidade das folhas, provavelmente não há interação apreciável da biomassa com a água, sendo que a mesma pouco penetra no leito capilar, circulando mais externamente, o que contribui para diminuir os tempos de ascensão capilar da água.

A turfa, por sua vez, apesar de possuir uma área superficial próxima ao valor característico das raízes, não exhibe uma ascensão capilar para a água da mesma ordem. Sendo hidrofóbica a turfa permite a molhabilidade pelo hexano, no entanto não apresenta uma estrutura suficientemente capilarizada para permitir a ascensão da água.

Concluindo, a hidrofobicidade é um fator decisivo para a molhabilidade, diminuindo-a no caso da ascensão da água, e ao contrário no caso do hexano, aumentando a interação biomassa-solvente, o que possibilita valores mais elevados.

#### 4.1.6 Caracterização tecnológica

##### 4.1.6.1 Flutuabilidade da biomassa seca

Os testes de flutuabilidade tem por objetivo determinar a capacidade de retenção e escoamento de água pela biomassa seca do macrófito, em processos não forçados em que a biomassa é deixada flutuando sobre uma superfície. A *Salvinia herzogii* não apresentou qualquer alteração macroscópica perceptível após contato de 15 minutos com água, salgada ou não. Uma perda de finos por afundamento ocorreu, embora não tenha sido significativa nem mensurável.

Após 24 h de contato, considerando 3 diferentes ensaios verificou-se um valor médio de retenção de 4,1 g de água por grama de biomassa com um desvio superior a 50 %. Mesmo aumentando o número de determinações observou-se um desvio elevado. O emprego da amostra total contribuiu para a dispersão dos resultados pois características de tamanho e forma muito variadas ocorrem no amplo intervalo granulométrico e, mesmo pequena, a perda dos finos por afundamento contribuiu para a dispersão dos resultados.

Empregando amostras com granulometria superior a 1 mm verificou-se um aumento do valor médio da retenção inicial, 5,40 g de água por grama de biomassa com um desvio de 5,5%. Após 30 min de escoamento a retenção média de água final obtida, por parte da referida fração, resultou em 3,95 g de água por grama de biomassa seca.

Em função das dificuldades percebidas, os testes de flutuabilidade sobre superfície com determinação de perfil de escoamento de água foram realizados com a fração maior que 1 mm. As amostras nesta faixa granulométrica permanecem 100 % flutuantes. O escoamento de água se deu espontaneamente por gravidade. Observou-se comportamento idêntico na utilização de água salgada.

Foram realizados testes em quadruplicata. Após o período de 24 h, a amostra, suspensa por meio de uma peneira (abertura= 1 mm), pesada a intervalos regulares forneceu resultados apresentados em um perfil de escoamento de água como o apresentado na Figura 35.

Os testes dinâmicos, ou seja, com exame do material sob agitação por 15 minutos demonstraram que tanto em água pura como em água salgada a biomassa do macrófito se comporta do mesmo modo, não tendo afundado nem sofrido qualquer alteração física.

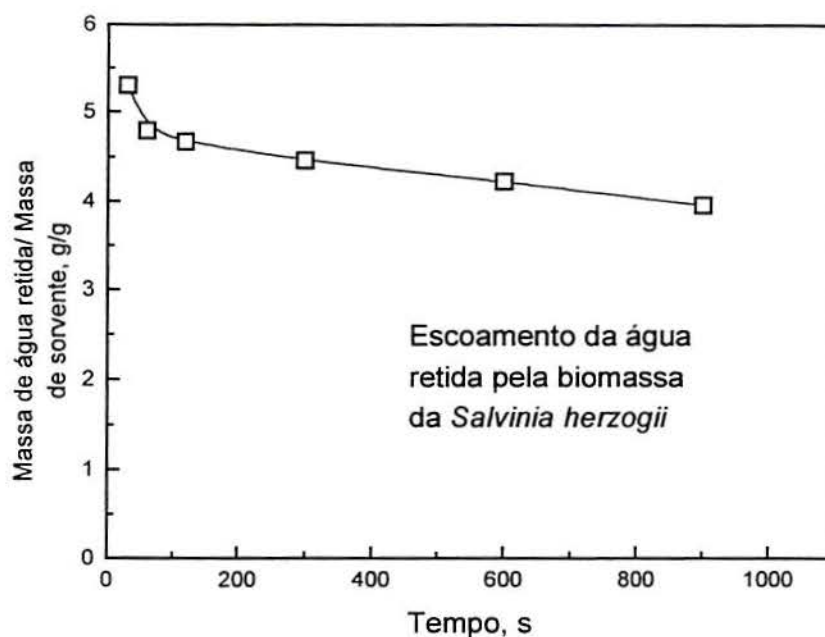


Figura 35. Perfil de escoamento de água pela fração maior que 1 mm da biomassa seca da *Salvinia herzogii*.

Portanto, estes testes demonstram que a fração maior que 1 mm da biomassa seca da *Salvinia herzogii* flutua, sem alterações, após 24 h sobre uma superfície de água e que a biomassa retém até 4,5 vezes o seu peso em água. A retenção de água não se altera a partir de 900 s, tendo permanecido constante o peso do material até 1800 s. Este comportamento provavelmente ocorre por retenção mecânica da água entre os fragmentos das folhas e por alguma penetração da água nos capilares das raízes que são mais hidrofílicas.

#### 4.1.6.2 Retenção de água

Os testes de retenção de água dizem respeito à capacidade da amostra sorvente reter água após ser misturada sob ação mecânica, seguida de sucção para a separação, ou seja a

retenção de água em processos forçados. A Tabela 9 mostra os resultados de capacidade de retenção de água da *Salvinia herzogii* e da turfa, os valores encontrados para ambos sorventes é semelhante.

Tabela 9. Capacidade de retenção de água pelos biossorventes.

Sorvente	<i>Salvinia</i> total	<i>Salvinia</i> > 1mm	<i>Salvinia</i> < 1mm	Turfa
Retenção de água (% peso)	66 ± 3	75 ± 4	65 ± 4	77 ± 4

Os resultados obtidos por este método e pelo método da flutuabilidade são diferentes pois as questões envolvidas são diferentes. No caso da flutuabilidade a biomassa é colocada sobre a superfície sem maiores agitações e o escoamento ocorre por gravidade. No presente método a biomassa da *S. herzogii* é misturada com água após o que, o escoamento é forçado por sucção com bomba de vácuo.

Observa-se nestes resultados uma aparente incoerência, uma vez que a fração maior que 1 mm, sendo mais hidrofóbica retém mais água que a fração menor. No entanto é justamente a baixa granulometria da amostra, menor que 1 mm, que cria caminhos preferenciais permitindo um melhor escoamento da água. A granulometria maior dificulta o escoamento da água fazendo com que a mesma fique retida entre as partículas devido à topologia da biomassa.

## 4.2 ESTUDOS DE SORÇÃO NA AUSÊNCIA DE ÁGUA

### 4.2.1 Sorção de óleos em contato exclusivo com o sorvente

A Tabela 10 apresenta resultados comparativos de sorção, empregando a biomassa seca de *Salvinia herzogii*, em presença de óleos minerais em ambiente em que a água é uma fase ausente.

Em todos os casos a *Salvinia* total apresentou valores de sorção duas a três vezes maiores do que a turfa, conforme mostra a Tabela 10.

Os resultados apresentados na Tabela 10 e na Figura 36 demonstram, que a fração maior que 1 mm apresenta valores de sorção maiores que com a amostra total. A fração maior que 1 mm contém as frações 5, 6 e 7 (estudadas na caracterização inicial) que foram determinadas como sendo as mais hidrofóbicas, o que demonstra a importância deste parâmetro no processo de sorção.

As pequenas diferenças observadas nos valores de sorção dos óleos entre a *Salvinia* < 1 mm e a turfa, são compatíveis com as diferenças observadas nas curvas de molhabilidade das raízes e da turfa.

Observa-se que com exceção dos valores de sorção encontrados por Choi e Cloud, 1992, (10g de óleo cru leve por g de polipropileno) e Viraraghavan e Mathavan, 1989, (7,5 g de petróleo por g de turfa). A capacidade de sorção da biomassa seca da *Salvinia herzogii* é compatível com as taxas obtidas para materiais naturais e sintéticos.

Tabela 10. Sorção de óleos pela biomassa da *Salvinia herzogii* e pela turfa (gramas de óleo sorvido por grama de biomassa na ausência de água).

Sorvente	Vaselina	Nujol	Marlin
Salvinia Total	5,6 ± 0,2	10,8 ± 0,2	8,3 ± 0,3
Salvinia >1mm	7,3 ± 0,6	8,6 ± 0,4	11,6 ± 0,5
Salvinia <1mm	3,6 ± 0,1	4,7 ± 0,1	4,8 ± 0,1
Turfa	3,0 ± 0,4	3,3 ± 0,1	2,7 ± 0,2

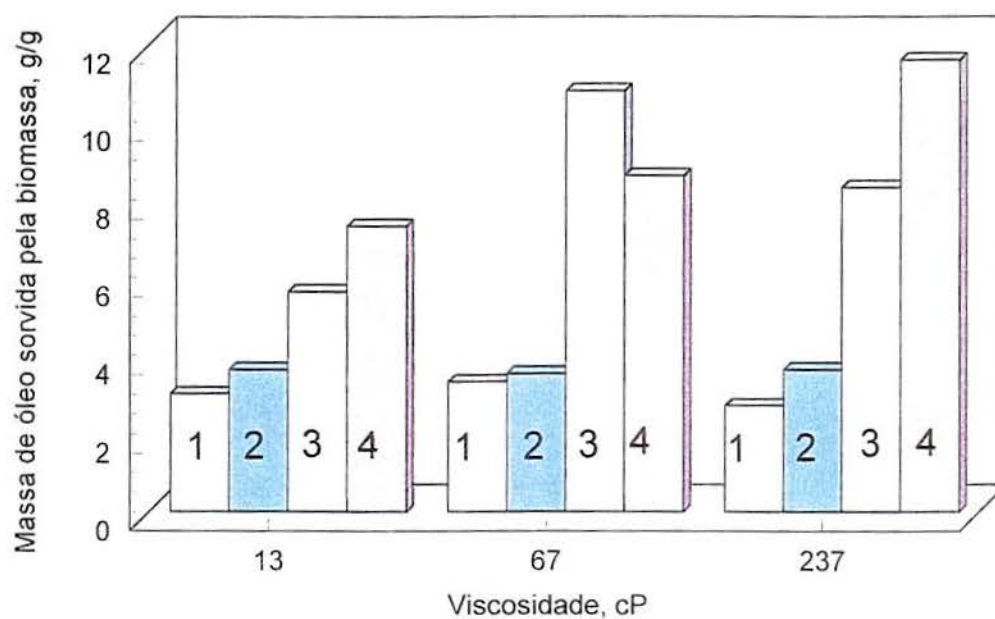


Figura 36. Capacidade de sorção, em g de óleo sorvido por g de biomassa, sorventes empregados: 1- Turfa, 2- Salvinia <1 mm, 3- Salvinia total, 4- Salvinia > 1 mm.



#### 4.2.2 Sorção de óleos em filmes superficiais sobre água

A Figura 37 apresenta a sorção do óleo de Marlin por uma amostra de *Salvinia herzogii* após 24 horas de contato, quando a biomassa saturada de petróleo é suspensa em uma peneira por 1 hora. O valor final médio obtido foi de 14,5 g de óleo sorvidos por 1 g de sorvente. Estes resultados indicam uma possível utilização da biomassa em derrames de óleo sobre águas. Além da quantidade de óleo retida ser elevada, a flutuabilidade do material é uma característica importante. Uma observação do perfil obtido demonstra uma boa reprodutibilidade e também que a biomassa da *Salvinia herzogii* retém por 1 hora 14,5 g de óleo. Esta quantidade representa cerca de 50 % do total do óleo sorvido inicialmente.

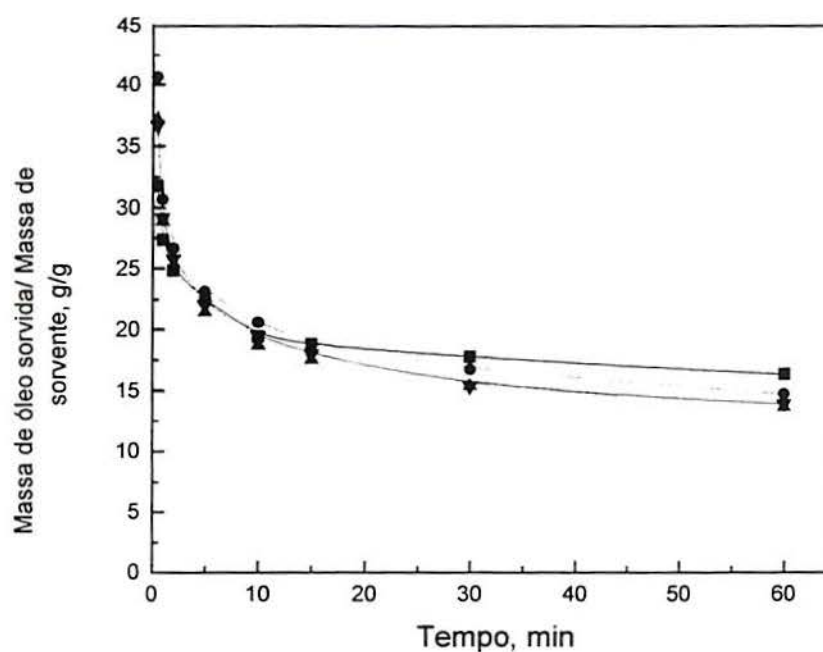


Figura 37. Perfil de escoamento de óleo de Marlin sorvido pela biomassa seca da *Salvinia herzogii* após 24 h de contato, sorção do óleo derramado sobre uma lâmina de água.

#### 4.2.3 Mecanismo de sorção de óleos pela biomassa seca da *Salvinia herzogii*

Os principais mecanismos envolvidos na sorção (adsorção e absorção) de óleos e compostos orgânicos decorrem do efeito capilar e da hidrofobicidade da biomassa seca da *Salvinia herzogii* (folhas e raízes), que contribui na molhabilidade dos tecidos superficiais e poros. A importância relativa de cada um dos fatores depende das propriedades estruturais e superficiais do material sorvente e do sorvido. Assim, na determinação do mecanismo de sorção devem ser consideradas a natureza da superfície do sorvente, as características químicas e físico-químicas do sorvato e a natureza das interações entre sorvente e sorvato.

Quanto às características superficiais do adsorvente, destacam-se a porosidade e a hidrofobicidade das raízes e das folhas.

As folhas, cuja topografia é responsável pela elevada área superficial de 219 m<sup>2</sup>/g e densidade “bulk” (partículas com tamanho entre 1 e 2 mm) de 0,038 g/cm<sup>3</sup>, apresentam na sua constituição:

- a) Os orifícios dos estômatos na sua base, distribuídos entre as nervuras correspondentes às células individuais.
- b) Os tricomas, estruturas semelhantes a pêlos, que emergem da base da folha, aprisionam ar em sua estrutura tipo gaiola. Os tricomas podem, também, apesar de não haver sido observado no presente trabalho, possuir um recobrimento de ceras (Neinhuis e Barthlott, 1997) com características hidrofóbicas.

