



## Potencial de sorção do bagaço da cana-de-açúcar na contenção e remoção de derramamento de petróleo e derivados

### The sorption potential of sugarcane bagasse for oil spill contention and removal cases

Ramon Gouvea de Paula<sup>1</sup>

Hevelin Tabata Boni

Antônio Augusto Ulson de Souza<sup>2</sup>

Carlos Itsuo Yamamoto<sup>3</sup>

Elaine Vosniak Takeshita<sup>4</sup>

**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 meios aquosos e secos. 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 e agitação do meio. O bagaço demonstrou uma boa capacidade sorviva, absorvendo, em média, cerca de 8 vezes o seu peso inicial à temperatura ambiente em menos de 1 hora, com pouca variação deste valor sob temperaturas mais elevadas. A flutuosidade e afinidade à água do material também foram determinadas.

**Palavras-chave:** Bagaço, cana-de-açúcar, óleo, derramamentos.

<sup>1</sup> UFPR – Universidade Federal do Paraná

<sup>2</sup> UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina

<sup>3</sup> UFPR – Universidade Federal do Paraná

<sup>4</sup> UFPR – Universidade Federal do Paraná

**Abstract:** Vegetable fibers represent a viable alternative for oil spill containment. Biodegradable and available in large quantities in nature, easy to obtain and, according to scientific literature, demonstrate high sorption capacity for pollutants. The aim of this work is to study the application of sugarcane bagasse as a sorbent to remove petroleum/oil in cases of spills be it in water or land. Sorption tests using n-decane and water mixtures were conducted in a stirred and thermally controlled chamber in order to determine the influence of parameters such as temperature (25, 40 and 70 ° C), pH (5, 7, and 8), contact time and agitation of the medium. The natural fibers showed good sorption capacity, absorbing roughly 8 times its initial weight on average at room temperature in less than one hour, with little variation of this value under higher temperatures. Floating and affinity to the water were also evaluated.

**Keywords:** Bagasse sugarcane, oil, spills.

---

## 1. Introdução

A produção do petróleo, que envolve sua exploração, processamento e distribuição, proporciona riscos constantes ao meio-ambiente. O petróleo, em seu estado líquido, é uma substância oleosa, com densidade menor que a água, inflamável, e uma mistura complexa de compostos orgânicos, sendo que alguns compostos possuem relativa solubilidade em água (Annunciado, 2005; Green e Trett, 1989).

Em diversas operações industriais, os óleos e graxas entram em contato com efluentes aquosos. Na indústria do petróleo, a mistura óleo/água ocorre nas etapas de produção, transporte e refino, e até mesmo durante a utilização de seus derivados (Annunciado, 2005; Ramalho, 1992). A fase mais crítica neste processo é o transporte, uma vez que está constantemente associado a possíveis falhas humanas ou de equipamentos (Calhau, 2008).

Os derramamentos de óleos causam danos consideráveis aos ecossistemas: estes produtos e seus derivados possuem alto potencial de poluição, pois além de serem 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.

Os métodos aplicados para controlar os vazamentos dividem-se em algumas categorias principais, sendo elas: utilização de agentes químicos e biológicos, queima dos compostos na superfície, aplicação de boias de contenção, além de recuperação física ou mecânica. A escolha da técnica a ser utilizada varia de acordo com fatores como a proporção do derramamento, sua localização, condições climáticas e tipo de óleo despejado. Na maioria dos casos, a recuperação mecânica pelo uso de sorventes é o processo mais utilizado para remediação dos derramamentos (Wei *et al.*, 2003; Srinivasa, Wilhelm, 1997).

Segundo Scheer (2002), sorventes são materiais que têm a capacidade de encharcar-se de líquido. Os principais fenômenos que ocorrem nos materiais sorventes são absorção e adsorção, os quais podem atuar independentemente ou em conjunto. A sorção é resultado de uma variedade de diferentes forças de atração entre moléculas de soluto, solvente e sorvente.

