

ESTUDO DE RESÍDUOS AGRÍCOLAS PARA A REMOÇÃO DE ÓLEO E DERIVADOS EM ÁREAS AMBIENTAIS

Elba Gomes dos Santos¹; Bento Pereira da Costa Neto¹; Rui Carlos de Sousa Mota¹; Ricardo Guilherme Kuentzer¹.

Instituto Federal de Educação Ciências e Tecnologia da Bahia, Campus Simões Filho, BA.

Resumo: Com o aumento da produção de petróleo, devido ao avanço da demanda mundial do produto e seus derivados, houve o crescimento das atividades de exploração, produção, transporte e armazenamento, consequentemente aumentou também os riscos de acidentes inerentes a essas atividades como, por exemplo, a ocorrência de derramamentos de petróleo e derivados em mares e rios. Por se tratar de produtos tóxicos, com alto risco de contaminação, estes, podem provocar graves danos ao meio ambiente quando em contato com as águas de oceanos e mares ou com a superfície do solo. Atualmente, existem várias técnicas e equipamentos para conter, remover, recuperar ou degradar um derramamento de óleo no mar, tais como o uso de materiais adsorventes. Os adsorventes comerciais mais utilizados são os materiais sintéticos, feitos de polipropileno e poliuretano. Eles possuem características favoráveis como: baixa densidade, baixa sorção de água, boa resistência física e química e boa sorção de óleo, porém destaca-se a desvantagem de não serem biodegradáveis e muito caros. Desta forma, o presente trabalho tem como finalidade verificar a influência de produtos naturais como forma de remediação para derramamentos de óleos nos mares e rios. Esses materiais merecem destaque principalmente por serem biodegradáveis e provenientes de fontes renováveis além de possuírem baixo custo de aquisição. As biomassas utilizadas foram: palha, alecrim do mato, casca de coco licuri, casca de palmeira. Os resultados obtidos apontam para a viabilidade da utilização destes materiais, que dependendo das condições de uso, podem remover completamente o óleo.

Palavras-chave: Biomassa; Petróleo; Adsorção.

Abstract: With the increase in oil production, due to the increase in world demand for the product and its derivatives, there was an increase in exploration, production, transportation and storage activities, consequently also increased the risk of accidents inherent to these activities, the occurrence of oil spills and derivatives in seas and rivers. Because they are toxic products with high risk of contamination can cause serious damage to the environment when in contact with the waters of oceans and seas or with the surface of the soil. Currently, there are various techniques and equipment to contain, remove, recover or degrade an oil spill at sea, such as the use of adsorbent materials. The most commonly used commercial adsorbents are synthetic materials, made of polypropylene and polyurethane. They have favorable characteristics such as: low density, low sorption of water, good physical and chemical resistance and good sorption of oil, but the disadvantage of not being biodegradable and very expensive stands out. In this way, the present work has the purpose of verifying the influence

¹ Professores/Pesquisadores do Grupo de Pesquisa de Resíduos Agrícolas e Meio Ambiente – GPRAMA IFBA/CNPq e atuantes nos cursos técnicos de Mecânica, Metalurgia, Eletromecânica e Petróleo e Gás Natural do IFBA/ campus Simões Filho.

of natural products as a form of remediation for oil spills in the seas and rivers. These materials deserve prominence mainly because they are biodegradable and come from renewable sources besides having low acquisition cost. The biomasses used were: palha, alecrim do mato, coconut licuri and palm bark. The results obtained indicate the feasibility of using these materials, which depending on the conditions of use, can completely remove the oil.

Keywords: Biomass; Oil; Adsorption.

