

DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS SORVENTES A PARTIR DE FIBRAS VEGETAIS NA CONTENÇÃO E REMEDIAÇÃO DE DERRAMAMENTOS DE PETRÓLEO: POTENCIAL DE SORÇÃO DO BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR

R. G. PAULA¹, C. I. YAMAMOTO¹, A. A. ULSON DE SOUZA², E. V. TAKESHITA¹, BONI, H. T.²

¹Universidade Federal do Paraná, Departamento de Engenharia Química

²Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Eng. Química e Eng. de Alimentos

E-mail para contato: gouvea.ramon@gmail.com, takeshita@ufpr.br

RESUMO – Fibras vegetais representam uma alternativa viável para contenção de derramamentos de petróleo e derivados. Além de serem biodegradáveis, estão disponíveis em grande quantidade na natureza, são de simples obtenção e, segundo a literatura científica, demonstram alta capacidade de sorção. O objetivo deste trabalho foi estudar a aplicação do bagaço da cana-de-açúcar como sorvente para remoção de óleos em efluentes aquosos. Testes de sorção, em mistura de n-decano e água, foram realizados em estufa agitada e termicamente controlada, para determinar a influência de parâmetros como a temperatura (25, 40 e 70 °C), pH (5, 7 e 8), tempo de contato com o efluente e agitação do meio, este último por meio de comparação direta com ambiente estático. A metodologia de análise da eficiência do material consiste na extração por filtração do sorvente, com o registro da variação de massa das fibras. O bagaço demonstrou uma boa capacidade sortiva, absorvendo, em média, cerca de 8 vezes o seu peso inicial à temperatura ambiente em menos de 1 hora, com pouca variação deste valor à temperaturas mais elevadas. A flutuabilidade e afinidade à água do material também foram determinadas para avaliar sua aplicabilidade em ambientes marítimos.

1. INTRODUÇÃO

A produção do petróleo, que envolve sua exploração, processamento e distribuição, proporciona riscos constantes ao meio-ambiente. Os derramamentos de óleos em regiões marítimas causam danos consideráveis aos ecossistemas: estes produtos e seus derivados possuem alto potencial de poluição, pois além de ser estáveis na presença de luz e calor, são difíceis de submeter à biodegradação (Obuekwue *et al.*, 2009). A contaminação da água por derivados de petróleo é um problema bastante específico e que requer considerável atenção. São necessárias investigações e desenvolvimento de novas técnicas para remoção dos poluentes, bem como o aprimoramento dos mecanismos já utilizados.

Nos estudos que envolvem essa problemática, os processos de sorção têm ocupado um local promissor, uma vez que sua eficiência no tratamento da água pode não somente aplicar-se à remoção de óleos, mas também para remoção de outras substâncias que possuam afinidade à adsorção física ou quimissorção. Seu destaque reside principalmente na utilização de materiais orgânicos, uma vez que estes são sorventes eficientes e de baixo custo (Rajakovic-Ognjanovi *et al.*, 2008). Atualmente, há diversas pesquisas que analisam o potencial de fibras naturais como sorventes de hidrocarbonetos, bem como os fatores que influenciam sua capacidade sortiva, sejam estas *in-natura* ou tratadas quimicamente (Wahi *et al.*, 2013 e Wang *et al.*, 2013)

O bagaço da cana-de-açúcar é alvo de investigações e tem se destacado como um sorvente promissor, uma vez que sua atividade adsortiva/absortiva para com substâncias apolares à temperatura ambiente é bastante favorável (Brandão *et al.* 2010). O bagaço é gerado durante a fabricação de açúcar e etanol a partir da cana-de-açúcar, sendo um elemento residual da moagem da cana. O objetivo deste trabalho é analisar o potencial sortivo do bagaço da cana-de-açúcar para com óleo em meio aquoso, sob a influência de parâmetros como temperatura, tempo de sorção, pH e grau de agitação do meio. Além disso, foram determinadas sua flutuosidade e afinidade à água, fatores estes que são bastante relevantes para uma melhor escolha do material sorvente.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Óleo

Os experimentos de sorção foram conduzidos com a utilização do solvente orgânico n-decano ($C_{10}H_{22}$) (p.a. marca Tedia), hidrocarboneto alcano insolúvel em água, líquido e incolor à temperatura ambiente. O solvente é misturado à água deionizada para representar um modelo das águas contaminadas.