Os sorventes podem ser divididos em três categorias básicas: sintéticos, inorgânicos e orgânicos naturais, tendo este último várias vantagens como baixo custo, facilidade de obtenção abundante presença na natureza (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 sorviva, sejam estas *in-natura* ou tratadas quimicamente. A eficiência deste tipo de material varia conforme características de hidrofobicidade, flutuabilidade, biodegradabilidade, capacidade de recuperação, entre outros. Estes aspectos são determinados essencialmente pela composição química e morfologia dos materiais (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 sortiva 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 sintético 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 flutuabilidade 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 710  $\mu\text{m}$ , 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 (150 rpm) 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).

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

## 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  $40\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $70\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$  e temperatura ambiente, cujo registro foi de  $25 \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

## 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 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, sem agitação; 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. Flutuosidade do Material

Os testes de flutuosidade 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 *Flutuosidade (F%)* é expressa em percentual de massa 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 hidrofiliabilidade do bagaço da cana-de-açúcar foram realizados utilizando a metodologia descrita por Anunciado (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

Todos os experimentos foram realizados em duplicata para a composição e cálculo das médias, desvios padrão e intervalo de confiança de 95%.

### 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).

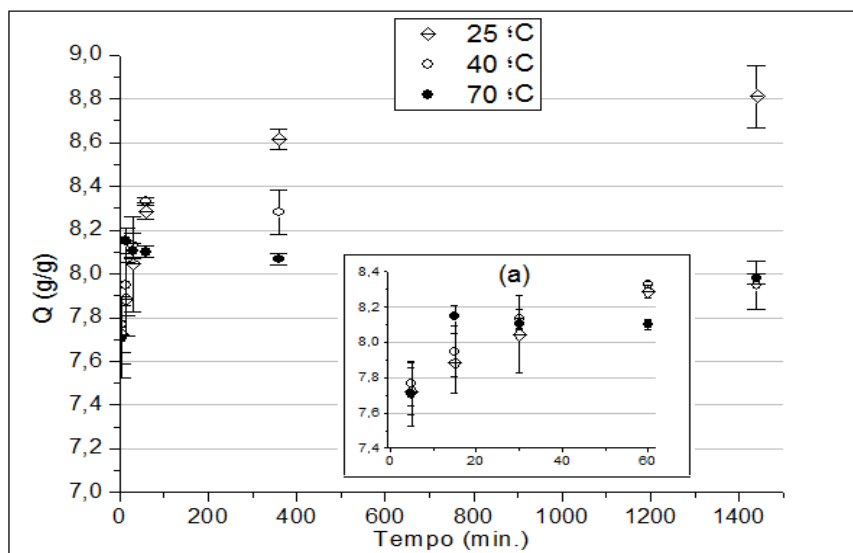
Nesta temperatura, a variação de massa  $Q$  (g/g) demonstra resultados expressivos mesmo durante o breve contato de 5 minutos (Figura 1 (a)). Neste tempo, o bagaço sorveu em média 7,7221 g de óleo, valor este que aumenta quando o tempo de sorção é de 1 hora, registrando 8,2860 g. Verificou-se que as 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 rompam, proporcionando, então, uma diminuição na retenção do poluente em questão (Boni, 2012).

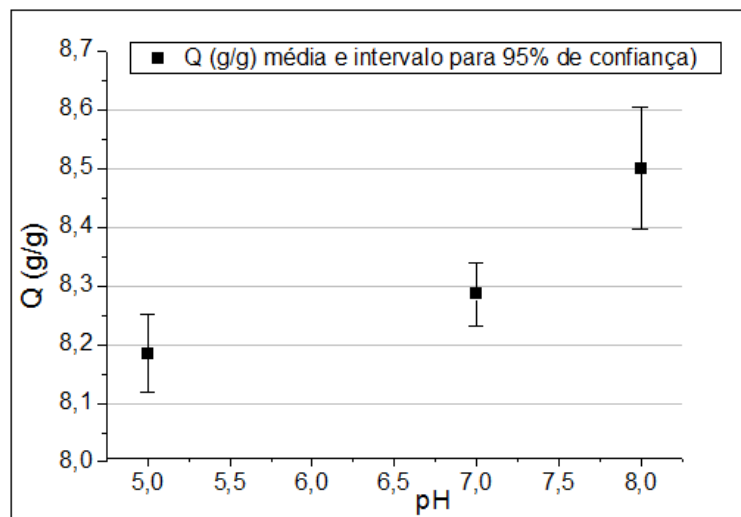


**Figura 1.** Capacidade sortiva do bagaço de cana-de-açúcar em função da temperatura e tempo de contato: (a) detalhe para o tempo de até 60 min de sorção. Barras denotam intervalo de 95% de confiança sobre a média.