1. INTRODUÇÃO

Existem várias teorias sobre a origem do petróleo, porém, a mais aceita é que este foi formado através de restos orgânicos de animais e vegetais que se depositavam no fundo de lagos e mares. Ao longo de milhares de anos, sob ação do calor e pressão, os restos orgânicos sofreram transformações químicas, gerando misturas de compostos constituídos, em sua maioria por hidrocarbonetos. Por se tratar de um produto tóxico com alto risco de contaminação, o petróleo pode provocar graves danos ao meio ambiente quando em contato com as águas de oceanos e mares ou com a superfície do solo. Vários acidentes ambientais envolvendo vazamento de petróleo em plataformas e navios cargueiros já ocorreram nas últimas décadas, trazendo consequências ambientais drásticas, pois afeta os ecossistemas litorâneos, provocando grande quantidade de mortes entre peixes e outros animais marinhos. Nem sempre as medidas de limpeza conseguem minimizar o problema. Nesse contexto de crescimento na produção de petróleo e desenvolvimento econômico é importante destacar que a preservação ambiental tem de ser entendida como parte integrante do processo de desenvolvimento.

Vale salientar que quase todo o óleo a ser processado, seja ele importado ou produzido em campos nacionais, é deslocado até as refinarias por navios, e que grande parte dos produtos refinados voltam aos navios para serem distribuídos pelos portos nacionais e internacionais, e os petroleiros exercem um importante elo na cadeia produtiva e comercial da indústria do petróleo. Mundialmente este transporte lança no ambiente cerca de 100.000 toneladas de hidrocarbonetos por ano (SILVA, 2004).

Por ser menos denso que a água, o petróleo flutua sobre a mesma, fazendo com que o derramamento de óleo apresente um efeito dramático sobre o ambiente contaminado. O petróleo e seus derivados, ao formar um filme insolúvel sobre a superfície, prejudicam a aeração e a iluminação natural do ambiente aquático, com consequências nocivas para a fauna e a flora locais. Além disso, o óleo derramado atinge regiões litorâneas, prejudicando outros organismos que vivem nos ambientes costeiros, impossibilitando a utilização de praias e balneários pela população.

O derramamento de Petróleo é um fato recorrente no mundo inteiro. Em pequenas e/ou grandes escalas, por negligência ou transporte inadequado do óleo, por acidentes com navios ou embarcações despreparadas, por acidentes nas plataformas ou explosões de poços, por tanques com capacidade inferior ao conteúdo existente, dentre outros fatores, os navios petrolíferos acabam deixando rastros graves de contaminação do meio ambiente.

A mancha de óleo, quando em contato com a água, se espalha pelo mar matando milhares de peixes, aves e corais, gerando assim um grande desequilíbrio da vida animal e por consequência da sociedade, já que muitas pessoas ainda dependem, por exemplo, da pesca para a sobrevivência e acabam sendo prejudicadas por essa contaminação que gerou a destruição do meio ambiente.

Essa contaminação já foi presenciada aqui no Brasil algumas vezes, como o derramamento acontecido na Baía de Guanabara (RJ) no ano de 2000, onde a ruptura de um duto da Petrobras ocasionou o derramamento de 1,3 milhão de litros de óleo na Baía. Ou o caso na Serra do Mar que liga a REPAR ao Porto de Paranaguá onde vazou 57 mil litros de óleo diesel do poliduto Olipar em Março de 2001, ou ainda o vazamento na Bacia de Campos (RJ) entre novembro de 2011 e março de 2012, onde vazou 500 mil litros de óleo de um campo da empresa petrolífera Chevron, no Golfo do México em 2010, no Alasca em 1989, dentre outros.

Em todos os casos as empresas geradoras da contaminação são responsabilizadas pelos danos causados, tendo que pagar multas indenizatórias, realizar a retirada do óleo ao máximo possível, realizar a recuperação da flora danificada ou destruída do local e monitoramento da fauna e da qualidade do ar da região afetada pela contaminação. Todavia, sabe-se também que as penalidades não são cumpridas à risca pelo fato das contaminações serem geradas por grandes empresas, de grande influência no mundo, o que faz com que sempre prorroguem o pagamento das suas penalidades, prejudicando a cada dia o meio ambiente pela demora na remoção deste óleo, até que comecem a cumprir o que lhes são determinados.