As raízes da *Salvinia herzogii* se constituem do material de folhas modificadas que fazem as vezes de raízes. Estas raízes, devido a sua função de retirar do meio aquoso os nutrientes, são altamente porosas, de aspecto friável. Com um elevado conteúdo em minerais, a porção submersa da *Salvinia herzogii* apresenta uma estrutura constituída de um emaranhado de fibras, que aumenta a sua área superficial, em relação às folhas originais (336 m<sup>2</sup>/g), com densidade “bulk” de 0,041 g/cm<sup>3</sup> (partículas com tamanho

entre 1 e 2 mm). As raízes podem estar recobertas por biofilmes, como foi observado no presente trabalho. Os biofilmes apresentam características hidrofóbicas, pois são constituídos de 20 % em peso, de material lipofílico. Esta característica confere às raízes uma hidrofobicidade mediana.

A porosidade está ligada à sucção capilar, ao acesso à superfície interna das raízes e das folhas. Enquanto que a hidrofobicidade determina as forças atrativas capazes de adsorver substâncias aderidas à superfície do material. A biomassa seca da *Salvinia herzogii* apresenta uma área superficial compatível com a da turfa, e os líquidos estudados apresentam, de uma forma geral, elevada velocidade de ascensão capilar em leitões formados pela sua biomassa. A hidrofobicidade da biomassa da *Salvinia herzogii*, determinada pelos testes de partição corresponde às suas características químicas e bioquímicas (proteínas e lipídios).

Os óleos estudados são basicamente hidrocarbonetos e hidrocarbonetos associados a outros compostos mais complexos (vide 3.2). Tanto a Vaselina como o Nujol apresentam composição química semelhante e são constituídos apenas por hidrocarbonetos alifáticos (as interações químicas que sofrem devem ser muito semelhantes). Entretanto suas propriedades de transporte (viscosidades) diferem grandemente devido apenas à diferença de comprimento das cadeias carbonadas. Os valores de tensão superficial são próximos, sendo para o Nujol superior ao da Vaselina.

Quando colocados em contato com a biomassa da *Salvinia herzogii* os óleos apresentam comportamentos distintos conforme suas propriedades físico-químicas. O óleo de baixa viscosidade é menos sorvido pois apresenta os valores mais baixos para a amostra total e para as suas frações. Em todas as circunstâncias, para todos os sorventes o efeito de sorção foi mais elevado para o Nujol (viscosidade = 67 cP; tensão superficial = 33 dina/cm) do que para a Vaselina (viscosidade = 13 cP; tensão superficial = 30,9 dina/cm). O tempo de contato para a sorção empregado foi muito maior que o tempo de drenagem, os óleos pouco viscosos escoam com uma maior velocidade. O resultado de retenção final foi mais baixo para a Vaselina que para o Nujol devido à elevada fluidez da primeira. Assim pode-se também afirmar que a etapa responsável pela cinética do processo de sorção de óleos pela biomassa seca da *Salvinia herzogii* é a sucção capilar.

A drenagem, por sua vez é muito maior para a Vaselina. Choi, e Cloud, 1992, reportaram que o aumento na viscosidade do óleo diminui a velocidade de sorção por retardar o movimento interno do óleo nos capilares das fibras naturais e a maior viscosidade aumenta a aderência do óleo sobre a superfície da fibra e dentro dos capilares, reduzindo a drenagem. O número de vazios, responsáveis pela baixa densidade da biomassa é responsável pela grande acumulação de óleo.

A cinética do processo de ascensão capilar é função da molhabilidade do substrato, do número e tamanho de capilares, e do aumento de volume depois do contato com o líquido sorvido. Na absorção, a acumulação do óleo ocorre através da sucção capilar.

De acordo com os testes de partição líquido-líquido, a molhabilidade da planta pelo hexano é maior do que para a turfa, que permanece na interface. Os estudos de capilaridade confirmam esta tendência e a ascensão observada é mais rápida na planta. Estes resultados explicam em parte a alta sorção do óleo pela planta comparada à turfa. A turfa apresenta uma menor hidrofobicidade e reduzida ascensão capilar, características responsáveis pela menor quantidade de óleo sorvido por grama de sorvente.

A adsorção é, quantitativamente, uma função da área específica do adsorvente e da interação hidrofóbica entre o adsorvente e o adsorvato.

A remoção de biofilmes (4.1.4.1) reduziu drasticamente a hidrofobicidade e portanto a sorção dos óleos mais viscosos. Por outro lado a sorção do óleo menos viscoso aumentou pelo fato de aumentar o efeito capilar, principal mecanismo de sorção de óleos nas raízes. A presença dos tricomas (pêlos) na planta desempenha um papel importante na sorção dos óleos, pela sua forma e pelo revestimento de ceras, que, quando presentes podem lhe conferir um caráter altamente hidrofóbico. O material das raízes tem área superficial muito mais elevada e maior porosidade que as folhas (extraídas ou não) e acumulam muito menos óleos do que as folhas em consequência de sua maior densidade. Segundo Toyoda e colaboradores, 1999, quanto menor a densidade “bulk” de um sorvente, maior é a sua capacidade de sorver óleos pesados. Os interstícios da epiderme rugosa entre os tricomas, por sua vez, representam excelentes reservatórios para a acumulação de óleo conforme mencionado por Neinhuis e Barthlott, 1997.

A sorção de óleos pela biomassa da *Salvinia herzogii* em meio aquoso também é função das interações óleo-sorvente, água-óleo e água-sorvente. Os testes de molhabilidade mostram que a biomassa, hidrofóbica, favorece a sucção de líquidos apolares. Esta hidrofobicidade é de fundamental importância quando a biomassa é colocada em um filme de óleo sobre superfície de água. Neste caso, na competitividade pelo sorvente a atração hidrofóbica prevalece. Tais propriedades explicam os menores valores de sorção de óleos quando emulsificados em água uma vez que a biomassa também é molhada pela água, que passa a ocupar espaços vazios.

As fotomicrografias permitem afirmar que a biomassa apresenta, nas folhas espaços celulares vazios e nas raízes um emaranhado semelhante a uma estrutura de rede, que disponibilizam áreas de retenção de óleo.

O mecanismo pode ser resumido basicamente nas seguintes afirmações:

- a) a capilaridade é responsável pela cinética do processo;
- b) a hidrofobicidade da superfície confere elevada capacidade de adsorção de sorvatos apolares;
- c) a estrutura celular da planta propicia a existência de superfície (interna e externa) e baixa densidade (decorrente da presença de vazios estruturais da planta) que permitem reter grandes quantidades de óleo na biomassa;

Todas estas afirmações concordam com observações já mencionadas por outros autores no estudo de fibras naturais e sintéticas Zahid, Halligan, Johnson, 1972, Johnson, Manjrekar, Halligan, 1973, Choi e Cloud, 1992, e Choi e Moreau, 1993, Toyoda e colaboradores, 1999.

### 4.3 ESTUDOS DE SORÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS DISPERSOS EM FASE AQUOSA

#### 4.3.1 Estudos cinéticos de sorção de óleos emulsificados

A Figura 38 apresenta os resultados da cinética de remoção de óleo de Marlin em emulsões óleo-água, em presença de NaCl, tratadas com 3 quantidades diferentes (1g; 500mg e 100mg) de biomassa de *Salvinia herzogii*. Esses revelaram a elevada capacidade e velocidade de sorção de óleos pela *Salvinia herzogii*, mesmo em pequenas quantidades. Em curtos tempos de contato (15 minutos) já ocorre uma diminuição em cerca de 50% do teor de óleo emulsificado atingindo o equilíbrio em pouco mais de 1 hora.

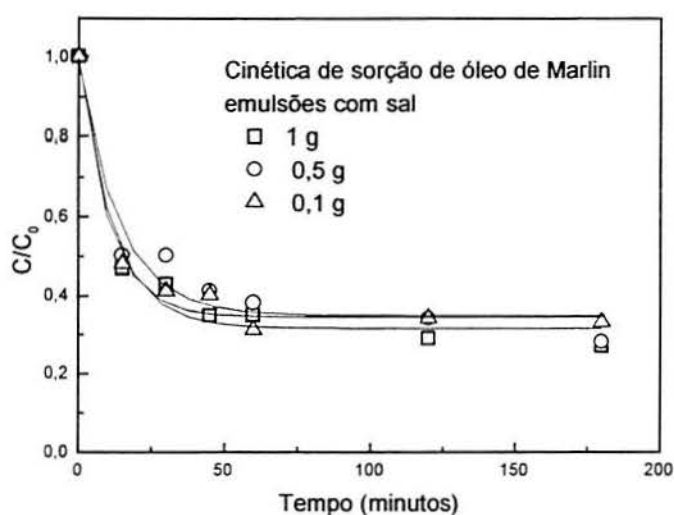


Figura 38. Cinética de sorção de óleo emulsificado (Óleo de Marlin) pela biomassa da *Salvinia herzogii* (amostra total), estudo com diferentes quantidades de sorvente, emulsões contendo 0,2% peso NaCl.  $C_0$  = Concentração inicial da emulsão (1000 mg/L),  $C$  = concentração da emulsão após tratamento com a biomassa.

Considerando que foram empregados 0,2 L de emulsões com concentrações de 1000 mg/L, no tempo de 180 minutos, as massas de óleo acumuladas atingiram valores de até 950 mg de óleo/ g de biomassa, empregando quantidades tão pequenas como 0,1 g de biomassa (vide Tabela 11). Ou seja, o emprego da biomassa em excesso não melhora o seu

desempenho cinético. Isto provavelmente ocorra devido ao fato que a etapa determinante da sorção do óleo seja a difusão do adsorvato no interior dos capilares (poros).

Tabela 11. Acumulação de óleo de Marlin (em emulsões óleo-água, com NaCl) na biomassa seca da *Salvinia herzogii* (diferentes massas).  $C_0 = 1000 \text{ mg óleo/L}$ .

Massa de óleo sorvida/g de sorvente (mg de óleo/ g de sorvente)				
Tempo (minutos)	Biomassa empregada (g)	1,00	0,50	0,10
15		91,2	166,8	744,0
30		98,4	165,6	848,0
45		111,0	195,2	856,0
60		11,0	206,4	988,0
120		121,0	217,2	942,0
180		124,8	237,2	954,0

A Figura 39 apresenta resultados comparativos de sorção sobre emulsões do mesmo óleo, para verificar o efeito da presença do sal, empregando 100 mg de biomassa. Nas emulsões contendo sal observa-se um efeito menor. As concentrações finais de óleo obtidas nas emulsões sem NaCl são menores que na presença do sal.

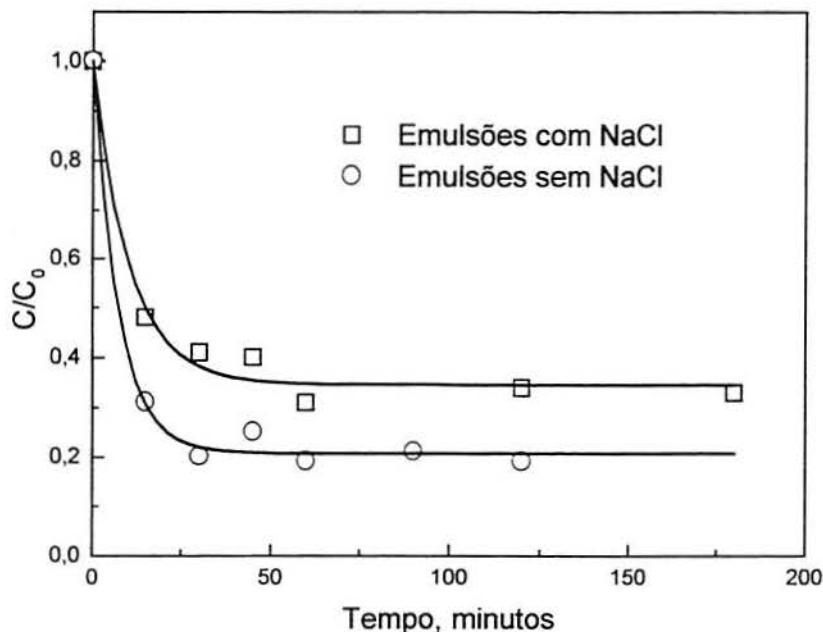


Figura 39. Cinética de sorção de óleo emulsificado (Óleo de Marlin) pela biomassa da *Salvinia herzogii*, massa de sorvente igual a 0,1g, efeito da presença de NaCl.

O perfil das curvas permite observar que não há alteração na cinética de sorção do óleo, no entanto a retenção percentual é menor na presença do eletrólito. A adição de eletrólitos fortes aumenta da tensão interfacial ar/água ou ar/fase dispersa (óleo) e sua viscosidade. No tratamento do fenômeno de capilaridade (Washburn, Young-Laplace e de Poiseuille, 2.3), o fluxo de um líquido através de capilares depende do raio médio dos capilares, do inverso da viscosidade do líquido e diretamente da tensão interfacial do líquido (Churaev, 1996; Adamson e Gast, 1997; Siebold e colaboradores, 1997). A diminuição observada na remoção do óleo foi de aproximadamente 20 %.

Por outro lado, as características apolares da emulsão são alteradas com a adição do eletrólito. Craig, Ninham e Pashley, 1993, estudaram o efeito de eletrólitos específicos na estrutura da água e em consequência na interação hidrofóbica e verificaram que alguns sais, entre eles o NaCl, reduzem a atração hidrofóbica. Ao alterar a polaridade do meio as características hidrofóbicas da emulsão diminuem e com isto diminui a interação com o sorvente hidrofóbico.



Shibata e Lenhoff, 1992, também citados por Craig, Ninham e Pashley, 1993, ao investigarem o efeito da adição de NaCl no equilíbrio e cinética de adsorção de proteínas em superfícies hidrofóbicas, observaram uma diminuição na constante de velocidade e na adsorção das proteínas. Os autores concluíram que a adição de sais, particularmente o NaCl, promove uma diminuição na adsorção de proteínas sobre superfícies hidrofobizadas principalmente por promover uma redução das interações hidrofóbicas e um aumento na repulsão eletrostática, tanto as proteínas como a superfície apresentavam potencial positivo em pH 7.

Comparando as curvas da Figura 40 para sorção de emulsões dos óleos de diferentes viscosidades verifica-se que a cinética se mantém praticamente constante, havendo apenas uma sorção ligeiramente superior para o óleo de Namoado, que é menos viscoso, mas apresenta um valor mais elevado de tensão superficial que o óleo de Marlin. O óleo de Marlin é 6 vezes mais viscoso que o óleo de Namoado (Tabela 1) e a tensão superficial menor em apenas 4 unidades o que explica o comportamento encontrado, via tratamento do fenômeno capilar de Washburn.

A Figura 41 compara a cinética de sorção das partes e da planta total para óleo de Namoado emulsificado na ausência de sal. Os valores finais obtidos são bastante próximos, observando-se para estas curvas que a planta total apresenta uma sorção um pouco maior do que as partes, mas os valores não são significativamente diferentes.

Estes resultados demonstram as diferentes características da sorção de óleos pelas frações da planta em separado. A hidrofobicidade e a maleabilidade, devido à forma das folhas, impedem um contato adequado das mesmas com a emulsão apresentando assim baixos valores de cinética de sorção, próximos daqueles encontrados para as raízes. Essas, por sua vez são menos hidrofóbicas mas são maiores a capilaridade e a molhabilidade em meio aquoso.

