

POTENCIAL DE APLICAÇÃO DO BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR E DO ARROZ NA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES PRESENTES NA ÁGUA PRODUZIDA DE PETRÓLEO

Mayra Almeida Cavalcante (1); Leila Maria de Melo Marques (2); Fernando Dantas de Santana Junior (3); Kilton Renan Alves Pereira (4), Keila Regina Santana Fagundes (5); Fábio Pereira Fagundes (6)

(1) Universidade Potiguar, mayraacavalcante@hotmail.com

(2) Universidade Potiguar, leilammrques@hotmail.com

(3) Universidade Potiguar, sergipano@hotmail.com

(4) Universidade Potiguar, kiltonrenan90@gmail.com

(5) Universidade Federal Rural do Semi-Árido, keilaregina@ufersa.edu.br

(6) Universidade Potiguar, fabiofagundes_unp@yahoo.com.br

RESUMO

Apesar dos imensos avanços ocorridos no setor petrolífero quanto à inovação de seus processos tecnológicos, ainda existem alguns problemas preocupantes. Um exemplo disso refere-se à água produzida. O tratamento e descarte tem se tornado um dos maiores desafios do setor petrolífero. A problemática consiste na dificuldade de degradação dos compostos até um nível adequado que permita o descarte seguro no meio ambiente, assegurando a possibilidade de reutilização ou descarte nos padrões estabelecidos pelos órgãos ambientais. Esse fato tem incentivado pesquisadores a direcionar estudos para encontrar alternativas capazes de remover de forma eficiente os contaminantes presentes nessa água com um custo inferior comparado às demais tecnologias existentes. Assim, esse trabalho tem por finalidade utilizar materiais adsorventes de alta porosidade e com alto teor de sílica, como o bagaço da cana-de-açúcar e de arroz, com o intuito de remover o teor de óleo cru presente na água produzida. O processo de adsorção do óleo cru na superfície de cada suporte ocorreu em intervalos pré-estabelecidos e com concentrações de contaminante e adsorvente diferentes. Foi realizado um mapeamento por modelagem fatorial (3^2) para avaliar o efeito das interações ocorridas entre a concentração de cada suporte em relação ao contaminante. A partir dos resultados obtidos, foi verificado que a calcinação do bagaço de cana-de-açúcar e do arroz foi fundamental para eficiência do sistema. Em todos os sistemas foi observado um aumento do percentual de remoção utilizando esses adsorventes, sugerindo que ambos representam uma aplicação promissora no avanço de tecnologias responsáveis pelo tratamento da água produzida.

Palavras-chave: Bagaço de cana-de-açúcar, bagaço de arroz, processo de adsorção, água produzida.

1. INTRODUÇÃO

Desde que ocorreu a implementação e consolidação do petróleo como matriz energética mundial, a indústria do petróleo procura aperfeiçoar os seus processos com o objetivo da manutenção do lucro e do meio ambiente. Apesar dos imensos avanços ocorridos no setor petrolífero ligado aos seus processos tecnológicos, ainda existem alguns problemas preocupantes, como é o caso da água produzida, que consiste em toda água contaminada, presente na exploração e produção de hidrocarbonetos, por metais pesados, óleo e gás emulsionado, além de outros compostos. O tratamento

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br

www.conepetro.com.br

e descarte dessa água tem se tornado um dos maiores desafios da indústria do petróleo atualmente (AHMADUN *et.al.*, 2013).

A adsorção usando adsorventes de baixo custo é atualmente reconhecida como um método eficaz, econômico e de baixo consumo energético para a descontaminação dessa água (PANDEY, *et al.*, 2000). Dentre os inúmeros materiais utilizados para a remoção de contaminantes, os de origem renovável tem chamado bastante atenção. Os bagaços de rejeitos industriais têm recebido grande atenção devido às suas propriedades físico-químicas como porosidade e quantidade de grupos funcionais capazes de se ligar física e quimicamente aos poluentes.