Atualmente, existem várias técnicas e equipamentos para conter, remover, recuperar ou degradar um derramamento de óleo no mar. Para isso, processos físicos e biológicos podem ser utilizados. Dentre estes processos tem-se a utilização de adsorventes, barreiras flutuantes, recuperação mecânica por escumadeira (skimmer), queima “in situ”, dispersão, entre outros. Segundo Lopes, Milanelli e Poffo (2007) é importante destacar que quase todos os métodos de limpeza disponíveis provocam algum tipo de impacto adicional específico ao meio ambiente. Em muitos casos, os danos causados pelo procedimento são tão ou mais graves que os gerados pelo próprio óleo, podendo causar a total supressão da comunidade biológica que existe no ambiente, dilatando significativamente o tempo de recuperação do ecossistema atingido. Para uma intervenção eficiente, é fundamental o conhecimento das características locais dos ambientes atingidos e dos impactos esperados tanto do vazamento como das ações de limpeza.

Os absorventes sintéticos são produtos quimicamente inertes, produzidos na forma de flanelas, mantas ou travesseiros, utilizados para a limpeza e absorção de petróleo, derivados e produtos químicos. Além de não reagirem na presença de fluidos perigosos, tem como principal característica não absorver água, apenas o produto derramado. São resistentes a chamas e a ação biológica (CARDOSO, 2007).

A remoção do óleo por materiais adsorventes é uma das técnicas de remediação de derramamentos mais utilizadas. Os materiais adsorventes podem estar disponíveis na forma

de particulados secos ou empacotados na forma de barreiras, travesseiros, mantas e almofadas (ANNUNCIADO, 2005).

Os materiais adsorventes agregam o óleo, facilitando a sua posterior retirada do ambiente, sendo a sua maior eficiência em pequenas quantidades de óleo, por isso são indicados para uso em etapas posteriores ao recolhimento mecânico ou eventualmente integrado a elas (CERQUEIRA, 2010).

Desta forma, nos últimos anos uma nova classe de materiais adsorventes tem atraído a atenção de pesquisadores do mundo todo, são os adsorventes naturais. Eles merecem destaque por serem biodegradáveis, serem provenientes de fontes renováveis e possuírem baixo custo de aquisição (SUDHA e ABRAHAM, 2001).

Os resíduos agrícolas têm atraído a atenção dos pesquisadores, uma vez que estes materiais são desperdiçados, o que representa também um problema ambiental. Resultados obtidos por Santos et al., 2005a e 2005b apontaram a viabilidade da utilização das biomassas para a adsorção de contaminantes orgânicos e alguns metais pesados presentes nos efluentes de petróleo.

Desta forma, o presente trabalho de pesquisa, tem como objetivo verificar a influência das biomassas: palha, casca do coco licuri, alecrim do mato e casca de palmeira na remoção de óleo proveniente de derramamentos de petróleo em ambientes marinhos de forma a contribuir com a remediação de áreas afetadas utilizando um material adsorvente de baixo custo industrial.

Com os materiais absorventes e suas respectivas técnicas de remediação existentes, tais como as barreiras de contenção, skimmerse, os dispersantes químicos, foram encontrado algumas limitações nos seus usos, principalmente por serem materiais sintéticos de alto custo de aquisição e em algumas situações trazerem riscos de vida à biologia marinha e danificar os ecossistemas, além de muitas vezes dependerem apenas de recursos meteorológicos para a sua aplicação. Logo, a proposta de usar biomassas “in natura” busca justamente a sua eficácia no que diz respeito ao seu poder aquisitivo e pela sua grande quantidade na natureza.

Durante a pesquisa optou-se por utilizar quatro tipos de biomassas, para verificar os resultados e testar a eficiência delas: palha, a casca de licuri, a casca de palmeira e o alecrim do mato.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

As biomassas selecionadas para o desenvolvimento deste trabalho foram a palha, a casca do coco do licuri, o alecrim do mato e casca de palmeira, adquiridos no IFBA, campus Simões Filho.

De acordo com a figura abaixo, serão apresentadas as biomassas representadas no trabalho de pesquisa.



Figura 1. Biomassas utilizadas nos experimentos: (a) casca de licuri, (b) alecrim do mato, (c) palha e (d) casca de palmeira. (Fonte: Ingrid Cardoso).

Todos estes materiais foram utilizados secos, em pedaços pequenos e na forma que foram colhidos.