2.2. Sorvente

O preparo e caracterização do sorvente foi realizado em um trabalho anterior por Boni (2012). O bagaço foi separado, cortado e imerso em água durante 2 horas para evitar contaminantes. Após lavagem em água destilada, realizou-se secagem à temperatura de 60 °C em estufa Marconi, modelo MA 035. A moagem foi realizada em um moinho de facas modelo Willye, marca DeLeo. Após esse procedimento, o bagaço foi submetido à análise granulométrica em peneiras Tyler: dessa maneira foi obtido o bagaço com diâmetro médio de 710µm, utilizado neste trabalho.

2.3. Determinação da Capacidade Sortiva

Os ensaios de sorção foram conduzidos em Incubadora tipo shaker, da marca Marconi, modelo MA 410. Para a realização dos experimentos, em erlenmeyers de 75ml foram preparadas soluções com 20ml de água deionizada e 5ml de n-decano, as quais foram então submetidas à ambientação térmica e agitação (150rpm) durante 1 hora para estabilizar a temperatura do experimento e

emulsionar os componentes. Após a ambientação, é adicionado a cada recipiente 1 (um) grama de bagaço de cana-de-açúcar, cuja massa foi registrada em balança de precisão da marca Precisa, modelo XB 220 A. Após o ensaio sortivo, separou-se o sorvente da fase oleosa mediante filtração em uma peneira de aço inox. Posteriormente, o bagaço é novamente pesado para registro da massa após o experimento.

A determinação da capacidade sortiva foi realizada através de análise da variação de massa do bagaço, conforme a Equação 1, onde Q é a massa de óleo retida por massa de sorvente (g/g), M_i é a massa inicial (g) e M_f a massa final do sorvente (g). Os experimentos foram realizados em replicata, para a composição e cálculo das médias, desvios padrão e intervalo de confiança de 95%.

$$Q = (M_{f(g)} - M_{i(g)})/M_{i(g)} \quad (1)$$

2.4. Influência da Temperatura e Tempo de Sorção

Para determinação da influência dos parâmetros temperatura e tempo de contato entre sorvente e emulsão, os ensaios de sorção foram realizados nos tempos 5, 15 e 30 minutos, 1, 6 e 24 horas. As temperaturas para análise foram 40 °C, 70 °C e temperatura ambiente, cujo registro foi de $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

2.5. Influência de Variações de pH e Agitação

Os testes com variação de pH foram realizados nos valores 5, 7 e 8. Utilizaram-se soluções 0,1M de HCl e 0,1M de NaOH. O ajuste das soluções e determinação do pH foram executados segundo a norma NBR 10891, em um pHmetro da marca Metrohm, modelo 827.

Testes de sorção em sistema estático foram realizados para analisar o comportamento da fibra em regiões isentas de correnteza, os resultados são então comparados diretamente com os dados obtidos no sistema agitado. Os experimentos descritos nesta seção foram ambos realizados à temperatura ambiente e com duração de 1 hora, tempo em que a sorção atinge valores próximos ao do equilíbrio.

2.6. Flutuabilidade do Material

Os testes de flutuabilidade foram executados segundo a metodologia utilizada por Ribeiro *et al.* (2000), a qual consiste em duas etapas. Primeiramente, realiza-se teste estático onde 2 gramas da amostra são imersos em uma coluna de água de 80 mm durante 15 minutos, a porção flutuante é recolhida e comparada com a porção total. Na segunda etapa, 2 gramas da amostra são expostos à agitação durante 10 minutos, a porção flutuante é recolhida e comparada similarmente à primeira etapa. A escolha dos tempos também ocorreu segundo a metodologia citada. A Flutuabilidade ($F\%$) é expressa em percentual de quantidade de material que permanece na superfície (m_f) do líquido em relação à quantidade inicial do material (m_0), seguindo a equação (2).

$$F(\%) = (m_f/m_0) \times 100 \quad (2)$$

2.7. Teor de Água Sorvido

Sorventes orgânicos tendem a absorver água juntamente com óleo (EPA, 2013). Testes de hidrofiliicidade do bagaço da cana-de-açúcar foram realizados utilizando a metodologia descrita por Annunciado (2005), que consiste em uma simples comparação direta entre os dados de sorção apresentados pelas fibras no sistema estático, descrito anteriormente, com o sistema seco, em que 1 grama de bagaço é adicionado a 20 ml de n-decano em repouso, durante 1 hora.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Temperatura e Tempo de Sorção

Os dados obtidos nesta etapa, nas diferentes temperaturas (25 °C, 40 °C e 70 °C) e tempos de sorção (5, 30, 60, 360 e 1440 minutos), são apresentados na Figura 1.