### 3.2. Variações de pH e Agitação

Utilizando 1h como tempo ideal, temperatura de  $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ , 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 de ácido para básico 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 ( $25^{\circ}\text{C}$ ) 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  $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ , após 1 hora de contato, com agitação de 150 rpm. Barras denotam intervalo de 95% de confiança sobre a média.

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

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

### 3.3. Flutuabilidade

Os resultados de flutuabilidade 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.

**Tabela 2.** Flutuabilidade do bagaço da cana-de-açúcar.

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

Os dados obtidos para o sistema estático foram mais elevados em relação ao dinâmico. Sem agitação, aproximadamente 30% do bagaço permaneceu 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.

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

	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

#### 4. Conclusões

O objetivo deste trabalho foi analisar a capacidade sortiva do bagaço da cana-de-açúcar moído *in natura* para remover óleos na ausência (teste seco) e presença de água em diferentes condições, e determinar a influência de diferentes parâmetros sobre sua eficiência de sorção. À temperatura ambiente ( $25 \pm 1$  °C), a fibra apresentou os 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, embora os resultados em condições básicas sejam mais favoráveis. Apesar disto, a fibra *in natura* demonstrou elevada hidrofiliabilidade e pouca flutuabilidade, o que desfavorece a aplicação deste material em locais com teor de água elevado. O bagaço sorveu cerca de 3 g do material nas condições do teste seco, sem a presença de água, o que demonstra sua viabilidade para aplicação em locais com reduzida umidade, tais como na contenção de derramamentos de óleos em rodovias, oficinas e indústrias. Sendo um material barato, abundante e que pode ser obtido facilmente, pode substituir os materiais sorventes comerciais que muitas vezes são importados a altos custos.

#### 5. Agradecimentos

Os autores agradecem ao Programa Interdisciplinar em Engenharia do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (PRH-24/UFPR/ANP), ao Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos da UFPR (LACAUTets) pelo apoio financeiro ao projeto.

#### 6. Referências bibliográficas

ANNUNCIADO, T. R. 2005 *Estudo da Chorisia speciosa e outras fibras vegetais como sorventes para o setor de petróleo*. Dissertação de mestrado, Programa de Pós-graduação em Engenharia. UFPR, Curitiba.

- BONI, H. T. 2012. *Aplicação de Biomassa na redução do teor de óleos e graxas presentes em efluentes aquosos*. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. UFSC.
- 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*, 175, 1106-1112, 2010.
- CALHAU G. C.; ABREU M. C. S. Acidentes com o derramamento de hidrocarbonetos. *Revista Passadiço, Marinha do Brasil*. 2008. Disponível em: <http://www.mar.mil.br/caaml/Revista/2008/Portugues/10-Pag32.pdf>
- EPA – U. S. Environmental Protection Agency. Disponível em: <http://www2.epa.gov/emergency-response/sorbents>. Acessado em 18/04/2014.
- GREEN, J.; TRETT, M. W. 1989. The fate and effects of oil in freshwater, (ed.) *Elsevier Science Publishers LTD*. England.
- 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*, 63, 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, 558-563, 2008.
- RAMALHO, J. B. V. S 1992. *Curso básico de processamento de petróleo: Tratamento de água oleosa*. RPSE/DIROL/SEPET, Rio de Janeiro.
- RESENDE, O.; CORRÊA, P. C.; Modelagem Matemática do processo de hidratação de sementes de feijão, *Acta Scientiarum. Agronomy*, 29, 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*, 34, 5201-5205, 2000.
- SCHEER, A. De P. 2002 *Desenvolvimento de um sistema para simulação e otimização do processo de adsorção para avaliação da separação de misturas líquidas*. Tese de doutorado, UNICAMP, Campinas.
- 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*, 113, 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*, 25, 246-253, 2013.
- WEI, Q.F., MATHER, R.R., FOTHERINGHAM, A.F. YANG, R.D. Evaluation of nonwoven polypropylene oil sorbents in marine oil -spill recovery. *Marine Pollution Bulletin*, 46, 780-783, 2003.