A cana de açúcar e o arroz tem recebido cada vez mais destaque no cenário mundial por serem matérias-primas de grande eficiência na produção de biocombustíveis e na geração de óleo vegetal, respectivamente. A alta produção desses insumos gera uma enorme quantidade de resíduo, na qual existe a possibilidade de aplicação desses rejeitos como materiais adsorventes para tratamento de efluentes, em virtude da alta concentração de grupos silanóis presentes (LUZ, 2009).

Neste contexto, o presente estudo tem por objetivo avaliar o potencial do bagaço da cana-de-açúcar e do arroz como materiais adsorventes para a remoção de contaminantes oriundos da água produzida. Em paralelo, mapear por superfície de resposta, utilizando o software Statistica 7.0, as principais variáveis responsáveis por promover a eficiência do processo de adsorção.

2. METODOLOGIA

2.1 Materiais

Os bagaços oriundos da cana-de-açúcar e do arroz foram adquiridos da região de Mossoró/RN/Brasil e armazenados à temperatura ambiente de 25 °C para posterior purificação. O petróleo foi cedido pela Petrobras da região do Canto do Amaro UO RN/CE. Os demais reagentes foram utilizados todos de grau analítico.

2.2 Metodologia

A etapa foi realizada na seguinte sequência: coleta dos bagaços de cana-de-açúcar e de arroz, caracterização dos mesmos através da fluorescência de raios-x (in natura purificado, in natura calcinado), teste de adsorção (construção de isotermas), mapeamento por modelagem fatorial (software Statistica 7.0).

2.3 Caracterização de petróleo

Petróleo bruto foi utilizado como matéria-prima. A faixa do grau API desse petróleo foi 22 – 23° com densidade absoluta de 920,97 kg/m³ a temperatura de 25 °C, utilizando um equipamento DMA 4200 M.

2.4 Distribuição do tamanho da partícula

A distribuição relativa do tamanho das partículas dos grãos oriundos da trituração dos bagaços da cana-de-açúcar e de arroz foi realizada através de peneiração a seco. A amostra foi submetida à vibração, durante 15 minutos, em um conjunto de peneiras de aberturas previamente escolhidas (100 mesh) em função do material, empregando um agitador mecânico.

2.5 Purificação dos bagaços

Os insumos derivados da cana-de-açúcar e do arroz foram purificados usando o método desenvolvido por Rodrigues e colaboradores (2009). De acordo com os autores, uma quantidade pré-estabelecida do bagaço foi mantida sob agitação constante em solução aquosa de hidróxido de sódio (0,25 mol/L) por 24 horas. Posteriormente, essa mistura foi filtrada e lavada com água destilada a fim de remover as impurezas solúveis. Após esse processo, o bagaço foi lavado com água destilada e seco à 105 °C por 12 horas.

2.6 Calcinação dos bagaços

Os bagaços foram calcinados em temperatura de 300 °C por 2 horas com bateladas de 10 gramas de insumo em um equipamento MUFLA modelo 305 C da Shimadzu.

2.7 Determinação da estabilidade petróleo/hexano

Os testes de estabilidade foram realizados com base na cinética de degradação da amostra ao longo de tempos pré-estabelecidos, em presença do ar atmosférico e da luz. Alíquotas de 3 ml foram removidas da solução inicial (petróleo/hexano) e avaliadas no espectrofotômetro de UV (340 nm) por um período pré-estabelecido: 30, 60, 120, 180, 240, 300, 360, 420, 480 e 1440 minutos.

2.8 Mapeamento do processo de adsorção por fatorial

Superfícies de respostas foram utilizadas para examinar as relações entre uma ou mais variáveis e um conjunto quantitativo de fatores experimentais. Esses métodos estatísticos foram empregados após uma triagem dos fatores importantes, que geralmente é realizada previamente por um planejamento fatorial. Após isso, foi preciso encontrar um dos níveis de fatores que maximizem a variável resposta (eficiência de remoção). Para estudar o mapeamento das variáveis do processo de adsorção do óleo na superfície de cada adsorvente foi utilizado um planejamento fatorial de 3² para cada

sistema: três níveis com duas variáveis, conforme pode ser visualizado na Tabela 1.