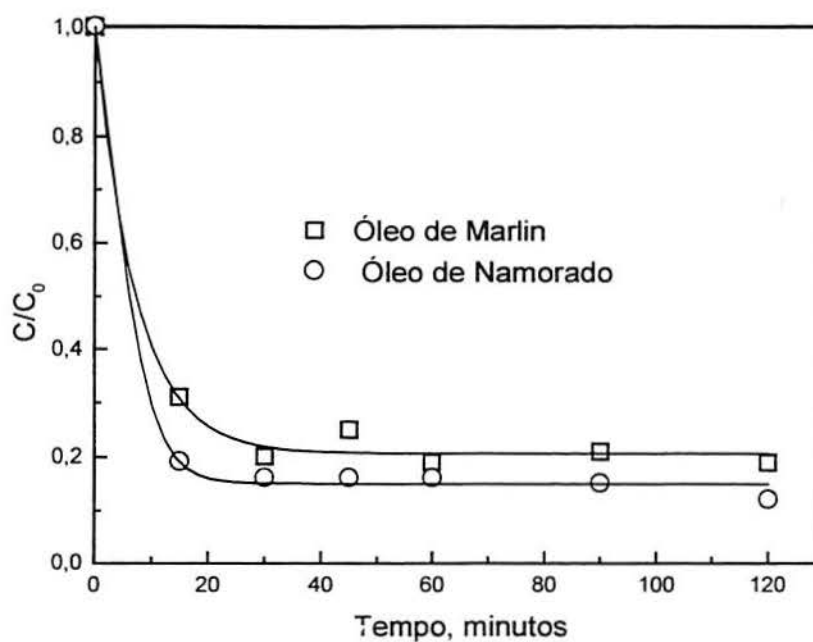


Figura 40. Cinética de sorção de óleo emulsificado (Óleo de Marlin e de Namorado) pela biomassa da *Salvinia herzogii*, massa de sorvente igual a 0,1g, emulsões sem sal.

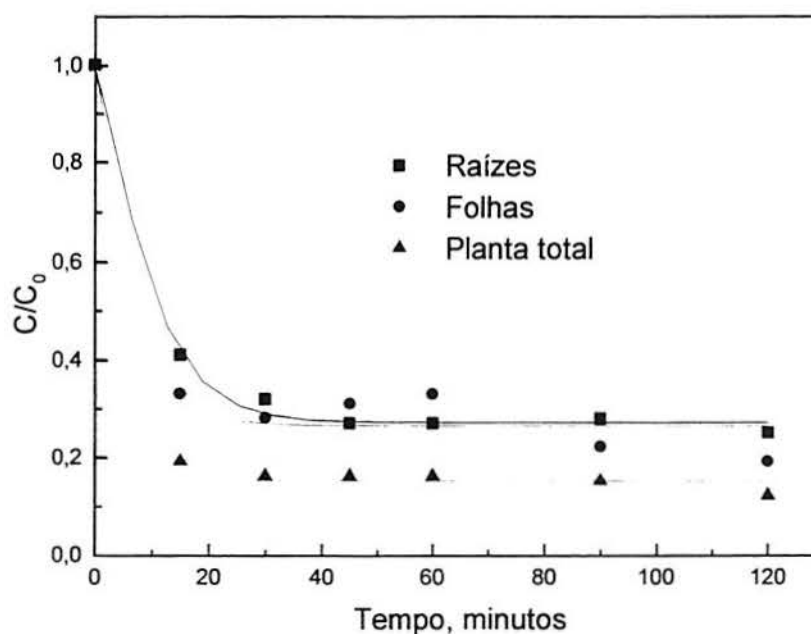


Figura 41. Cinética de sorção de óleo emulsificado (Óleo de Namorado) pela biomassa da *Salvinia herzogii* (Raízes, Folhas e Planta total), massa de sorvente = 0,1g, emulsões sem sal.

A cinética de sorção de óleo pela biomassa da *Salvinia* é bastante rápida e em batelada o equilíbrio foi atingido em cerca de 30 minutos em todos os casos. A sorção apresenta elevado rendimento pois pequenas quantidades de biomassa, como é mostrado na Figura 38, proporcionam uma diminuição apreciável do teor de óleo no meio emulsificado.

No exame da capacidade diferenciada das partes da planta em relação à planta total, observa-se que a planta total tem uma maior capacidade de sorção no intervalo de tempo estudado. Os valores, no entanto, não diferem de modo apreciável entre si como já foi discutido. Provavelmente folhas e raízes cooperam de modo sinérgico para a sorção, proporcionando na planta total um efeito conjunto associado de capilaridade, que predomina nas raízes, combinado com os pêlos das folhas e seu efeito hidrofóbico.

### 4.3.2 Isotermas de sorção em emulsões óleo-água

A Figura 42 apresenta a isoterma obtida nos estudos de sorção de petróleo de Marlin em emulsões aquosas, conforme descrito em 3.4.3. A isoterma segue a forma da equação de Freundlich, que neste, e em outros sistemas similares, também obedece ao modelo de Langmuir em intervalos moderados de concentração. Estes modelos consideram as interações soluto-sólido suficientemente fortes para competir com as interações sólido-solvente na constituição da monocamada, não existindo a formação de outras camadas de adsorção.

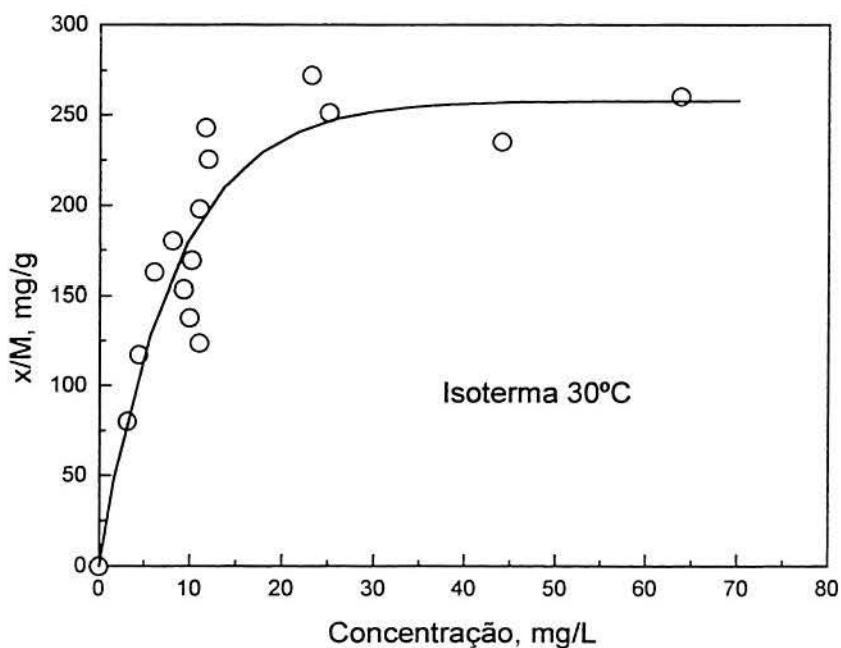


Figura 42. Isoterma de adsorção de óleo de Marlin sobre a biomassa seca da *Salvinia herzogii*.

As principais considerações relativas à aplicação dos dois tipos de isotermas (Freundlich e Langmuir) são apresentadas em 2.3.1.

Tsezos e Bell, 1989, estudaram a biossorção de poluentes orgânicos por biomassas vivas e mortas de fungos e por lodos ativados e os resultados obtidos seguem o modelo de isoterma de Freundlich. A isoterma de Langmuir frequentemente descreve a adsorção em

solução, sendo a adsorção limitada a uma única camada e quando há uma afinidade maior entre o adsorvente/adsorvato do que entre as moléculas do próprio adsorvato.

A remoção de óleos pela biomassa da *Salvinia herzogii* não é um fenômeno puro de adsorção, mas um fenômeno de sorção ou combinação da adsorção pela superfície heterogênea (do ponto de vista energético) e de absorção pelos capilares constituintes das folhas e raízes da planta. A adsorção é sem dúvida o fenômeno principal, caracterizado pela liofobicidade do óleo no meio aquoso e pela sua interação hidrofóbica com o sorvente. Não foi possível, assim como a outros autores, estabelecer exatamente os limites entre a adsorção e a absorção processos que ocorrem simultaneamente.

No meio aquoso observa-se a obtenção de valores muito mais baixos de sorção de óleo do que na ausência de água. Em meio não aquoso foi observada uma capacidade máxima de sorção de óleo de Marlin de 8,3 g/ g de biomassa total, após 10 minutos de contato e 1 de escoamento. Nos filmes de óleo sobre lâmina de água após 24 h de contato e 1h de escoamento a *Salvinia herzogii* reteve até 14,5 g de óleo/ g de biomassa. Nos estudos cinéticos empregando emulsões com 1000 mg de óleo/L foram sorvidos após 180 min, até 0,95 g de óleo/ g. Nos estudos das isotermas em que foram utilizadas concentrações iniciais de 200 mg de óleo/ L foram sorvidos após 60 minutos de contato no máximo 0,34 g de óleo/ g de biomassa.

Esses resultados são explicados em termos da competitividade dos líquidos na sorção pela biomassa. A *Salvinia herzogii* apresenta molhabilidade por ambos os líquidos e o fenômeno capilar não é específico. As raízes, comparadas às folhas, apresentam uma maior molhabilidade e uma maior cinética de sucção de água. Assim, no meio aquoso se estabelece uma concorrência que não permite que o óleo seja sorvido com exclusividade.

#### 4.3.2.1 Influência da Temperatura

A figura 43 apresenta as isotermas de sorção de óleo de Marlin emulsificado pela biomassa a três diferentes temperaturas. Pode-se observar que à temperatura inferior, 20 °C, a saturação ocorre a menores valores de sorção, ao redor de 60 mg de óleo por g de biomassa. Este valor aumenta para 250 mg de óleo/g a 30°C e para 340mg/g a 40°C.

Os resultados são interpretados em termos das variações da viscosidade em função da temperatura. Assim, à medida que aumenta a temperatura diminui a viscosidade do óleo aumentando a sua difusão para o interior dos capilares da biomassa da *Salvinia herzogii*, aumentando a absorção do óleo. De um modo geral, também ocorre um aumento da volatilização das frações mais leves do petróleo com o aumento da temperatura, o que se evidencia pela dispersão dos pontos na curva.

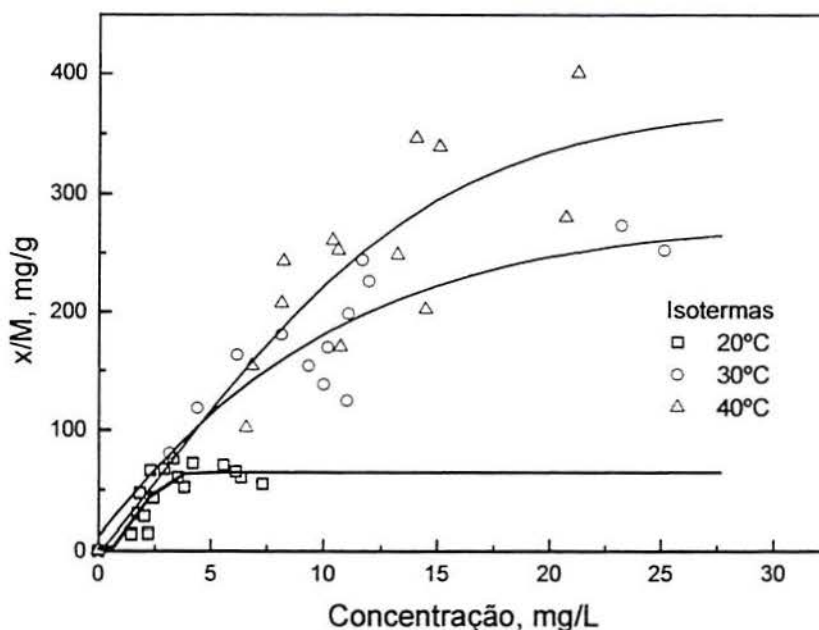


Figura 43. Efeito da temperatura na sorção de óleo de Marlin emulsificado em meio aquoso, sorvente *Salvinia herzogii*.

O aumento de sorção com o aumento da temperatura não constitui o caso mais comum uma vez que a maioria dos processos de adsorção apresenta nestas circunstâncias diminuição da quantidade adsorvida (Weber, 1972). A adsorção normalmente é exotérmica e os valores de entalpia de adsorção são usualmente da mesma ordem que aqueles característicos dos processos de condensação ou cristalização. Assim pequenas variações na temperatura não alteram significativamente o processo de adsorção. Urano, Koishi, Nakazawa, 1981, ao estudarem a adsorção de compostos orgânicos sobre carvão ativado em soluções aquosas observaram variações pouco significativas nas isoterma de adsorção de compostos orgânicos em água com a temperatura. Segundo os autores há uma relação entre os calores de dissolução dos compostos orgânicos em água e a sua adsorção pelo carvão ativado a partir de soluções aquosas.

O aumento de temperatura promove a diminuição da viscosidade e da tensão superficial fluido/ar e fluido/sorvente. A diminuição destas propriedades aumenta o movimento (mobilidade) e a difusão do óleo dentro dos capilares e diminui a fricção ou cisalhamento no fenômeno de sucção. Normalmente a diminuição da viscosidade ocorre de maneira mais pronunciada, para um pequeno aumento de temperatura do que a diminuição da tensão superficial nas mesmas condições. Prevalecendo assim o efeito da diminuição da viscosidade.

Embora a pequena variação na forma das isotermas, as mesmas podem se enquadrar dentro de um mesmo tipo, côncavo em relação ao eixo das concentrações. Este tipo de forma segundo Parfitt e Rochester, 1983, reflete uma adsorção não química, podendo ser enquadrada como forças de dispersão (van der Waals), ligação por pontes de hidrogênio ou hidrofóbicas.

As Figuras 44 e 45 mostram a linearização dos dados de sorção para os modelos de Langmuir e Freundlich nas 3 diferentes temperaturas. A análise dos resultados revela que a sorção de óleo na biomassa de *Salvinia herzogii* segue os dois tipos de isotermas. Os coeficientes de correlação encontrados para as retas foram da ordem de 0,90 devido à compensação de desvios que podem ser verificados nos gráficos. A dispersão encontrada nas retas é função das características de heterogeneidade do material.

Observa-se que as retas encontradas dentro do modelo de Freundlich apresentam valores dos coeficientes lineares e angulares dentro de um intervalo bastante próximo, sendo que as correlações das retas obtidas são aproximadas, como pode ser verificado na Tabela 12.

Os parâmetros calculados a partir do modelo de Langmuir mostraram uma boa correlação somente para 20 °C porém uma alta dispersão do coeficiente angular para 30 e 40 °C (Tabela 13)

Os resultados encontrados não diferem muito daqueles encontrados por outros autores para descrever o comportamento de materiais sorventes frente a solutos de natureza orgânica. Viraraghavan e Mathavan, 1989, em estudos de sorção de petróleo cru emulsificado em meio salino pelas turfas, encontraram valores ajustáveis pelos dois tipos de isotermas, Freundlich e Langmuir. As equações linearizadas apresentaram coeficientes de correlação linear bastante próximos da unidade 0,898 para Langmuir e 0,904 para Freundlich.