Antes da utilização de cada biomassa esta era lavada com água destilada suficiente para encharcar o material, em um funil de separação, sob agitação manual por 10 minutos, segundo a metodologia de SANTOS et al., (2008). Este procedimento permitirá a remoção de materiais indesejáveis, tais como açúcares, taninos, lignina, entre outros, que de alguma forma possam prejudicar os resultados experimentais. Logo em seguida, o material adsorvente foi submetido à secagem em temperatura ambiente.

Foi utilizado um planejamento fatorial experimental do tipo 2^3 com 3 experimentos no ponto central, com configuração axial, de forma a obter uma maior reprodutibilidade dos dados experimentais obtidos. A Tabela 1 ilustra as variáveis de entrada e os níveis do planejamento fatorial experimental utilizado.

Tabela 1: Planejamento Fatorial Experimental

Variáveis utilizadas	Níveis				
	-1,67	-1	0	+1	+1,67
Quantidade de óleo (ml)	3,3	10	20	30	36,7
Quantidade de biomassa (g)	0,33	1,0	2,0	3,0	3,67
Tempo de contato (h)	0,33	1,0	2,0	3,0	3,67

Os experimentos eram sempre realizados de forma aleatória. Em um recipiente de vidro foi colocado 1 L de água juntamente com a quantidade de óleo e biomassa determinado para cada experimento. Após o tempo de contato selecionado, as amostras eram filtradas em um funil de porcelana para a separação da biomassa e a mistura água/óleo era colocada em um funil de separação.

Após o tempo de decantação do óleo, o mesmo era medido em uma proveta e a quantidade adsorvida calculada, através da subtração entre a quantidade inicial e a quantidade final de óleo.

Testes com amostras apenas de água e óleo foram realizadas de forma a verificar as perdas e estas foram desprezíveis.

As figuras 2 (a), (b) e (c) ilustram o procedimento experimental utilizado.

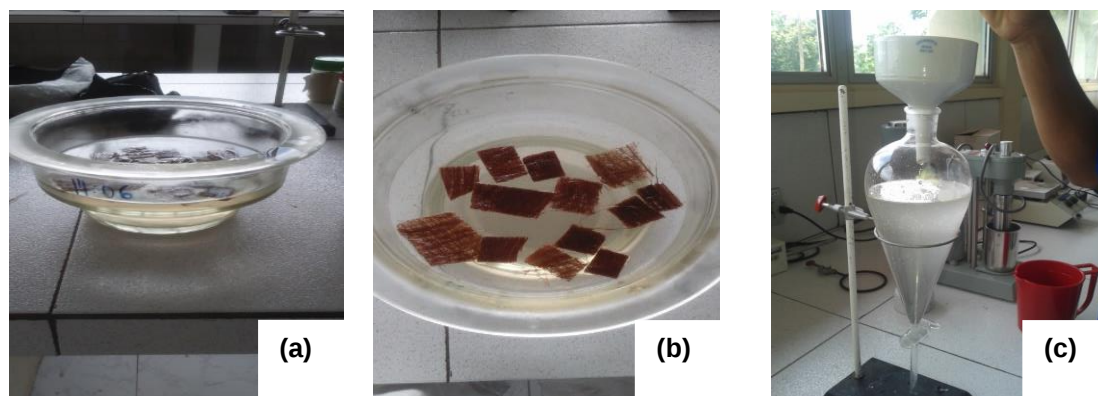


Figura 2. Procedimento experimental utilizado.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Através da utilização do planejamento fatorial completo 2^3 com a realização de 3 experimentos no ponto central mais configuração axial, foi possível verificar a influência das variáveis de entrada: quantidade de óleo (ml), quantidade de material adsorvente (g) e tempo de contato (h) dos experimentos, sobre a variável resposta: capacidade de adsorção dos materiais adsorventes.

A Tabela 2 mostra os valores obtidos para a análise de variância (ANOVA), calculados mediante a utilização de um programa estatístico, para todos os materiais adsorventes estudados. Uma análise de significância estatística dos valores observados na Tabela 3 é um fator importante, uma vez que os dados experimentais são utilizados para produzir um modelo empírico, através da regressão.