Tabela 1: Planejamento fatorial adotado em função dos níveis e das variáveis estudadas

Variáveis		Nível
Cana de açúcar	Concentração de adsorbato (%)	2 (-1) – 4 (0) – 6 (+1)
	Concentração de adsorvente (g/25 mL)	0,5 (-1) – 1,25 (0) – 2 (+1)
Arroz	Concentração de adsorbato (%)	2 (-1) – 4 (0) – 6 (+1)
	Concentração de adsorvente (g/25 mL)	0,5 (-1) – 1,25 (0) – 2 (+1)

Fonte: Autor

Os níveis dos fatores foram codificados como -1 (baixo), 0 (ponto central) e 1 (alto). Para tratamento dos dados, o programa estatístico *Statistica Software versão 7.0* foi empregado para obtenção dos efeitos, coeficientes e as superfícies de respostas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Purificação das amostras

Após o processo de lavagem dos bagaços com a solução alcalina de NaOH (0,25 mol/L) e intercalada com água destilada, o sobrenadante foi removido para leitura no espectrofotômetro (comprimento de onda 340 e 640 nm) com o intuito de avaliar a eficiência da purificação. Os resultados indicaram que após o contato as lavagens foram responsáveis por uma absorbância próxima de 0, indicando, portanto, a eficiência do processo para os adsorventes do bagaço de cana-de-açúcar e arroz em hexano.

3.2 Testes de estabilidade do sistema

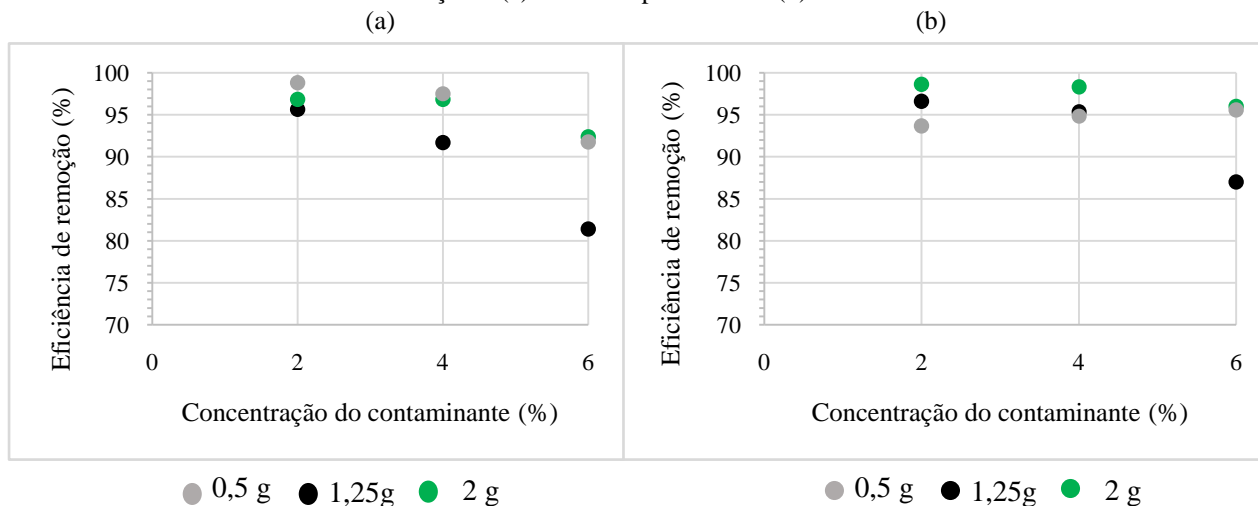
Antes de iniciar os testes de adsorção inerente à cada adsorvente, foi avaliada a estabilidade do contaminante (óleo cru) em hexano em função do tempo. A cada 30 minutos foi retirada uma amostra dessa mistura e logo realizada sua leitura utilizando um espectrofotômetro na região UV-Visível (Comprimento de onda 340 nm). Os valores de absorbância em função do tempo (sistema: 25 mL de hexano + 4% de óleo cru). Esses valores foram praticamente constante e não houve interferências externas no resultado do processo, caracterizando a estabilidade da solução e implicando no fato de que qualquer alteração na concentração do sobrenadante se dará em função da interação com o suporte.