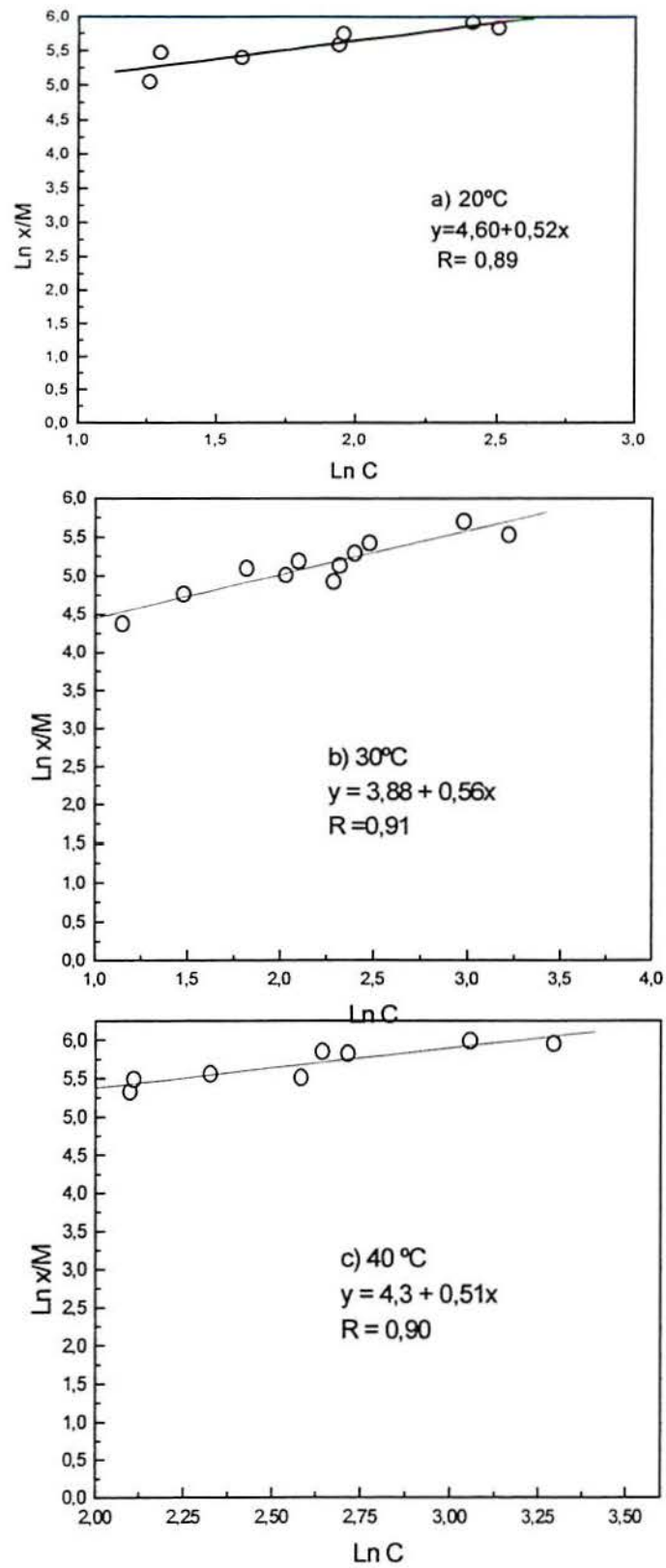


Figura 44. Isotermas de Freundlich para o sistema emulsão oleosa- biomassa seca.



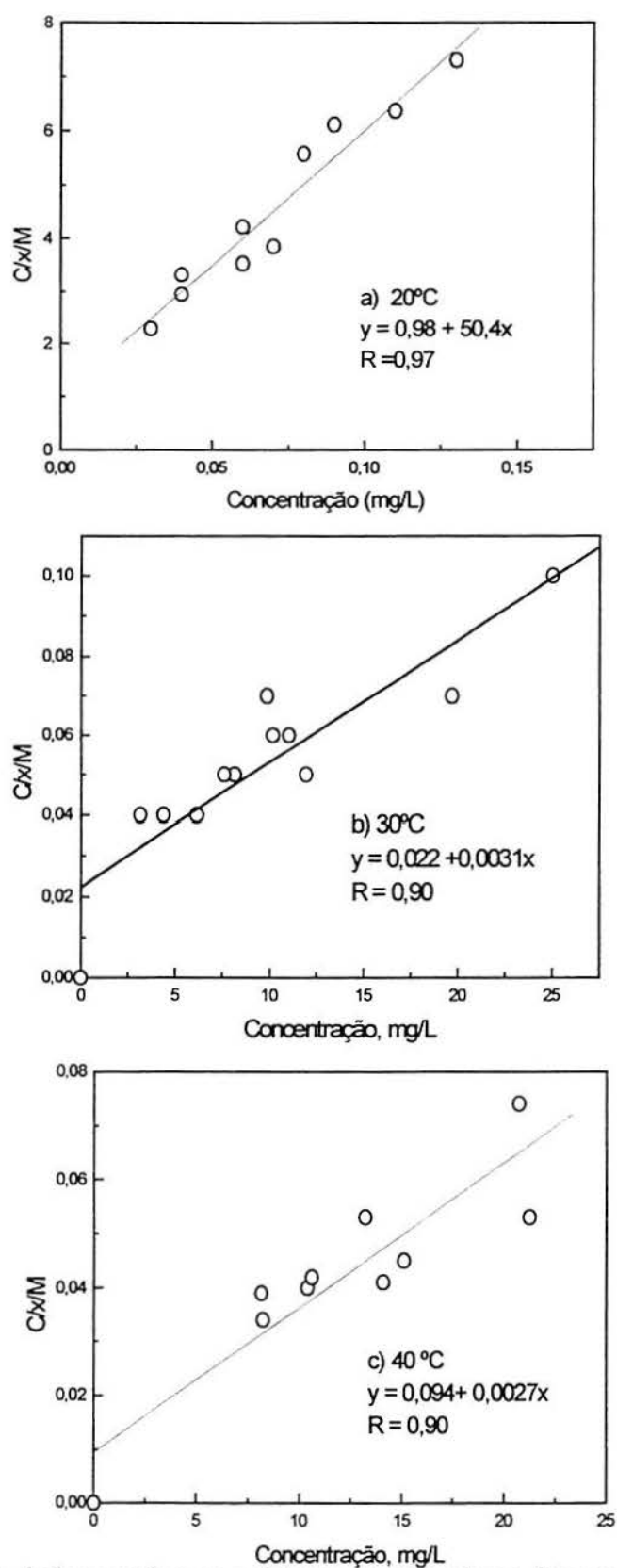


Figura 45. Isotermas de Langmuir para o sistema emulsão oleosa- biomassa seca.

Tabela 12. Parâmetros do modelo de Freundlich para três diferentes temperaturas.

Temperatura	Coefficiente linear	Coefficiente angular	Correlação linear
20°C	4,60	0,52	0,89
30°C	3,88	0,56	0,91
40°C	4,30	0,51	0,90

Tabela 13. Parâmetros do modelo de Langmuir para três diferentes temperaturas.

Temperatura	Coefficiente linear	Coefficiente angular	Correlação linear
20°C	0,98	50,4	0,97
30°C	0,022	0,0031	0,90
40°C	0,094	0,0027	0,90

#### 4.3.3 Sorção de óleos emulsificados empregando biofiltros de *Salvinia herzogii* e de Turfa

As Tabelas 14 e 15 a Figura 46 mostram resultados de duas séries de testes realizadas em condições similares de sorção de óleo mineral em filtros de *Salvinia herzogii* e de Turfa, sob vácuo. No primeiro ensaio foram filtrados 21,4 litros de emulsão através de um filtro preparado com 7,3 g de biomassa até a observação da saturação do mesmo pelo aparecimento de óleo livre no filtrado (“breakthrough”). A retenção total foi de 10,16 g de óleo de um total de 11,41 g (89% de sorção), ou 1,39 g de óleo por grama de sorvente. Todos os estudos de filtração empregaram emulsões preparadas com óleo de Marlin.

Na segunda série o filtro com 7,0 g de biomassa reteve 7,87 g de óleo durante a passagem de 16 litros de emulsão contendo 8,68 g de óleo, o que representa uma capacidade de sorção de 1,12 g de óleo por grama de biomassa, ou 91% do óleo contido. A diferença de retenção, em termos de massa de óleo por massa de filtro, corresponde a 19%, o que representa um valor relativamente elevado. No entanto, observando do ponto de vista da eficiência da remoção, esta variou entre 89 e 91%. Estas diferenças são aceitáveis, principalmente se for levado em conta que cada uma das etapas teve a duração de vários dias. Entre a obtenção de cerca de 1 L de emulsão, sua filtração, extração e análise dos filtrados, decorria um período de tempo de mais de 3 horas, assim eram realizadas no máximo duas filtrações de 1 L por dia, o que pode contribuir de algum modo para a observação de erros desta ordem.

No ensaio 1 a turfa apresentou uma retenção total equivalente a 0,30 g de óleo por grama de turfa ou 72% do óleo contido. No teste 2 a retenção diminuiu para 51% do óleo ou 0,18 g de óleo por grama de turfa (vide Figura 46).

Estas diferenças de resultados para o caso da turfa são ainda mais elevadas do que as observadas para a biomassa da *Salvinia herzogii*. A única diferença observada entre as duas séries de filtrações, com filtro de *Salvinia herzogii* diz respeito à concentração das emulsões, que eram ligeiramente superiores na primeira série de experimentos do que na segunda. A concentração das emulsões filtradas na primeira série eram em média de 500 mg/L enquanto que na segunda série, as concentrações se situavam na faixa de 400 mg de óleo/L.

Tabela 14. Acumulação de óleo nos testes de batelada realizados com a passagem de emulsões através de filtros de *Salvinia herzogii*, vazão= 0,45 L/min.

Volume de emulsão tratada (mL)	Acumulação(g de óleo retida no filtro/ g de óleo na alimentação)	Massa de óleo retida pelo filtro (g)	Volume de emulsão tratada (mL)	Acumulação (g de óleo retida no filtro/ g de óleo na alimentação)	Massa de óleo retida pelo filtro (g)
TESTE 1			TESTE 2		
730	0,93	0,44	1000	0,94	0,60
670	0,91	0,33	1000	0,98	0,59
1000	0,94	0,80	1000	0,90	0,72
1000	0,90	0,57	1000	0,88	0,55
1000	0,87	0,39	1000	0,92	0,50
1000	0,94	0,38	1000	0,98	0,43
1000	0,97	0,39	1000	0,98	0,51
1000	0,92	0,43	1000	0,89	0,42
1000	0,90	0,41	1000	0,92	0,48
1000	0,90	0,46	1000	0,90	0,39
1000	0,90	0,51	1000	0,89	0,46
1000	0,88	0,41	1000	0,90	0,44
1000	0,85	0,34	1000	0,85	0,42
1000	0,90	0,44	1000	0,90	0,44
1000	0,91	0,60	1000	0,79	0,41
1000	0,84	0,48	1000	0,84	0,50
1000	0,83	0,36	-	-	-
1000	0,86	0,51	-	-	-
1000	0,90	0,46	-	-	-
1000	0,88	0,50	-	-	-
1000	0,86	0,47	-	-	-
1000	0,80	0,48	-	-	-

Tabela 15. Acumulação de óleo em filtros de Turfa, vazão = 0,45 L/min.

Acumulação(g de óleo retida no filtro/ g de óleo na alimentação)	Massa de óleo retida pelo filtro (g)	Acumulação(g de óleo retida no filtro/ g de óleo na alimentação)	Massa de óleo retida pelo filtro (g)
TESTE 1		TESTE 2	
0,38	0,21	0	0
0,82	0,68	0,70	0,44
0,75	0,55	0,74	0,48
0,80	0,62	0,58	0,34

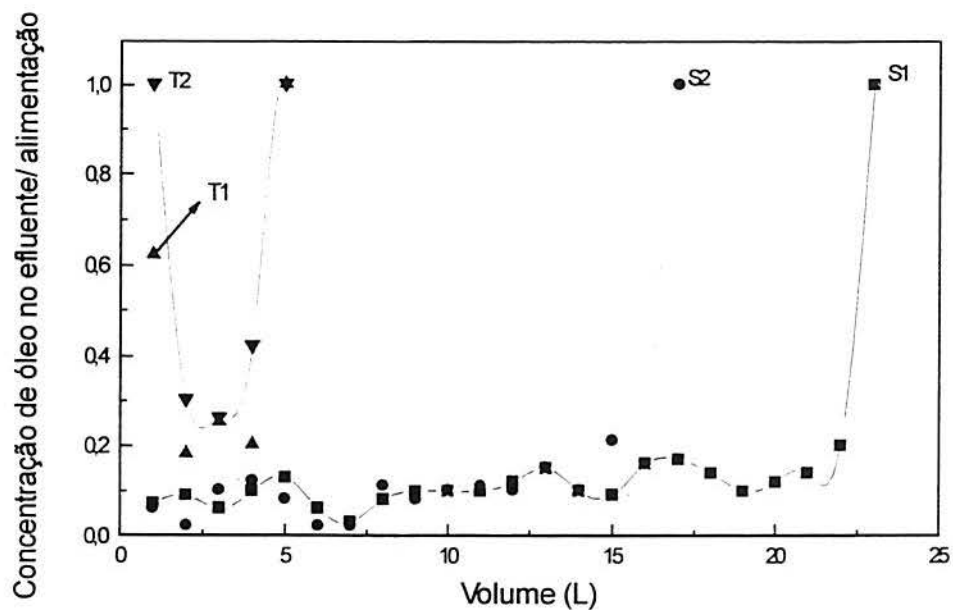


Figura 46. Relação entre as concentrações de óleo no filtrado e nas emulsões (por batelada) nos filtros de *Salvinia herzogii* (S1, S2) e turfa (T1, T2). C = concentração de óleo no filtrado;  $C_0$  = concentração de óleo na emulsão a ser filtrada.

Foi observado durante os experimentos que a biomassa seca da *Salvinia herzogii* após prensagem se mantém firme na forma de filtro, podendo ser manuseada sem qualquer dificuldade. O filtro apresenta boa resistência mecânica, permanece intacto após períodos relativamente longos. Os filtros de turfa não apresentam o mesmo comportamento, estes se

rompem com facilidade, o manuseio é difícil. Para poder realizar a operação de filtração foi necessário prensar os filtros de turfa entre dois discos metálicos perfurados. Este comportamento da turfa é explicado pela suas características de molhabilidade em água apresentadas anteriormente.

Para uso na forma de filtros prensados a biomassa seca da *Salvinia herzogii* apresenta boas características, tanto quanto a sua eficiência na remoção de óleos em emulsões como nas suas propriedades de resistência mecânica.

#### 4.3.4 Sorção contínua de óleos emulsificados em leito de *Salvinia herzogii*

A Figura 47 apresenta a curva "breakthrough", ou de saturação, para a operação de uma coluna com 700 g de biomassa seca de *Salvinia*. A saturação da coluna foi observada após a passagem de 2320 L de emulsão ou 590 g de óleo, o que representa 0,84 g de petróleo por g de biomassa. Observou-se até o volume de 1840 L uma retenção de óleo constante e superior a 95%.