Tabela 2: Análise de variância (ANOVA) para os materiais adsorventes estudados

Parâmetros do modelo	Materiais adsorventes utilizados			
	Palha	Alecrim do mato	Casca de licuri	Casca de palmeira
% de variância aplicada	90,34	99,98	90,76	97,54
Coefficiente de correlação	0,98	0,99	0,98	0,94
Teste F calculado	25,69	20547,86	28,98	148,97
Teste F tabelado	1,66	1,66	1,66	1,66
Teste F ($F_{\text{calculado}} / F_{\text{tabelado}}$)	15,47	1237,22	17,45	95,76

Pelos valores observados verificou-se que, todos os sistemas em estudo apresentaram um elevado valor de % de variância explicada, ou seja, uma menor quantidade de resíduos, mostrando assim, para todos os materiais adsorventes utilizados, um bom ajuste ao modelo matemático aplicado (BARROS NETO et al., 1995).

O teste F foi utilizado para verificar se o modelo proposto para os materiais adsorventes explica uma quantidade significativa de variação nos valores experimentais. O teste F obtido a partir dos valores experimentais deverá ser maior que o valor do Teste F tabelado para que o modelo apresente significância estatística e seja estatisticamente válido, como foram os resultados obtidos ilustrados na Tabela 3. Este fato demonstra que o modelo

linear encontrado (ao nível de 95% de confiança) foi estatisticamente significativo e altamente preditivo, conforme Barros Neto et al., (1995).

Os resultados obtidos neste trabalho estão ilustrados nas Figuras 3, 4 e 5. Estas ilustram variações da quantidade de óleo, da quantidade de biomassa e do tempo de contato sobre a capacidade de adsorção dos materiais utilizados: palha, casca de coco licuri, casca de palmeira e alecrim do mato.

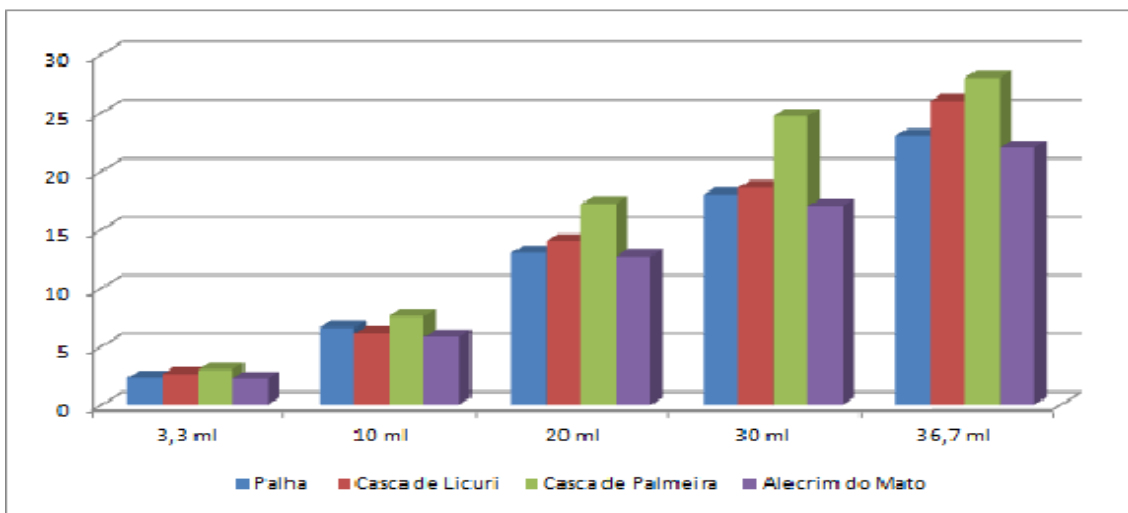


Figura 3. Influência da quantidade de óleo sobre a capacidade de adsorção das biomassas estudadas.