3.3 influência do processo de purificação na eficiência de remoção dos contaminantes

Foi realizada uma modelagem fatorial onde foi possível avaliar o efeito das interações dessas variáveis (concentração de adsorbato e concentração de adsorvente) na eficiência do

processo de remoção do contaminante do meio e a Figura 1 mostra os resultados de eficiência de remoção do contaminante em função das diferentes concentrações do bagaço de cana-de-açúcar *in natura* purificado e *in natura* calcinado.

Figura 1: Eficiência de remoção em função da concentração do contaminante para cada concentração de bagaço de cana-de-açúcar (a) *in natura* purificado e (b) *in natura* calcinado

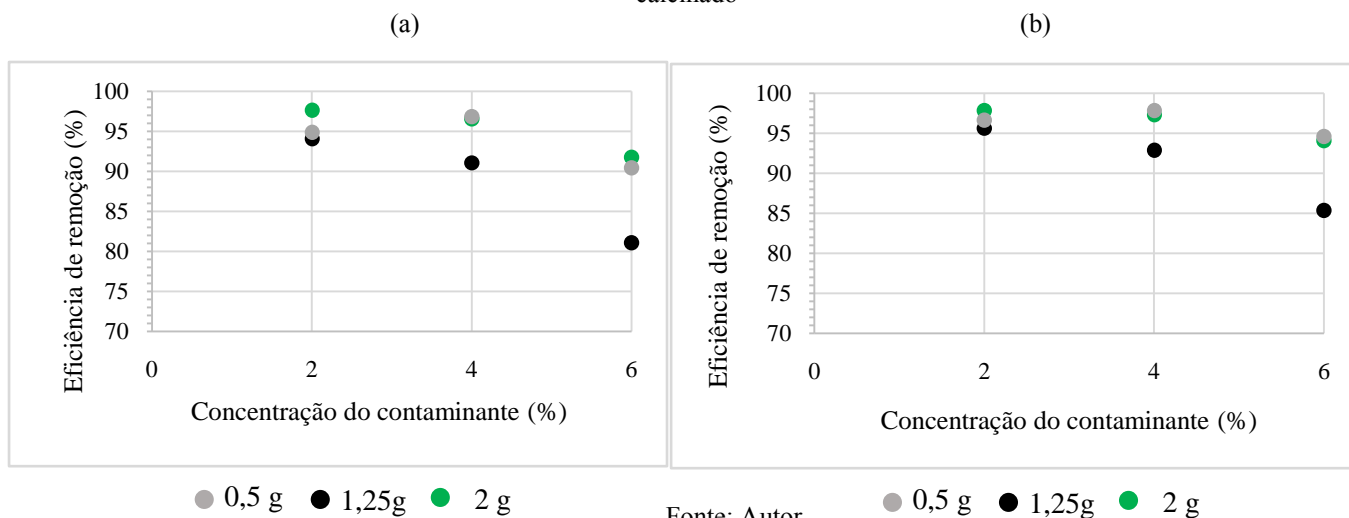


Fonte: Autor

A interação do contaminante com o bagaço da cana *in natura* calcinado foi maior comparado ao bagaço *in natura* purificado nas concentrações de contaminante e adsorvente estudadas, como pode ser visualizado nos gráficos da Figura 1 (a) e 1 (b). Entretanto, essa eficiência não foi mais acentuada, em virtude da necessidade de purificação do suporte, antes do processo de calcinação. Esse fato possivelmente aumentaria o potencial de interação desse suporte com os grupos presentes nos contaminantes. Além disso, observa-se que o aumento da eficiência de remoção do suporte não é proporcional ao aumento de sua concentração no meio. Isso pode ser explicado devido ao efeito competitivo das partículas de bagaço que tendem a ficar cada vez menos dispersas no meio e, assim, promover uma maior interação interpartículas com redução de área superficial. De acordo com os dados apresentados o sistema contendo 2 % de contaminante + 0.5 g de bagaço purificado foi responsável por uma eficiência de 99% de remoção. Em contrapartida, no sistema calcinado, a concentração de 1.25 g de bagaço calcinado foi responsável pela maior eficiência de remoção, tendo em vista que o processo de calcinação favorece o processo de dispersão (RUTHEVEN, 1984).