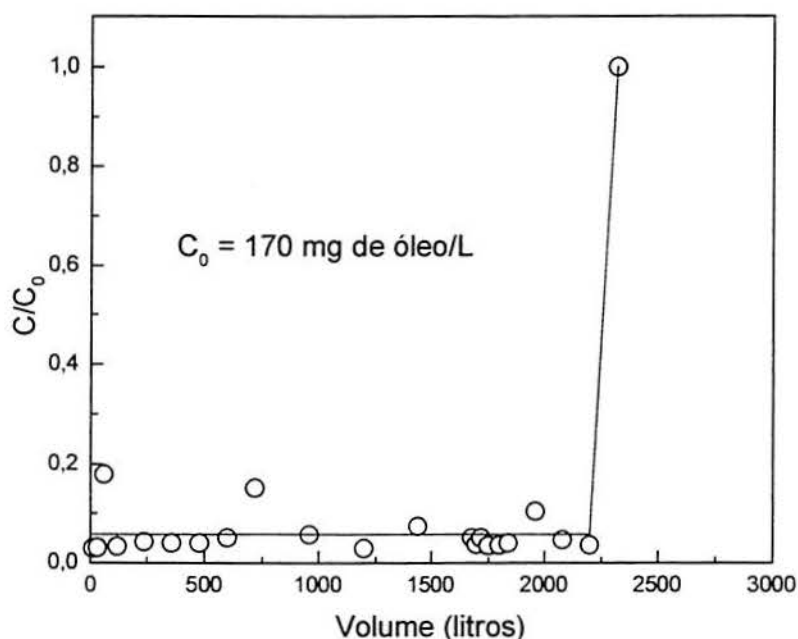


Figura 47. Curva de saturação da coluna de sorção com leito de biomassa de *Salvinia herzogii*. Altura do leito = 30 cm, volume ocupado = 4,8 L, vazão = 2 L/ min, massa de sorvente = 701,7 g,  $C$  = concentração de saída,  $C_0$  = concentração de alimentação. Óleo de Namorado.

A Figura 48 apresenta os resultados comparativos, de sorção de óleo mineral, de 4 séries sequenciais de experimentos empregando as colunas com leitos com turfa ou biomassa picada de 30 cm de altura. Os leitos de turfa empregaram 1000 g de material e os leitos de *Salvinia* 900 g. Os resultados são equivalentes, para os ensaios que tiveram 8 horas de duração empregando emulsões com altos ou baixos teores de óleo. As concentrações finais de óleo no efluente tratado foram similares o que significa que, em meio aquoso, os sorventes disponibilizam toda a área superficial e interna disponível (praticamente a mesma), e sorvem água e óleo pelos mecanismos já discutidos de capilaridade e molhabilidade (hidrofóbica e hidrofílica).

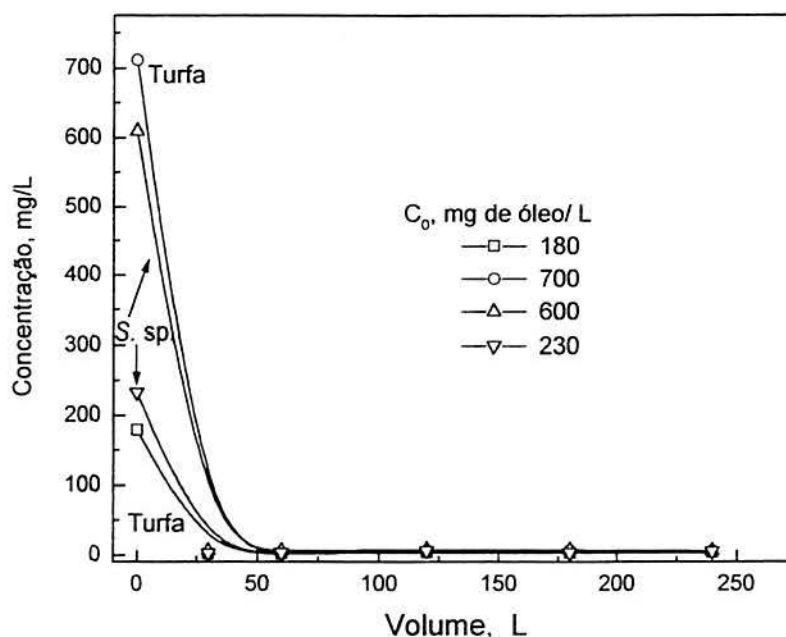


Figura 48. Sorção contínua de óleos em leitos de turfa e de *Salvinia* empregando emulsões com teores diferenciados de óleo. Valores altos (700 e 800 ppm.) e baixos (180 e 230 ppm). Vazão de 0,5 L/min. O valor de concentração da emulsão no volume zero representa o valor da concentração de alimentação.

Os resíduos dos sorventes contendo óleos devem ter um destino que garanta sua estabilidade e no melhor dos casos tenham um uso industrial. Neste caso em particular, a alternativa de queima, na conversão em calor, parecer ter um bom potencial. A Tabela 16 apresenta uma comparação dos valores de poder calorífico superior (PCS) encontrados para a

*Salvinia* e a turfa, tanto para as amostras *in natura*, como para as amostras dos resíduos das colunas após sorção de óleo. Os resíduos apresentam valores bastante elevados de capacidade calorífica visando ao seu aproveitamento energético.

Tabela 16. Poder calorífico superior, cal/ g, das amostras (isenta de umidade e cinzas) de *Salvinia* e turfa, *in natura*, e após emprego dos materiais com preenchimento de colunas de sorção de óleo.

Sorvente	Características	Poder Calorífico (cal/g)
<i>Salvinia</i>	<i>In natura</i>	3569
	Resíduo coluna 600 ppm	4732
	Resíduo coluna 230 ppm	4261
Turfa	<i>In natura</i>	4018
	Resíduo coluna 700 ppm	4760
	Resíduo coluna 180 ppm	4762

A amostra natural da biomassa tem um PCS de 3569 cal/g que se eleva a valores de 4732 cal/g para o resíduo do leito da coluna alimentada com emulsões de 600 ppm e para 4261 para o resíduo da coluna na qual foram percoladas emulsões de 230 ppm. No caso da turfa a amostra natural tem PCS de 4018 cal/g e apresenta em ambos os casos, de resíduo das colunas com 700 e com 180 ppm, valores de 4760 cal/g. Para efeitos de comparação, os carvões brasileiros possuem valores médios de poder calorífico da ordem de 2200 a 4870 cal/g (Normann, 1999).



Devido ao óleo contido nos resíduos de coluna, estes apresentam boas características de adesão podendo ser compactados na forma de briquetes, o que possibilitaria um melhor manuseio deste resíduo. Experimentos preliminares, realizados em laboratório, mostraram que é possível obter briquetes dispensado o uso de qualquer tipo de ligante além do óleo residual.

### 4.3.5 Estudos de sorção de outros compostos orgânicos

#### 4.3.5.1 Estudos cinéticos e de sorção de azul de metileno

Os estudos de sorção de corante seguem a mesma sistemática empregada na obtenção da isoterma para o óleo emulsificado. Com o azul de metileno (AM) foram empregadas soluções aquosas de concentrações crescentes agitadas com massas conhecidas de sorvente. Após 120 minutos de contato a fase sólida foi separada por filtração e o teor de azul de metileno residual foi determinado por Absorção Molecular em 660 nm. As isotermas de adsorção do AM em solução são apresentadas nas Figuras 49 e 50.

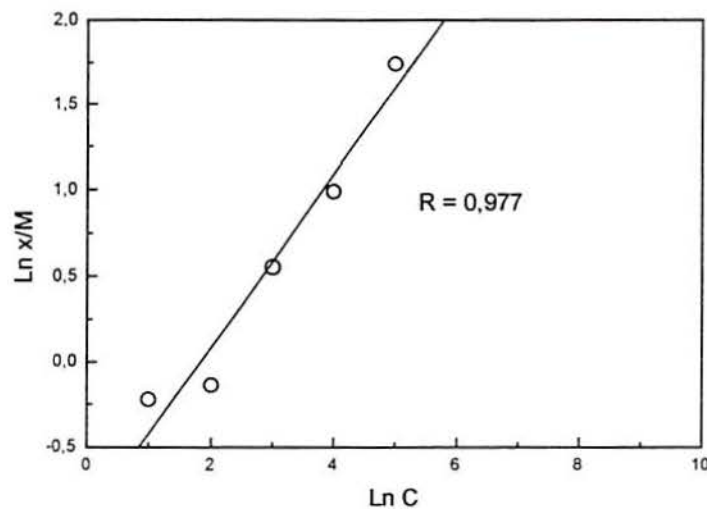


Figura 49. Isoterma de Freundlich sistema *Salvinia*-azul de metileno.  $C_0 = 40 \text{ mg/L}$ .

Os valores de sorção encontrados no estudo das isotermas (142 mg/g de biomassa seca) são compatíveis com os valores encontrados por outros autores, (Fincato, Walber e Schneider, 1998) que estudaram a remoção da coloração rosa da Rodamina B (massa molar = 479 g/mol) de efluentes industriais com a biomassa da *Salvinia herzogii*. Os autores verificaram a eficiência da biomassa na remoção deste corante e a capacidade de sorção obtida foi de 133 mg/ g de sorvente.

A molécula de AM não é totalmente apolar, sua fórmula corresponde a um cloreto de diamino (cloreto de 3,7-bis (dimetilamino)-5-fenotiazino), sal com características hidrofílicas uma vez que é parcialmente solúvel em água. Ainda a molécula de AM possui um tamanho elevado, sendo que apresenta uma distribuição espacial planar, diferente dos hidrocarbonetos que mesmo com massas molares elevadas apresentam cadeias longas e flexíveis. As moléculas de AM não podem, por efeitos estéricos, penetrar em microcapilares do mesmo modo que cadeias de hidrocarbonetos, que são os principais constituintes do petróleo. O intervalo de concentrações iniciais das soluções de AM, empregadas neste estudo, era sempre nominalmente menor que as concentrações empregadas nas emulsões oleosa pois mesmo as soluções diluídas de AM são intensamente coradas. Os valores de sorção do AM encontrados no estudo das isotermas (142 mg/ g de biomassa seca) são inferiores aos encontrados para o óleo em meio aquoso (340 mg/ g).

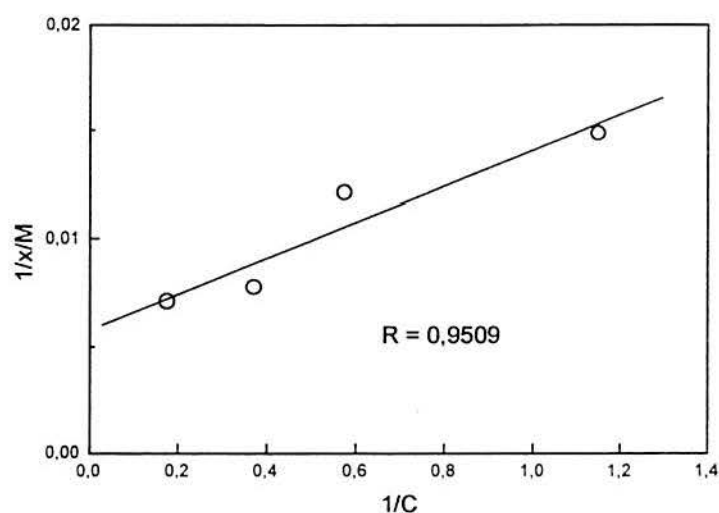


Figura 50. Isoterma de Langmuir, sistema *Salvinia*-azul de metileno.

Do mesmo modo que para o óleo, tanto Freundlich como Langmuir são modelos adequados para a adsorção no sistema *Salvinia* - azul de metileno. Os ajustes das equações para o modelo de Freundlich apresentam valores levemente superiores aos da equação de Langmuir. O modelo de Langmuir é particularmente útil pois partindo das suas premissas teóricas relativas à cinética e ao equilíbrio na formação de uma monocamada permite o cálculo da área superficial de sólidos.

Os resultados da cinética de sorção, apresentados na Figura 51, demonstram que a redução do teor de corante ocorre em períodos curtos e que o equilíbrio é atingido em aproximadamente 70 minutos de contato. A redução de 90% do teor inicial do azul de metileno forneceu um valor de equilíbrio de 16 mg de AM por grama de sorvente. Os valores encontrados foram muito inferiores aos encontrados no estudo das isotermas. Foram empregadas concentrações iniciais 5 vezes menores. O uso de soluções mais diluídas não invalida o estudo, na realidade o experimento verificava além da cinética de sorção a capacidade de descorar soluções muito diluídas mas ainda intensamente coradas. Uma vez que a concentração da solução inicial era mais baixa, certamente diminuía-se assim a probabilidade de interação das moléculas de AM com o sorvente.

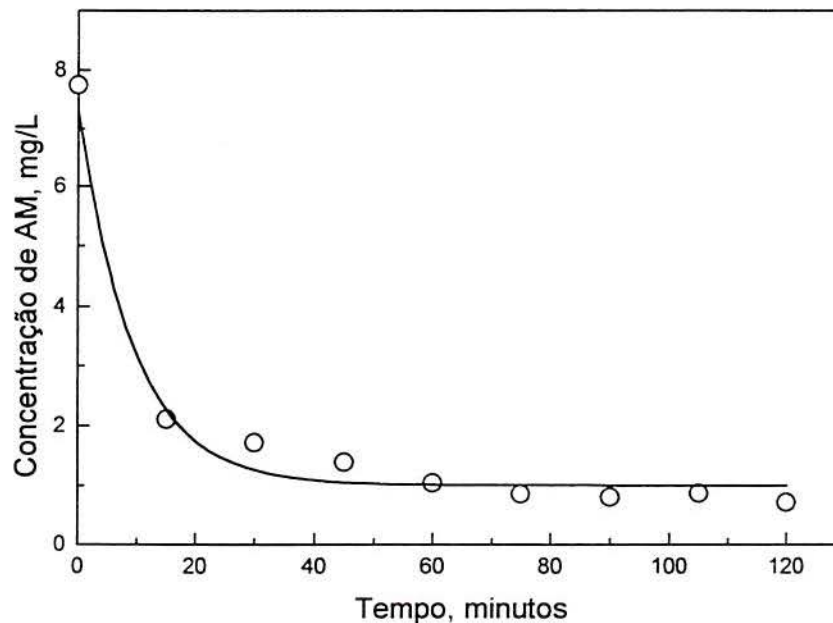


Figura 51. Cinética de sorção de azul de metileno em solução pela biomassa da *Salvinia herzogii*,  $C_0 = 8 \text{ mg/L}$ .

#### 4.3.5.2 Sorção/filtração de soluções diluídas de azul de metileno

Os estudos foram realizados com o objetivo de avaliar a capacidade de sorção-filtração de soluções diluídas de azul de metileno (AM) através de filtros com a biomassa de *Salvinia*.

O preparo dos filtros foi realizado com a mesma metodologia descrita anteriormente para a filtração das emulsões (3.4.5).

Na utilização de *Salvinia herzogii* como filtro de soluções aquosas diluídas de AM são reportados os resultados de testes em batelada. Foram filtrados 51 litros de soluções com concentrações da ordem de 25 mg/L através de um filtro com 7 g de biomassa até a observação da saturação do mesmo pela análise do filtrado por Absorção Molecular e pela observação visual de coloração no filtrado. A filtração do AM foi realizada durante um período equivalente a vários dias. A cada interrupção na filtração corresponde um ponto de descontinuidade na curva “breakthrough”. A acumulação de AM no filtro foi de 66 mg por grama de sorvente.

Verifica-se, ao comparar os valores de concentrações iniciais das soluções de AM utilizadas nos três tipos de experimentos (isoterma de sorção, cinética e sorção/filtração), que quanto mais elevada for esta concentração inicial maior era o valor encontrado ao final. É importante observar que esta observação satisfaz a condição imposta pela isoterma, tanto Freundlich, como Langmuir, em que a quantidade de adsorvido é proporcional à concentração.