A partir das análises gráficas e do tratamento dos dados, foi possível concluir que o bagaço é um sorvente efetivo, demonstrando melhores resultados à temperatura ambiente (25 °C). Nesta temperatura, a variação de massa Q (g/g) demonstra resultados expressivos mesmo durante o breve contato de 5 minutos (Figura 1 (a)). Neste tempo, o bagaço sorveu em média 7,7221 g de óleo, valor este que aumenta quando o tempo de sorção é de 1 hora, registrando 8,2860 g. Verificou-se que as alterações mais expressivas da capacidade sortiva do bagaço ocorrem em até 1 hora de contato: aos 360 minutos o valor de Q (g/g) registrado é de 8,6158 g e aos 1440 minutos, 8,8117 g.

Nas temperaturas de 40 °C e 70 °C percebeu-se um aumento na eficiência sortiva apenas para os primeiros minutos de sorção. O bagaço a 40 °C, absorveu em torno de 8,3300 g em apenas 1 hora de contato, porém estes valores tendem a diminuir nas corridas com maior duração, atingindo uma média de 7,9487 g aos 1440 minutos. Quando a temperatura é de 70 °C este fenômeno é mais expressivo: nos primeiros 15 minutos a capacidade sortiva atinge o pico de 8,1506n g, passando a diminuir nos tempos maiores, chegando a registrar apenas 7,9796 g após 24 horas.

Na literatura científica encontra-se a argumentação de que a eficiência de sorventes orgânicos diminui a temperaturas elevadas devido à intensidade do movimento das moléculas e conseqüente dificuldade para a superfície do sorvente retê-las (Rajakovic-Ognjanovi *et al.*, 2008). Os resultados obtidos nas corridas de menor duração nas temperaturas de 40 °C e 70 °C podem ser explicados pelo fenômeno de diminuição da viscosidade dos líquidos com a presença de calor, facilitando sua difusão e sorção (Resende e Corrêa, 2007). Porém, após a exposição prolongada do bagaço ao calor excessivo, se a temperatura for muito elevada, a vibração das moléculas pode ser tal que as ligações estabelecidas entre a estrutura da fibra e o solvente se rompem, proporcionando, então, uma diminuição na retenção do poluente em questão (Boní, 2012). Durante a realização dos experimentos e registro dos dados, pôde-se perceber uma variabilidade nos valores, por isso, com o objetivo de reduzir o erro experimental, os ensaios foram executados em replicatas e as análises realizadas a partir do intervalo de confiança 95% (IC) das médias.

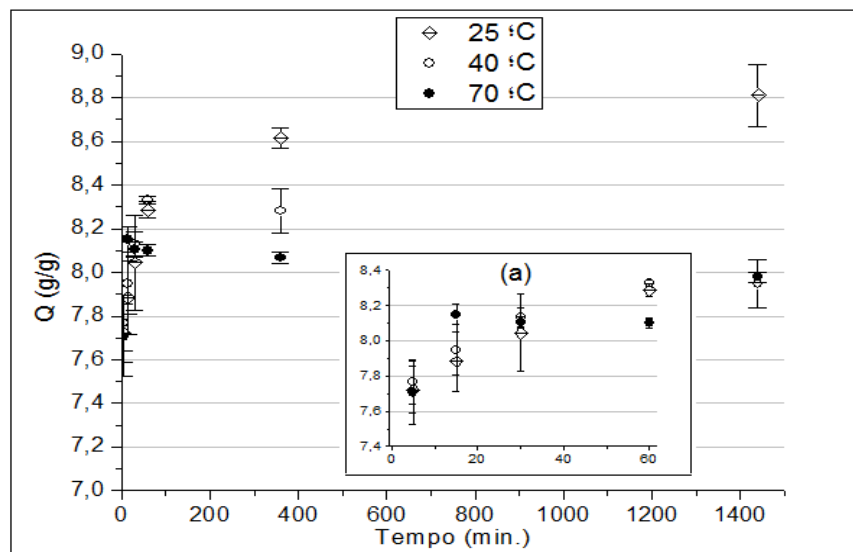


Figura 1 – Capacidade sortiva do bagaço de cana-de-açúcar em função da temperatura e tempo de contato: (a) detalhe para o tempo de até 60 min de sorção. Barras denotam intervalo de 95% de confiança da média.