A figura 2 mostra os gráficos referentes às eficiências dos processos utilizando os suportes de bagaço de arroz *in natura* purificado (a) e calcinado (b).

Figura 2: Eficiência de remoção utilizando os suportes de bagaço de arroz (a) *in natura* purificado e (b) calcinado



O sistema do bagaço de arroz *in natura* calcinado mostra um resultado de 98% de remoção com 0,5 g de cinza e 6% de contaminante. Esse alto percentual de remoção do óleo pela cinza do bagaço de arroz calcinado pode ser justificado devido à forte interação dos grupos silanóis (compostos com a estrutura formada por silício e hidroxila) com os derivados do petróleo, inclusive o fenol.

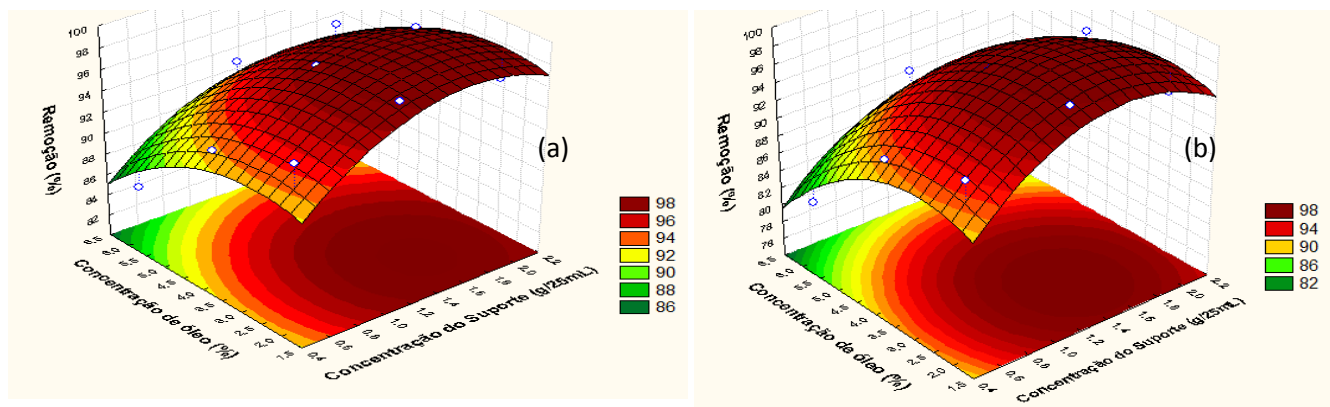
3.4 Mapeamento do processo de adsorção por modelagem fatorial

Através da modelagem fatorial foi possível mapear o efeito das interações das variáveis (Concentração de adsorbato e adsorvente ideal) na eficiência do processo de remoção do contaminante do meio. A figura 3 mostra as superfícies de resposta do percentual de remoção (%) em função da concentração de contaminante versus concentração do bagaço da cana-de-açúcar *in natura* (a) e purificado (b), respectivamente.

Figura 3: A superfície de resposta do percentual de remoção (%) em função da concentração de contaminante versus concentração do bagaço da cana-de-açúcar purificado (a) e calcinado (b).

$$Z = 39,86 - 335,42x + 278,72x^2 + 279,41y + 48,62y^2 + 954,04 x \cdot y - 165,26 x \cdot y^2 - 99,58 x^2 \cdot y + 137,68x^2 \cdot y^2$$

$$Z = 25,86 - 35,42x + 78,72x^2 + 279,41y + 18,2y^2 + 954,04 x \cdot y - 65,26 x \cdot y^2 - 99,58 x^2 \cdot y + 137,68x^2 \cdot y^2$$