A segunda consideração a ser feita diz respeito ao modo como o processo de sorção/filtração se desenvolveu. Observa-se uma saturação gradual do filtro pelo crescimento lento da curva. Isto ocorre provavelmente devido ao tamanho das moléculas do corante (massa molar = 373,9 g/mol), sugerindo que o AM se deposita lentamente sobre a superfície da biomassa seca, diminuindo a área disponível para a sorção. Este mecanismo explica o comportamento dos filtros da biomassa seca da *Salvinia herzogii* frente a moléculas grandes.

Os resultados permitem concluir que a biomassa seca da *Salvinia herzogii* remove eficientemente corantes de efluentes aquosos, sendo que a cinética para o caso do Azul de metileno é bastante rápida.

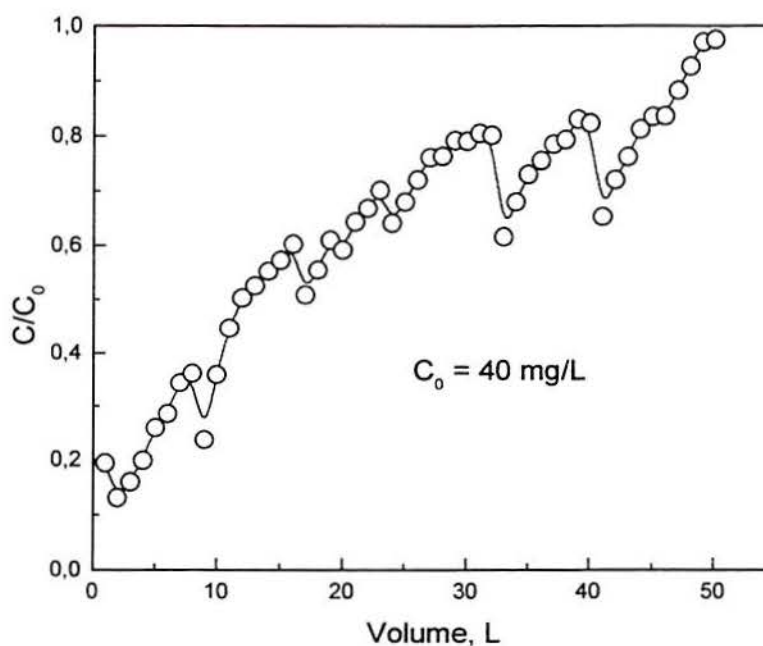


Figura 52 Curva "breakthrough" para a sorção-filtração de AM em água com filtros de *Salvinia herzogii*. C = concentração de AM no filtrado; C<sub>0</sub> = Concentração de AM na solução a ser filtrada, 40 mg/L.

#### 4.3.5.3 Sorção/Filtração soluções de tensoativos em água

Os estudos foram realizados com o objetivo de avaliar a capacidade de sorção-filtração de soluções diluídas de tensoativo através de filtros com a biomassa de *Salvinia*.

O preparo dos filtros foi realizado conforme descrição anterior para o tratamento das emulsões e do AM. Na utilização da biomassa como filtro para soluções do tensoativo Lauril etersulfato de sódio (LES) são reportados os resultados de testes realizados com concentração de alimentação de 150 mg/L, 50 e 20 mg/L.

Os valores iniciais de concentração de tensoativo na saída da coluna foram elevados e o mesmo foi observado em vários ensaios. Tal comportamento se deve provavelmente à remoção do biofilme presente no macrófito e que apresenta propriedades tensoativas. Observou-se que as soluções filtradas apresentavam mais espuma do que o esperado em

função da concentração inicial de solução empregada. A leitura das concentrações das soluções realizada por meio da turbidimetria confirmou um aumento de concentração. O comportamento não esperado levou à repetição dos ensaios, demonstrando que de algum modo o tensoativo empregado durante a filtração, à vácuo, promovia a remoção de algum material próprio da biomassa que também apresentava características tensoativas. Provavelmente o tensoativo promoveu a “lavagem” da superfície da biomassa retirando substâncias com características tensoativas presentes nos biofilmes ou mesmo ceras.

Os resultados apresentados na Figura 53 mostram que, na filtração de soluções com concentração igual a 150 ppm, a saturação do filtro ocorreu após a passagem de um volume de 26,5 L. A saturação se verificou por obstrução do filtro, não só para esta concentração, mas em todos os experimentos de filtração de tensoativos realizados. A utilização do filtro de *Salvinia herzogii* permitiu rendimentos da ordem de 95% na remoção do soluto. A retenção final foi de 0,37 g do surfactante por g de biomassa para o uso de concentrações iniciais de 150 mg/L.

Para soluções de tensoativo mais diluídas a eficiência dos filtros foi mais baixa como pode ser verificado na Figura 53. Os valores das concentrações dos filtrados no emprego de soluções com 50 mg/L eram duas vezes maiores que os valores finais obtidos para a filtração da solução de 150 mg/L, sendo que a obstrução do filtro ocorreu na passagem de 48 L de solução.

Para a filtração da solução com 20 mg/L os filtrados apresentavam valores de concentração cinco vezes maiores que os encontrados para a solução a 150 mg/L, demonstrando uma capacidade de retenção ainda mais baixa. A obstrução do filtro nestes casos ocorreu a volumes muito maiores (88L).

É provável que na filtração deste tipo de material se forme uma torta (observado o aparecimento de uma massa branca pulverulenta sobre o filtro) que se deposita sobre os poros da biomassa auxiliando na filtração. Quanto mais concentrada for a solução a ser filtrada mais rapidamente se dará a obstrução do filtro. A obstrução foi a causa da interrupção das filtrações pois mesmo aumentando o vácuo não foi possível prosseguir com o processo. À medida que aumentam as diluições os solutos se depositam em menor grau. O tipo de interação da biomassa com o tensoativo não difere muito daquele que ocorreu com o Azul de Metileno. O tensoativo empregado Lauril etersulfato de sódio (LES), também apresenta uma polaridade e

uma estrutura com cadeia carbonada com características apolares. No caso apenas a porção apolar do tensoativo apresenta interação hidrofóbica com a biomassa.

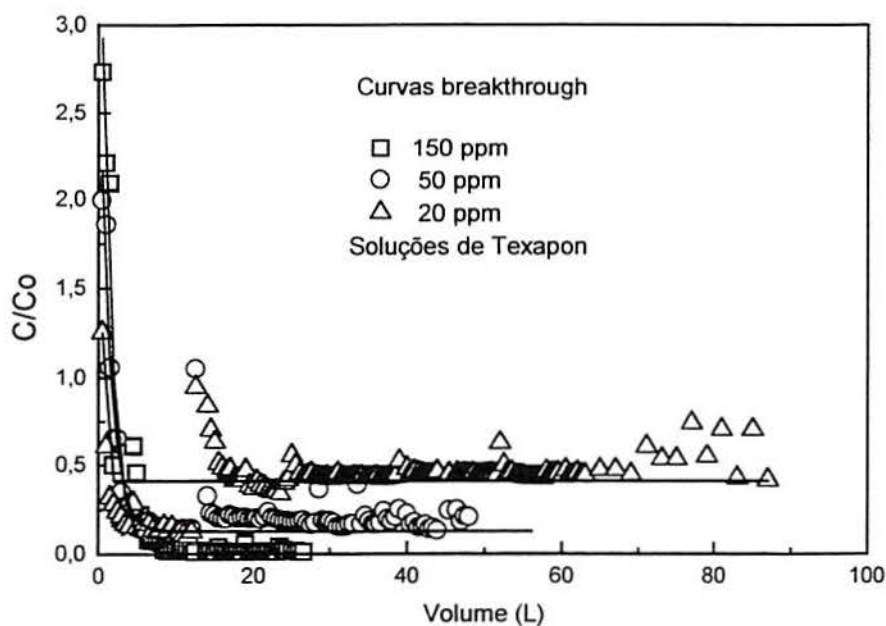


Figura 53. Curva “breakthrough” para a sorção/filtração do LES em soluções aquosas, utilizando filtros de *Salvinia herzogii*.  $C$  = concentração de LES no filtrado;  $C_0$  = Concentração de LES na solução a ser filtrada.

Não foi possível realizar estudos cinéticos ou de isotermas de sorção com o tensoativo devido ao comportamento peculiar do sistema biomassa-tensoativo. Verificou-se, conforme já foi mencionado, um aumento na concentração de tensoativo em relação às concentrações iniciais empregadas, devido a uma possível remoção de material próprio da biomassa (biofilme).



## 5 ASPECTOS ECONÔMICOS ENVOLVIDOS

Os fatores fundamentais na introdução de um produto alternativo como a biomassa seca de um macrófito como sorvente para o tratamento de efluentes ou para remediação de acidentes por derrames de óleos seriam, em princípio, aqueles ligados ao ciclo de existência do produto, compreendendo as seguintes fases:

- Fase de introdução do novo produto, quando o controle da cadeia de produção se dá por domínio tecnológico, basicamente pesquisa e desenvolvimento.
- Fase de difusão, quando o controle se dá por domínio do processo de produção.
- Fase de maturidade, quando o controle passa para o âmbito das relações comerciais e dos mercados.

Segundo Batalha, 1997, uma inovação tecnológica pode ser classificada de acordo com a "natureza intrínseca" da idéia inovadora. As inovações de caráter predominantemente tecnológico (que não são predominantemente mercadológicas) não deve ser assunto exclusivo de engenheiros e técnicos. Do ponto de vista do autor, os profissionais de marketing são indispensáveis no processo de análise e de lançamento de novos produtos ou de novas tecnologias. Aspectos de demanda do produto, oferta, considerações quanto à natureza biológica de produção, principalmente no que diz respeito à sazonalidade, assim como mecanismos de comercialização são fatores, que devem ser ponderados. Além disto devem ser abordados aspectos de contorno dinâmicos decorrentes de fatores políticos, econômicos e financeiros, tecnológicos, sócio-culturais e legais ou jurídicos.

A biomassa seca da *Salvinia herzogii* representa um produto renovável, objeto atual de coleta por suas características de planta invasora. No entanto em economia de mercado não deve persistir esta característica de obtenção de matéria-prima e conseqüente contribuição à formação do preço. As particularidades para a formação do preço do produto (Moreira, 1984) consistem basicamente na questão da sazonalidade das safras (sendo produto vegetal), as dificuldades relativas à formação de estoques (em função da sua perecibilidade, meio de transporte, etc) e a contribuição dos custos de comercialização. O comportamento de oferta e

demanda faz variar os preços a partir dos custos fixados pela produção e comercialização (Silva, 1998).

Ao contrário da turfa, a biomassa da *Salvinia herzogii* constitui matéria-prima renovável a curto prazo, uma vez que a geração de uma turfeira é secular. A produtividade média da *Salvinia herzogii* é de 25 a 123 kg/ ha.dia segundo Reddy e Debusk, 1987, citados por Schneider, 1995, e a sua exploração deve levar em conta custos de produção que contabilizam:

- 1) coleta;
- 2) lavagem;
- 3) escoamento água e secagem, o uso da energia solar pode ser adequado à resolução do problema.
- 4) compactação ou moagem;
- 5) armazenamento;
- 6) transporte.

A utilização da planta como sorvente para óleos, leva à consideração do seu emprego em duas finalidades principais:

- 1) Seu uso sistemático no polimento final de efluentes oleosos, como material sorvente na forma de filtros ou em leitos de escoamento fixo ou expandido;
- 2) Seu uso emergencial como "filtros de retenção", ou a granel, na remediação de acidentes envolvendo derrames de óleos.

As considerações gerais de estimativas de custos seguem essas possíveis aplicações.

### 5.1 Sorvente no polimento final de efluentes oleosos

Neste caso a biomassa, dependendo do "design" das colunas ou filtros, pode ser utilizada sem moagem, apenas compactada, a vazão de operação das colunas depende do grau de compactação do enchimento das colunas. O uso da planta inteira compactada é uma forma adequada de imobilização da biomassa. Quando moída a biomassa permite maior compactação do leito, com efeitos mais notáveis de inchamento, causando o surgimento de caminhos preferenciais no leito e mesmo a obstrução do leito, o que diminui a eficiência do processo, causando inclusive a sua interrupção.

Colunas em série com capacidade para 100 L, contendo a biomassa compactada e empregando bombas para a operação em fluxo ascendente devem ser uma resposta eficiente à necessidade de operação contínua no tratamento de efluentes constituídos de emulsões oleosas. A operação de um circuito em série de colunas intercambiáveis torna fácil o seu transporte, instalação e a substituição de elementos saturados.

Segundo Costa, 1998, o custo de implantação de um sistema de adsorção para o polimento final para efluentes de indústria metalúrgica com colunas de percolação com capacidade para 1000 L, é da ordem de US\$ 4000 para o tratamento de 3000 L de efluente/hora e o custo mensal operacional de US\$ 1500. Foram considerados os valores de mercado para a instalação de um sistema constituído de 1 bomba de recalque, 2 bombas dosadoras, 3 tanques com capacidade de armazenamento de 1 m<sup>3</sup> cada, os registros, as tubulações e os custos de mão-de-obra.

A construção de sistemas semelhantes, para tratamento de efluentes oleosos, no momento atual, implica numa divergência dos valores citados por Costa, dentro de uma faixa relacionada com a variação de salários e preços dos componentes praticados no mercado.

## 5.2 A *Salvinia herzogii* como sorvente para derrames

Para as situações emergenciais de derrames de óleo sobre águas a biomassa deve ser empregada após moagem. O óleo espalhado em uma superfície líquida é rapidamente sorvido pela biomassa, auxiliando na contenção de manchas. Neste caso a retirada final do óleo contido pelo sorvente deve ser complementada pelo uso de raspadores.

A biomassa tem, segundo o desenvolvimento do presente trabalho, um potencial destino no seu uso como sorvente para óleos. No entanto o emprego da *Salvinia herzogii* como sorvente comercial, ou seja, a sua demanda depende basicamente de oferta e de características mercadológicas que lhe possam ser incorporadas.

Atualmente o mercado de sorventes empregados no setor industrial em derrames de óleos, ou seja, os sorventes de uso emergencial, nas empresas sujeitas a este tipo de acidente, são representados basicamente por turfas de procedência canadense associadas ao uso de contentores de poliuretano reutilizáveis. A turfa é comercializada de dois modos, na forma de preenchimento para tubos flexíveis de tecido a US\$ 10.00/ kg e a granel em embalagens de diversos tamanhos a custo de US\$ 5.00/ kg. Devido ao seu elevado custo a turfa tem sido utilizada após o emprego de outros materiais ineficientes, mas normalmente disponíveis como areia e serragem.

Kuyucak, 1990, citado por Schneider, 1995, após estudar os custos de produção de biossorventes à base de algas marinhas, levando em conta as operações de coleta, deságue, secagem, prensagem, embalagem e transporte, concluiu que a realização destas operações com as mesmas permite que sejam vendidas a um preço de US\$ 2,00 por kg de pó seco. O mesmo autor enfatizou que qualquer biossorvente especialmente produzido apresenta um menor custo do que resinas de troca iônica, cujo preço varia de US\$ 8,00 a 20 por kg.

No presente trabalho o custo de produção de 1 kg de biomassa seca com cerca de 15 % de umidade foi estimado como de R\$ 1,20, ou seja cerca de US\$ 0,65. Foram consideradas as despesas com mão-de-obra e energia para as operações de coleta, lavagem, escoamento, secagem por energia solar, moagem, embalagem, transporte e estocagem em silos.

A previsão de investimentos da ordem de R\$ 1500,00 (US\$ 800,00) incluem a construção de uma plataforma de 10 m<sup>2</sup> para escoamento da água e secagem ao sol, aquisição de moinho de facas e construção de um silo de armazenamento em tela e plástico com capacidade para 5 m<sup>3</sup> de biomassa seca. As instalações contribuem com 10 % de depreciação ao mês como taxa de ocupação. Não foram considerados investimentos de aquisição de terrenos.