3.2. Variações de pH e Agitação

Utilizando 1h como tempo ideal, temperatura de 25°C, 1g de sorvente e 150 rpm de agitação, avaliou-se a influência do pH sobre a eficiência sortiva do bagaço. Os resultados são apresentados na Figura 2, expressos em valor de Q (g/g). Verifica-se que o aumento do pH da mistura resultou em uma elevação na capacidade sortiva do material. Em condições de pH 5 a massa sorvida pelo material, em média, apresenta o valor de 8,1848 g. Já em condições de pH 8, este valor apresenta um aumento considerável em relação ao pH 7, uma vez que as variações de massa registradas foram de 8,5004 g e 8,2861 g, respectivamente. Pode-se concluir, portanto, que o bagaço da cana mantém sua eficiência sortiva para valores variados de pH do efluente. Esta característica do material é relevante, pois proporciona redução de custos e permite sua aplicação a diferentes efluentes aquosos.

Quanto à influência da agitação do meio, a Tabela 1 apresenta uma comparação dos dados obtidos nos sistemas agitado e estático, ambos realizados à temperatura ambiente e com duração de 1 hora. Percebe-se, a partir dos resultados apresentados, que a eficiência sortiva do bagaço apresenta uma melhora razoável na presença de agitação, representada por uma diferença de Q (g/g) de 8,03% em relação ao sistema estático.

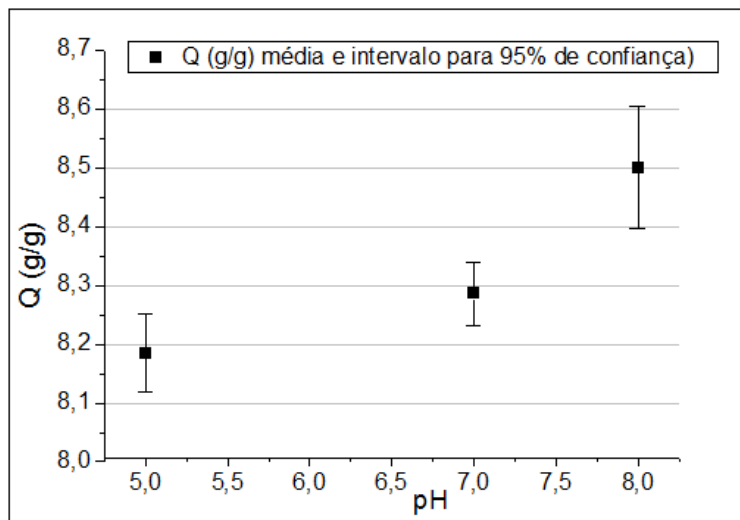


Figura 2 – Influência do pH no processo de sorção de óleo pelo bagaço de cana-de-açúcar a 25°C.

	Dinâmico (150 rpm)	Estático
Q (g/g) Média	8,2861	7,6207
IC (95%)	0,034	0,127

Tabela 1 – Comparação da capacidade sortiva para os sistemas estático e dinâmico

3.3. Flutuosidade

Os resultados de flutuosidade calculados de acordo com a Equação (2) para o bagaço da cana-de-açúcar são apresentados na Tabela 2. Os experimentos foram realizados em teste único, utilizando 2 gramas de bagaço como massa inicial, com agitação de 200 rpm para o sistema dinâmico.

	m_0 (g)	m_f (g)	F (%)
Dinâmico	2,0005	0,3922	19,6
Estático	2,0007	0,6050	30,3

Tabela 2 – Flutuosidade do bagaço da cana-de-açúcar

Os dados obtidos para o sistema estático foram mais elevados em relação ao dinâmico. Sem agitação, aproximadamente 30% do bagaço permanece na superfície, sendo que no sistema agitado apenas 19,6% do material pôde ser recuperado. Estes valores demonstram que a fibra estudada apresenta um melhor comportamento em regiões hídras sem correntezas, onde o contato com o efluente ocorre sem grandes perturbações.