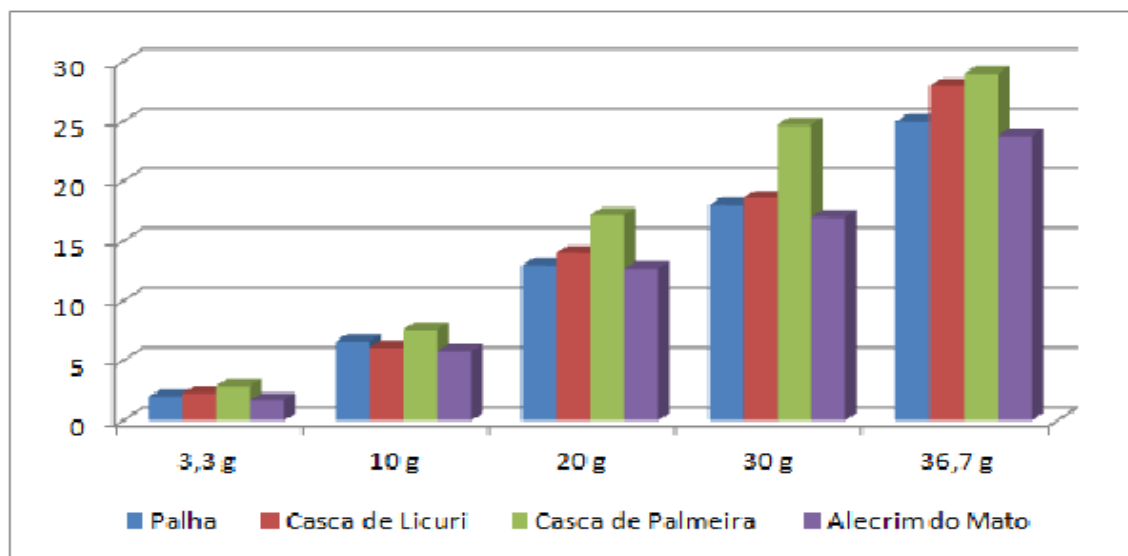


Figura 4. Influência da quantidade de biomassa sobre a capacidade de adsorção das biomassas estudadas.

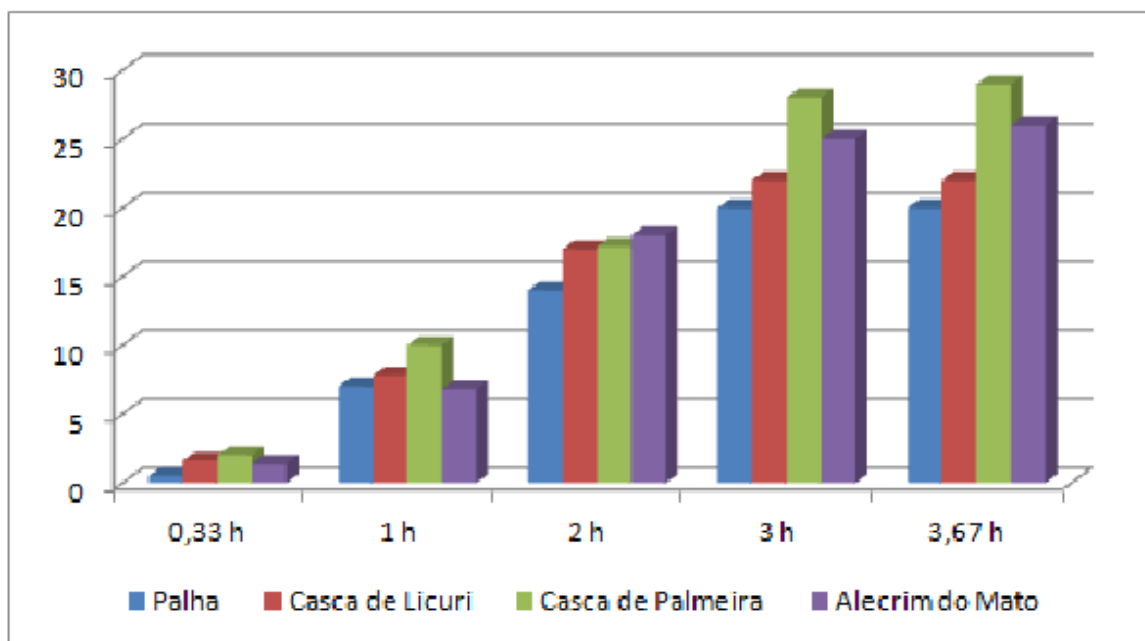


Figura 5. Influência do tempo de contato sobre a capacidade de adsorção das biomassas estudadas.