Todos os custos acima mencionados podem sofrer desvios da ordem de 30 % devido a fatores como variações climáticas que prolonguem o tempo de secagem ou contribuam para o perecimento da biomassa estocada e aumento no preço de combustíveis.

### **5.3 Proposta de utilização da biomassa seca da *Salvinia herzogii***

A Figura 54 apresenta um fluxograma como proposta para o uso e disposição final da biomassa seca da *Salvinia herzogii*. É possível prever a utilização da biomassa na seguinte seqüência de operações:

- 1) Coleta
- 2) Lavagem
- 3) Secagem seguida de
- 4) Compactação direta ou moagem
- 5) Armazenamento
- 6) Transporte
- 7) Utilização em tratamento de efluentes ou em derrames acidentais
- 8) Após a utilização o resíduo saturado, será novamente transportado, retornando à origem
- 9) O resíduo pode ser queimado proporcionando calor para auxiliar na secagem das biomassas que estiverem sendo colhidas e lavadas.

Se as distâncias a serem percorridas no transporte da biomassa não forem muito grandes é perfeitamente possível reutilizar o material residual reduzindo os problemas de disposição final e reduzindo os tempos de secagem pela geração de energia para tanto. Considerando valores médios de poder calorífico de carvões do sul do Brasil, utilizados industrialmente, da ordem de 2200 a 4870 cal/g (Normann, 1999), com teores de cinza variáveis em torno de 30 % ou mais e teores de enxôfre de até 8 %, os resíduos de colunas acima estudados são energeticamente viáveis.

É importante que se tenha uma visão global a cerca do emprego deste tipo de material em escala industrial. Nesta visão deve-se ter em conta que os custos de transporte na maioria da vezes oneram os materiais inviabilizando o seu aproveitamento. No entanto a onipresença deste macrófito permite que seja empregado sempre nas proximidades de locais de seu crescimento. A incidência geográfica da *Salvinia herzogii* pode superar a questão relativa a seu transporte em longos percursos.

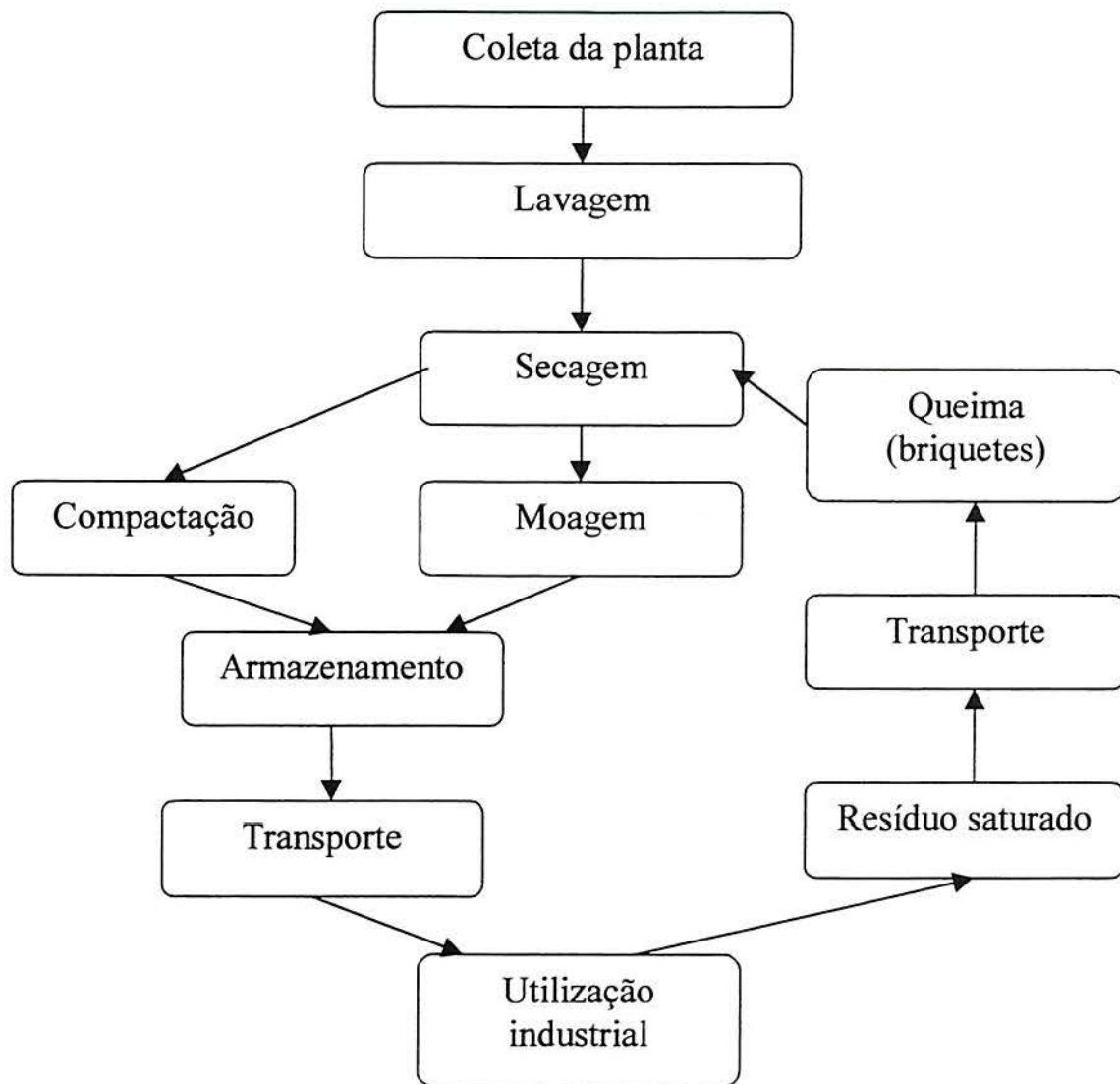


Figura 54. Esquema proposto para a utilização da biomassa seca da *Salvinia herzogii*.

## 6. CONCLUSÕES

1. A biomassa seca da *Salvinia herzogii* apresenta propriedades químicas, físicas e físico-químicas que permitem prever seu potencial uso como sorvente para óleos e outros compostos orgânicos. A biomassa pode ser utilizada como sorvente para derrames de óleo, na ausência de água, em filmes espalhados em superfícies aquáticas, na forma de filtros compactados ou em colunas de sorção para o tratamento de efluentes líquidos, ou acidentes (derrames), contendo compostos orgânicos.

2. Os mecanismos envolvidos na sorção de substâncias apolares são a interação hidrofóbica na superfície dos tecidos (adsorção) e o efeito capilar responsável pela absorção das substâncias apolares na superfície de raízes e folhas. As características hidrofóbicas da biomassa da *S. herzogii* são função da morfologia e composição de suas folhas e raízes e do recobrimento de sua superfície por biofilmes e ceras. A etapa determinante da cinética de sorção dos óleos é a sucção capilar.

3. Comparado com a turfa, o sorvente comercial atualmente empregado na maioria dos derrames de petróleo, os custos de produção da biomassa seca da *Salvinia herzogii* representam cerca de 15 % do preço final de mercado da turfa. O rendimento obtido na utilização da *S. herzogii* é muito superior ao obtido com o emprego da turfa. A elevada produtividade, em climas tropicais e temperados, e a incidência geográfica da planta com custos menores de transporte, caracterizam o potencial na utilização como sorvente comercial de óleos.



## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As seguintes sugestões são apresentadas para o desenvolvimento de trabalhos futuros:

- a) Aplicar a técnica de tratamento de efluentes, estudada no presente trabalho, empregando a biomassa na forma de filtros (em leitos compactados ou expandidos) a nível de planta piloto. Avaliar as características hidráulicas do processo, avaliar os custos globais após a determinação dos parâmetros de processo.
- b) Estudar a produção da biomassa empacotada para a utilização em derrames acidentais. Avaliar os custos de produção e avaliar as características de utilização a nível industrial.
- c) Verificar as características de produção da *Salvinia herzogii*, nas condições ambientais do Rio Grande do Sul. Estudar a produção do macrófito em larga escala para viabilizar o seu uso industrial.
- d) Estudar as propriedades de sorção de óleos pela biomassa de outros vegetais abundantes no Estado e com elevada produção de biomassa.
- e) Estudar características de disposição final de biomassas contendo resíduos de compostos orgânicos sorvidos.
- f) Estudar os benefícios ambientais promovidos pela planta durante o seu crescimento em águas que apresentem excesso de nutrientes do tipo nitrogênio e fósforo.

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ADAMSON, A. W. e GAST, A. P. *Physical Chemistry of Surfaces*, 6 th ed, Wiley-Interscience, N. Y., 1997, 784p.
2. ADAMSON, A. W. *Physical Chemistry of Surfaces*, 5 th ed., Wiley, N.Y., 1990, 662p.
3. ALLEN, S.J., McKAY, G.e KHADER, K. Y. H. The adsorption of acid dye onto peat from aqueous solution- solid diffusion model. *Journal of Colloids and Interface Science*, v.126, n.2, 517-24, 1988.
4. AMAZARRAY, M. T. M. R. R. Origem, distribuição e formas de transferência de elementos-traço na Lagoa Emboaba- Uma lagoa costeira do Estado do Rio Grande do Sul. São Carlos, 1992, 234p. Tese de Doutorado- Universidade de São Carlos.
5. BAILEY, S. E., OLIN, T. J., BRICKA, R. M., ADRIAN, D. D. A Review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Research*, v.33, n. 11, 2469-2479, 1999.
6. BATALHA, M. *Gestão agroindustrial. - Grupo de estudos e pesquisas agroindustriais* , v.1, Editora Atlas, SP, 1997, 573p.
7. BENNETT, G. F. The removal of oil from wastewater by air flotation: a review, *CRC Critical Review in Environmental Control*, v.18, n.3, 189-253, 1988.
8. BOUSHER, A., SHEN, X., EDYVEAN, R. G. J. Removal of coloured organic matter by adsorption onto low-cost waste materials. *Water Research*, v. 31, n. 8, 2084-2092, 1997.
9. BRADBURY, J. Composition for oil removal. *PCT International Application WO 93 14,034 22 Jul 1993*, 22p.
10. C.K.L., Cleaning up oil spills isn't simple. *Environmental Science and Technology*, v.7, 398-400, 1973.
11. CASTELLAN, G. W. *Físico-Química*, v. 1; *Livros Técnicos e Científicos*, R. J., 1982, 489p.
12. CHAFETZ, H. S. e BUCZYNSKY, C. Bacterially induced littrification of microbial mats. *Palaios*, v. 7, 277-293, 1992.
13. CHANG, H. T. e RITTMANN, B. E. Biofilmes loss during sample preparation for scanning electron microscopy. *Water Research*, v. 20, n. 11, 1451-1456, 1986.

14. CHOI, H. M. e CLOUD, R. M. Natural sorbents in oil spill cleanup. *Environmental Science and Technology*, v.26, 772-6, 1992.
15. CHOI, H.- M. e MOREAU, J. P. Oil sorption behavior of various sorbents studied by sorption capacity measurement and environmental scanning electron microscopy. *Microscopy Research and Technique*, n. 26,447-455, 1993.
16. COHEN, A. D., ROLLINS, M. S., ZUNIC, W. M. e DURIG, J. R. Effects of chemical and physical differences in peats on their ability to extract hydrocarbons from water. *Water Research*, v.25, 1047-60, 1991.
17. CORNELISSEN, G. VAN NOORT, P. C. M.; PARSONS, J. R. e GOVERS, H. A J. Temperature dependence of slow adsorption and desorption kinetics of organic compounds in sediments. *Environmental Science and Technology*, v.31, n.2, 454-460, 1997.
18. COSTA, C. A Sorção de cobre, níquel e zinco com o rejeito do beneficiamento de carvões e outros materiais alternativos. Dissertação de mestrado. PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALURGIA E MATERIAIS-UFRGS. 1998. 64p.
19. COUILLARD, D. The use of peat in wastewater treatment. *Water Research*, v.28, 1261-74, 1994.
20. CRAIG, V. S. J., NINHAM, B. W., PASHLEY, R. M. The effect of electrolytes on bubble coalescence in water. *Journal of Physical Chemistry*, v.97, 10192-97, 1993.
21. De PETRIS, R. (Leucadia Inc.) Oil sorbent products and method of making same. US 5,186,831 19 Feb 1993, 8p.
22. EGLIN, I., ROECK, U., ROBACH, F., TREMOLIERES, M. Macrophyte biological methods used in the study of the exchange between the Rhine river and the groundwater. *Water research*, v. 31, n. 3, 503-514, 1997.
23. FINCATO, F., WALBER, M., SCHNEIDER, I. A H. Remoção do corante Rodamina B de efluentes do tingimento de ágatas por adsorção na biomassa do macrófito aquático *Salvinia* sp. In: Adsorção'98, Florianópolis, SC, maio de 1998.
24. FLEMMING, H. -C. Sorption sites in biofilms. *Water Science and Technologie*, v. 32, n. 8, 27-33, 1995.

25. GERSBERG, R. M., ELKINS, B. V., LYON, S. R., GOLDMAN, C. R. Role of aquatic plants in wastewater treatment by artificial wetlands. *Water Research*, v.20, n.3, 363-368, 1986.
26. HIEMENZ, P.C. Principles of colloid and surface chemistry, Marcel Dekker, 2nd ed, N.Y., 1986, 815 p.
27. HOSTACHY, J.-C.; LENON, G.; PISICCHIO, J.L.; COSTE, C. AND LEGAY, C. Reduction of pulp and paper mill pollution by ozone treatment. *Water Science and Technology*, v. 35, n.2-3, 261-8, 1997.
28. INAGAKI, M., KONNO, H., TOYODA, M., MORIYA, K., KIHARA, T. Recovery of heavy oil sorbed into exfoliated graphite. *Environmental Technology for oil Pollution*, v. 1, 143-145, 1999.
29. IRGANG, B. E. Comunidades de macrófitas aquáticas da planície costeira do Rio Grande do Sul- Brasil: um sistema de declassificação. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Botânica. UFRGS, abril 2000, 149 p.
30. ISRAELACHVILI, J. N. e PASHLEY, R. M. Measurement of the hydrophobic interaction between two hydrophobic surfaces in aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 98, n.2, 500-514, 1994.
31. JANSE, J. H., VAN DONK, E., ALDENBERG, T. A model study on the stability of the macrophyte-dominated state as affected by biological factors. *Water Research*, v.32, n.9, 2696-2706, 1998.
32. JOHNSON, R.F., MANJREKAR, T.G. e HALLIGAN, J.E. Removal of oil from water surfaces by sorption on unstructured fibres. *Environmental Science and Technology*, v.7, 439-43, 1973.
33. JÖNSSON, A.-S.; JÖNSSON, C.; TEPPLER, M.; TOMANI, P. A e WÄNNSTRÖM, S. Recovery of dilute paper coating colour effluents by ultrafiltration. *Filtration and Separation*, 453-57, June, 1996.
34. KAN, A.T., FU, G. e TOMSON, M.B. Adsorption/Desorption hysteresis in organic pollutant and soil/sediment interaction. *Environmental Science and Technology*, v.28, 859-67, 1994.
35. KAWAI, H., UEHARA, M., GOMES, J. A JAHNEL, M. C., ROSSETO, R., ALEM, P., ROBERIO, M. D., TINEL, P. R., GRIECO, V. M. Pilot-scale experiments in water