3.4. Teor de Água Sorvido

A variação de massa da fibra após os ensaios sortivos não é apenas devido à absorção de óleo, uma vez que a água também acessa os poros do material. A Tabela 3 apresenta uma avaliação do teor de água sorvido pelo bagaço e respectivos erros associados a cada medida (95% de confiança). A comparação dos dados de sorção obtidos para o sistema estático (coluna A: água e óleo, sem agitação) e sistema seco (coluna B: apenas óleo, sem agitação) indica que a sorção de água é de aproximadamente 60 % da massa total retida no bagaço. O teor de água retido foi calculado mediante a diferença de massa, expressa em porcentagem em relação ao sistema estático.

	Sistema Estático (A)	Sistema Seco (B)	Teor de Água Retido (%)
Q (g/g)	$7,6207 \pm 0,127$	$3,0531 \pm 0,007$	59,9

Tabela 3 – Teor de água retida pelo bagaço da cana-de-açúcar a 25°C.

4. CONCLUSÕES

O objetivo deste trabalho foi analisar a capacidade sortiva do bagaço da cana-de-açúcar para remover óleos na presença de água em diferentes condições, e determinar a influência de determinados parâmetros sobre sua eficiência. À temperatura ambiente (25 ± 1 °C), a fibra apresentou melhores resultados, chegando a sorver em torno de 8,29 g do efluente após 1 hora, valor este que alcança resultados maiores com o aumento do tempo de contato. Em temperaturas mais altas, o bagaço demonstrou menor eficiência em exposições de longa duração, o que demonstra sua vulnerabilidade ao calor excessivo. Os experimentos demonstraram que o bagaço preserva sua eficiência em ambientes com valores diferenciados de pH, o que viabiliza sua aplicação em efluentes de caráter ácido ou básico. A fibra demonstrou elevada afinidade à água e pouca flutuabilidade, o que favorece a escolha deste material para utilização em ambientes que facilitem o recolhimento do material e onde a presença de água seja menor, como no tratamento de efluentes industriais.

6. REFERÊNCIAS

- ANNUNCIADO, T. R. Estudo da *Chorisia speciosa* e outras fibras vegetais como sorventes para o setor de petróleo. 105p. Dissertação de mestrado, Programa de Pós-graduação em Engenharia. UFPR, Curitiba, 2005.
- BONI, H. T.; Aplicação de Biomassa na redução do teor de óleos e graxas presentes em efluentes aquosos. 121 p. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. UFSC, 2012.
- BRANDÃO, P. C.; SOUZA, T. C.; FERREIRA, C. A.; HORI, C. E.; ROMANIELO, L. L. Removal of Petroleum hydrocarbons from aqueous solution using sugarcane bagasse as adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, v. 175, p. 1106-1112, 2010.
- EPA – U. S. Environmental Protection Agency <http://www2.epa.gov/emergency-response/sorbents>, disponível em 18/04/2014, acessado às 10h30h.

OBUEKWE, C.O.; AL-JADI, Z.K.; AL-SALEH, E.S. Hydrocarbon degradation in relation to cell-surface hydrophobicity among bacterial hydrocarbon degraders from petroleum-contaminated Kuwait desert environment. , *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 63, p.273-279, 2008.

RAJAKOVIC-OGNJANOVI, V., ALEKSI, G., RAJAKOVIC, L., Governing factors for motor oil removal from water with different sorption materials, *Journal of Hazardous Materials* 154, p. 558-563, 2008.

RESENDE, O.; CORRÊA, P. C.; Modelagem Matemática do processo de hidratação de sementes de feijão, *Acta Scientiarum. Agronomy* v. 29, p. 373-378, 2007.

RIBEIRO, T. H.; RUBIO, J.; SMITH, R. W. Sorption of oils by the nonliving biomass of a *Salvinia* sp. *Environmental Science and Technology*, v. 34, n. 24, p. 5201-5205, 2000.

WAHI, R.; ABDULLAH, L. C.; CHOONG, T. S. Y.; NGAINI, Z.; NOUROUZI, M. M.; Oil removal from aqueous state by natural fibrous sorbent: An overview, *Separation and Purification Technology* v. 113, p. 51-63, 2013.

WANG, J.; ZHENG, Y.; WANG, A.; Investigation of acetylated kapok fibers on the sorption of oil in water, *Journal of Environmental Sciences*, v. 25 p. 246-253, 2013.