Pode-se observar nestas figuras que a quantidade de óleo removido do experimento aumenta à medida que aumenta a quantidade de biomassa utilizada e o tempo de contato com a mesma com o sistema água/óleo. Outra observação dos experimentos realizados é que a casca de palmeira foi a biomassa que mais removeu óleo do sistema seguido da casca de coco licuri.

4. CONCLUSÃO

Através dos ensaios realizados neste trabalho foi possível obter os valores de capacidade de adsorção de óleo nos materiais adsorventes: casca de coco licuri, casca de palmeira, alecrim do mato e palha, verificando variações na: quantidades de óleo utilizadas, quantidades de biomassas e tempo de contato na capacidade de adsorção destes materiais.

Os resultados obtidos ilustram um aumento dos valores de capacidade de adsorção de óleos com o aumento da concentração deste parâmetro no efluente. Também, observa-se uma diminuição na capacidade de adsorção com a diminuição da quantidade de adsorvente no sistema. Comportamento de acordo com o esperado uma vez que a quantidade adsorvida apresenta uma relação entre a concentração de óleos e a quantidade de adsorvente utilizada em g de óleo /g de adsorvente.

Dos materiais pesquisados, a casca de palmeira foi a que apresentou melhores valores de capacidade de adsorção para o óleo.

5. REFERÊNCIAS

- [1] ANNUNCIADO, T. R.; SYDENSTRICKER, T. H. D.; AMICO, S. C. **Avaliação da capacidade de sorção de óleo cru de diferentes fibras vegetais**. Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, 2005.
- [2] APETRO – ASSOCIAÇÃO PORTUGUESA DE EMPRESAS PETROLÍFERAS. Disponível em <<http://www.apetro.pt/documentos/producao.pdf>>. Acesso em: 09/09/2014.
- [3] CARDOSO, A. M. **Sistema de informações para planejamento e resposta a incidentes de poluição marítima por derramamento de petróleo e derivados**. Dissertação (Mestrado). Rio de Janeiro: Programa de Pós-Graduação em Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007.
- [4] CERQUEIRA, P. R. O. **Proteção e limpeza de ambientes costeiros da Ilha de Boipeba contaminados por petróleo: o uso alternativo da fibra de coco 98 como barreiras e sorventes naturais**. Dissertação (Mestrado). Salvador: Universidade Católica de Salvador, 2010.
- [5] LOPES, C. F.; MILANELLI, J. C. C.; POFFO, I. R. F. **Ambientes costeiros contaminados por óleo: procedimentos de limpeza - manual de orientação**. São Paulo: Secretaria de Estado do Meio Ambiente, 2007.
- [6] PETROBRAS. **Plano Estratégico Petrobras 2030**. 2013.a. Disponível em: <<http://petrobras.com.br/pt/quem-somos/estrategia/plano-de-negocios-e-gestao>> Acesso em: 09/09/2014.
- [7] SANTOS, E.; ALSINA, O. L. S.; SILVA, F. L. H. **Desempenho de biomassas na adsorção de hidrocarbonetos leves em efluentes aquosos**. Química Nova, v. 30, Nº. 2, p. 327-331, 2007.
- [8] SANTOS, E. G. **Estudo da adsorção de contaminantes orgânicos provenientes da água de produção do petróleo, em coluna de leito fixo, utilizando biomassas como adsorvente**. Tese (Doutorado). Campina Grande: Universidade Federal de Campina Grande, 2005.
- [9] SILVA, P. R. **Transporte marítimo de petróleo e derivados na costa brasileira: estrutura e implicações ambientais**. Dissertação (Mestrado). Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2004.
- [10] SREEKUMAR, P. A.; ALBERT, P.; UNNIKRISHNAN, G.; JOSEPH, K.; THOMAS, S. Mechanical and Water Sorption Studies of Ecofriendly Banana Fiber-Reinforced

Polyester Composites Fabricated by RTM. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 109, p. 1547-1555, 2008.