- hyacinth lagoons for wastewater treatment. *Water Science and Technologie*, v. 19, 129-173, 1987.
36. KIMBROUGH, R. A e LITKE, D. W. Pesticides in streams draining agricultural and urban areas in Colorado. *Environmental Science and Technology*, v.30, n.3, 908-916, 1996.
37. KISSMANN, K. G. Plantas nocivas e infestantes. Tomo I. São Paulo: BASF Brasileira S. A ,1991, 608p.
38. KLEIN, J.; GUSLER, G. M. e COHEN, Y. Removal of organics from aqueous systems: dynamic sorption/ regeneration studies with polymeric resins. Novel adsorbents and their environmental applications. In *AIChE Symposium Series*, v.91,n. 309, 72-78, 1995.
39. KOLPIN, D. W.; THURMAN, E. M.,GOOLSBY, D. A. Ocurrence of selected pesticides and their metabolites in near-surface aquifers of the midwestern United States. *Environmental Science and Technology*, v.30, n.1, 335-40, 1996.
40. LEE, K. C. e KU, Y. Removal of chlorophenols from aqueous solution by anion-exchange resins. *Separation Science and Technology*, v.31,n.18, 2557-77, 1996.
41. LIN, S. H. e LIU, W. H. Continuous treatment of textile water by ozonation and coagulation. *Journal of Environmental Engineering*, v.120, n.2, 437-46, 1994.
42. MALTERER, T., MCCARTHY, B., ADAMS, R. Use of peat in waste treatment. *Mining Engineering*, 53-56, 1996.
43. MATHAVAN, G. N. e VIRARAGHAVAN, T. Coalescence/filtration of an oil-in-water emulsion in a peat bed. *Water Research*, v.26, 91-98, 1992.
44. MCDONALD, R. C. e WOLVERTON, B. C. Comparative study of astewater lagoon with and without water hyacinth. *Econ. Bot.* V. 34, 101-110, 1980.
45. MEULEMAN, A F. M. Performance of treatment wetlands, *Macrophytes Newsletter*, n. 20, 10-16, 1999.
46. MODAK, J. M. E NATAJARAN, K. A . Biosorption of metals using nonliving biomass- A review. *Minerals and Metallurgical Processing*, 189-196, 1995.
47. MOOS, L. P.; KIRSCH, E. J.; WUKASCH, R. F.e GRADY, C. P. L. Pentachlorophenol biodegradation –I. Aerobic. *Water Research*, v.17. n. 11, 1575-1784, 1983.
48. MOREIRA, <sup>a</sup> L. Princípios de engenharia de avaliação. Pini, S. P., 1984, 210p.
49. NASH, J.; COOPER, W.; NEE, V. e NIGIM, H. Oil spill recovery technology. In *Renewable energy* . Saying, A A M.,ed.-Oxford- pergamon Press. v 5., 2925-2929, 1992.

50. NEINHUIS, C. e BARTHLOTT, W. Characterization and distribution of water repellent, self-cleaning plant surfaces. *Annals of Botany*, v.79, 667-77, 1997.
51. NORMANN, M. Estudo da variação do poder calorífico no processo de combustão do carvão, devido à adição de calcário. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais, UFRGS, 1999, 82p.
52. PARFITT, G. D. e ROCHESTER, C. H. Adsorption from solution at the solid-liquid interface. London: Academic Press, 1983. 416p. Cap. 1: Adsorption of small molecules, p.3-47.
53. PARKER, J. L., CLAEISSON, P. M., ATTARD, P. Bubbles, cavities, and the long-ranged attraction between hydrophobic surfaces. *Journal of Physical Chemistry*, v.98, 8468-80, 1994.
54. PASHLEY, R. M e ISRAELACHVILI, J. N. Molecular layering of water in thin films between mica surfaces and its relation to hydration forces. *Journal of the Colloid and Interface Science*, v. 101, n. 2, 511-523, 1984.
55. PIGNATELLO, J. J. e XING, B. Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. *Environmental Science and Technology*, v.30, n.1, 1-11, 1996.
56. POLPRASERT, C. e KHATIWADA, N. R. An integrated kinetic model for water hyacinth ponds used for wastewater treatment. *Water Research*, v.32, n.1, 179-185, 1998.
57. RAVEN, P. H., EVERT, R. F., CURTIS, H. *Biologia Vegetal*, 2<sup>a</sup> ed. Guanabara Dois, 1976, 724p.
58. RIBEIRO, C. M. S., SANTIAGO, V. M. J. e RUSSO, C. Tratamento de efluentes de refinaria de petróleo via oxidação por ozônio. *Boletim Técnico PETROBRÁS*, v.39, n. 1-4, 111-19, 1996.
59. RIBEIRO, C. M. S., SANTIAGO, V. M. J., RUSSO, C. e ARAÚJO NETO, O A . Tratamento de água de produção via oxidação por ozônio, *Boletim Técnico PETROBRÁS*, v.39, n. 1-4, 101-10, 1996.
60. SCHNEIDER, H. , KRESHECK, G. C., SHERAGA, H. *Journal of Physical Chemistry*, v.69, 1310, 1965.
61. SCHNEIDER, I. A H. Biossorção de metais pesados com a biomassa de macrófitos aquáticos. Porto Alegre, 1995, 141p. Tese de Doutorado – Escola de Engenharia, programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

62. SCHNEIDER, I. A H. e RUBIO, J. Novo processo de tratamento de efluentes contendo metais pesados. *Egatea*, v. 22, n. 1, 15-25, 1994.
63. SCHNEIDER, I. A H. e RUBIO, J. Sorption of heavy metals ions by the nonliving biomass of freshwater macrophytes. *Environmental Science and Technoloy*, v. 33, 2213-2217, 1999.
64. SCHNEIDER, I.A H., RUBIO, J., MISRA, M. e SMITH, R. W. Eichornia crassipes as biosorbent for heavy metal ions. *Mineral Engineering*, v.8, n.9, 979-988, 1995.
65. SCHWARZENBACH, R. P. e WESTALL, J. Transport of non polar organic compounds from surface water to groundwater. Laboratory sorption studies. *Environmental Science and Technology*, v.15,n.11, 1360-7, 1981.
66. SHIBATA, C. T. e LENHOFF, A M. TRF of salt and surface effects on protein adsorption. I. Equilibrium. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 148, n. 2, 469-484, 1992.
67. SHIBATA, C. T. e LENHOFF, A M. TRF of salt and surface effects on protein adsorption. II. Kinetics. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 148, n. 2, 485-507, 1992
68. SILVA, J. G. A nova dinâmica da agricultura brasileira, 2<sup>a</sup> ed. Unicamp: Campinas, 1998, 211p.
69. SIMON, G. P. Ion exchange training manual. Van Nostrand Reinhold. New York, 1991, 227p.
70. SMITH, G. M. Botânica Criptogâmica Vol II Briófitos e Pteridófitos. 3<sup>a</sup> ed. fundação Calouste Gulbenkian, 1979, 386p.
71. SMITH, R. W. Liquid and solid wastes from mineral processing plants. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, v.16, 1-22, 1996.
72. SOTA, E. R. dela, Contribuicion al conocimiento de las *Salviniaceae* neotropicales, III. *Darwiniana*, t. 12, n.3, 512-520, 1962.
73. SOTA, E. R. dela, JANKOWSKI, L. S. *Salviniaceae*. Comisión de Investigaciones Científicas Buenos Aires, plantas hidrófilas de la isla Martin Garcia, n. 52, 28, 1996.
74. SOUCHON, I.; ROJAS, J. A , VOILLEY, A e GREVILLOT, G. Trapping of aromatic compounds by adsorption on hydrophobic sorbents. *Separation Science and Technology*, v.31,n.18, 2473-91, 1996.

75. SPURLOCK, F.C. e BIGGAR, J.W. Thermodynamics of organic chemical partition in soils. *Environmental Science and Technology*, v.28, 989-95, 1994.
76. SUGIURA, K.; ISHIHARA, M.; SHIMAUCHI, T. e HARAYAMA, S. Physicochemical properties and biodegradability of crude oil. *Environmental Science and Technology*, v.31, n.1, 45-51, 1997.
77. SUKIAS, J. P. S. e TANNER, C.C. Wastewater treatment wetlands in New Zealand. *Macrophytes Newsletter*, n. 20, 5-8, 1999.
78. TOYODA, M., MORIYA, K., AIZAWA, J., KONNO, H., INAGAKI, M. Sorption of heavy oil by exfoliated graphite. *Environmental Technology for oil Pollution*, v. 1, 139-42, 1999.
79. TSEZOS, M. e BELL, J. P. comparison of the biosorption and desorption of hazardous organic pollutants by live and dead biomass. *Water Research*, v. 23, n. 5, 561-568, 1989.
80. URANO, K.; KOISHI, Y.; NAKAZAWA, Y. Equilibria for adsorption of organic compounds on activated carbons in aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 81, n. 2, 477-485, 1981.
81. VAN DEN HUL, H. J. e LYKLEMA, J. Determination of specific surface areas of dispersed materials. Comparison of the negative adsorption methods with some others methods. *Journal of the American Chemical Society*, v.90, n.112, 3010-3015, 1968.
82. VANDEVIVERE, P. C., BIANCHI, R., VERSTRAETE, W. Treatment and reuse of wastewater from textile wet-processing industry: review of emerging technologies. *Journal of Chemistry Technologie and Biotechnologie*, v. 72, 289-302, 1998.
83. VIRARAGHAVAN, T. e AYYASWAMI A. Use of peat in pollution control: a review. *Canadian Journal of Civil Engineering*, v 14, 230-233, 1987.
84. VIRARAGHAVAN, T. e MATHAVAN G.N. Use of peat in the removal of oil from produced waters. *Environmental Technology Letters*. v.10, 385-94, 1989.
85. VOICE, T. C.; RICE, C. P. e WEBER, W.J. Effects of solids concentration on the sorptive partitioning of hydrophobic pollutants in aquatic systems. *Environmental Science and Technology*, v.17, n.9, 513-518, 1983.
86. WANG, G. X., FUERSTENAU, M. C., SMITH, R. W. Removal of metal ions by nonliving water hyacinth roots. *Mineral and metalurgical processing*, v.16, n.1, 41-47, 1999.



87. WEBER JR, W. J. *Physicochemical Processes for Water Quality Control*, Wiley-Interscience, N. Y., U.S.A., 1972, 640p.
88. WESTLAKE, D. F. Comparisons of plant productivity. *Biological Reviews*, v.38, 385-425, 1963.
89. WOLLRICH, G.W. Method of using a diatomaceous earth containing adsorbents. US 5,213,690, 23 May 1993, 5p.
90. YANG, C. H. Statistical mechanical study on the Freundlich isotherm equation. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.208, 379-387, 1998.
91. ZHAO, Z. G., ZHANG, L. H. e LIN, Y. Thermodynamics of adsorption of organic compounds at the silica gel/nonpolar solvents interfaces. *J. of Colloid and Interface Science*, v.166, 23-8, 1994.

## ANEXO A

### COALESCÊNCIA DO ÓLEO NA AUSÊNCIA DE SORVENTE

Estudos comparativos de amostras em branco de emulsões não salinas, de óleo de Marlin e amostras das mesmas emulsões tratadas com a biomassa seca da *Salvinia herzogii*, demonstraram que, na ausência do sorvente, a coalescência das gotículas dispersas de óleo aumenta com o aumento da temperatura. Foram empregadas as mesmas condições de operação utilizadas para o estudo das isotermas de sorção. Este fenômeno obviamente ocorreu apenas na ausência de biomassa e mostrou que aumenta exponencialmente com o aumento de temperatura. Na presença da *Salvinia herzogii* o óleo foi sorvido sobre a biomassa e as paredes do recipiente permaneceram limpas.

A Figura A apresenta dados de coalescência do óleo emulsificado em função da temperatura, e seu efeito na variação das concentrações de emulsões tratadas com a biomassa nas mesmas condições das amostras em branco. Para a temperatura de 20°C (293 K) verificase a maior diferença de comportamento, a amostra sem sorvente apresenta a maior concentração residual de óleo emulsificado (menor coalescência). Após 60 minutos cerca de 35 % do óleo inicial permanecia emulsificado enquanto isto o mesmo volume de amostra (200 mL) tratado com 200 mg de biomassa de *Salvinia herzogii* apresentava um valor de concentração de óleo inferior a 7 %.

Nas outras duas temperaturas estudadas observa-se que as amostras do branco apresentaram valores de concentrações residuais elevados em relação às amostras tratadas com sorvente. Apesar do intervalo de temperaturas examinado não ser amplo, ele permite uma avaliação da tendência que as emulsões teriam em estabilizar suas concentrações finais em torno de valores aproximadamente três vezes mais elevados que amostras tratada com o sorvente.

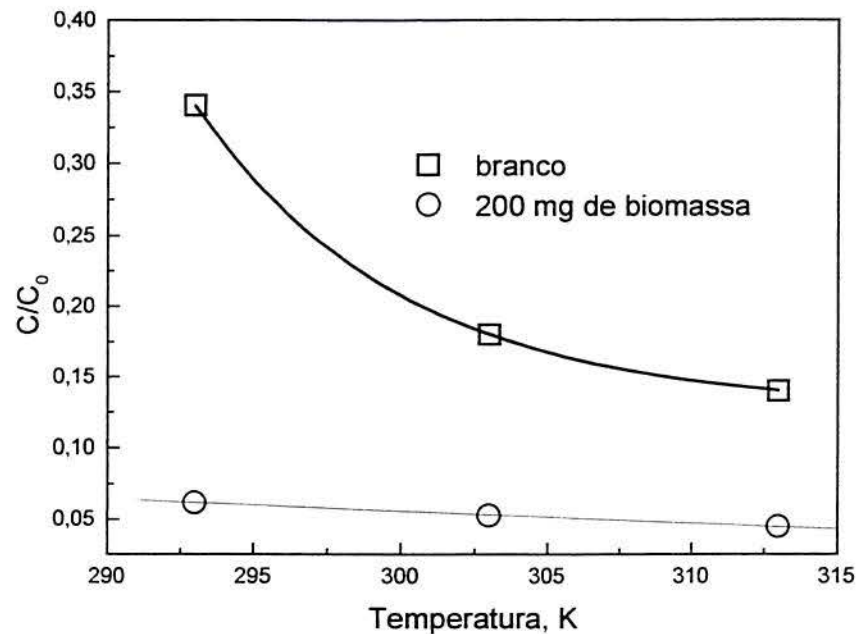


Figura A. Influência da temperatura na coalescência do óleo de Marlin e na sorção deste pela *Salvinia herzogii*,  $C_0 = 200$  mg/L, tempo = 60 minutos, ensaios em duplicata.

Os dados de sorção do óleo, na Figura A permitem estabelecer uma relação matemática para descrever o comportamento do sistema no intervalo de temperaturas considerado. A equação abaixo caracteriza as variações de concentração observadas em função da temperatura (absoluta) do sistema:

$$\frac{C}{C_0} = 0,309 - 8,5 \times 10^{-4} T$$

O coeficiente de correlação linear da reta é de 0,999 com um desvio padrão de 4,1%. Pode-se, pela observação da equação obtida, afirmar que nas temperaturas usuais não há variações consideráveis na capacidade de sorção da biomassa seca da *Salvinia herzogii*. Apenas valores muito elevados de temperatura poderiam afetar significativamente o valor de  $C/C_0$  e não teria sentido físico.