Fonte: Autor

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br

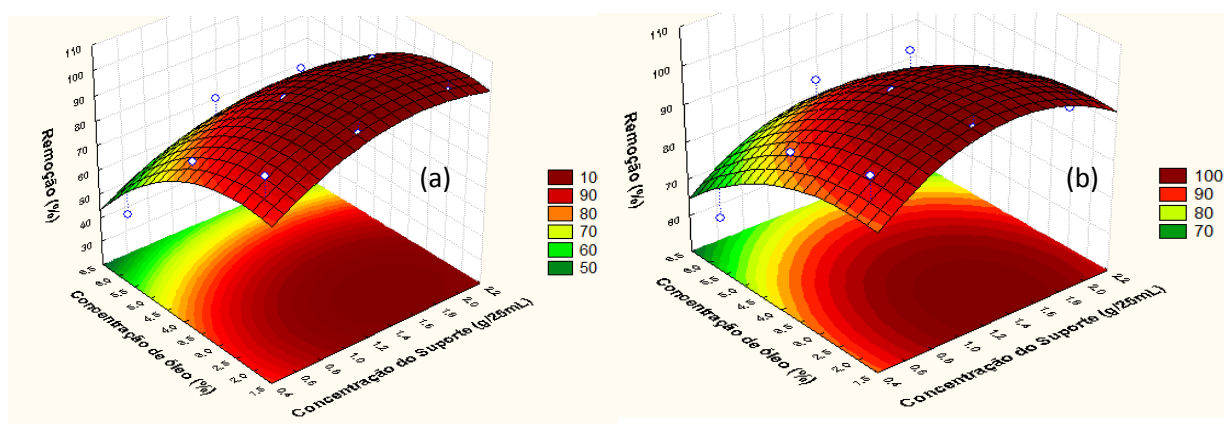
www.conepetro.com.br

De acordo com a Figura 3 (a), a interação da concentração do contaminante com a concentração do bagaço de cana-de-açúcar *in natura* purificado em função da variável resposta remoção (%) apresentou uma região ótima compreendida entre toda a região de concentração de contaminante (4 -8%) e a faixa de concentração de suporte entre 1 a 1,8 (g/25 mL) com valores de remoção próximos a 95%. Em concentrações acima desse valor pode ser observado uma queda no percentual de remoção devido ao efeito competitivo das partículas do suporte. Comportamento similar foi observado quando utilizado o bagaço de cana-de-açúcar *in natura* calcinado - Figura 3 (b). Além disso, é observado os maiores valores de percentual de remoção quando comparados ao *in-natura* purificado, com uma maior faixa de utilização. As Figuras 4 (a) e 4 (b) mostram, respectivamente, o mapeamento dos sistemas utilizando bagaço de arroz purificado e calcinado.

Figura 4: A superfície de resposta do percentual de remoção (%) em função da concentração de contaminante versus concentração do bagaço do arroz purificado (a) e calcinado (b)

$$Z = 39,86 - 335,42x + 2,72x^2 + 279,41y + 48,62y^2 + 954,04 \ x.y - 165,26 \ x.y^2 - 99,58 \ x^2.y + 137,68x^2.y^2$$

$$Z = 21,86 - 335,42x + 28,72x^2 + 79,41y + 14,62y^2 + 954,04 \ x.y - 15,26 \ x.y^2 - 99,58 \ x^2.y + 37,68x^2.y^2$$



Fonte: Autor

De acordo com as curvas apresentadas na Figura 4 (a) e 4 (b), a interação da concentração do contaminante com a concentração do bagaço de arroz ocorre em praticamente todos os níveis de concentração de suporte. No entanto, uma região ótima compreendida entre 1 e 1,8 (g/25 mL) para a concentração de suporte e 2 a 4 (%) para a região inerente a concentração de óleo foram responsáveis por promover um máximo de eficiência de remoção (98%).

4. CONCLUSÕES

De acordo com o mapeamento por modelagem fatorial, a interação da concentração do contaminante com a concentração do bagaço de cana-de-açúcar *in natura* purificado em função da variável resposta remoção (%) apresentou

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br

www.conepetro.com.br

uma região ótima compreendida entre toda a região de concentração de contaminante (4 -8%) e a faixa de concentração de suporte entre 1 a 1,8 (g/25 mL) com valores de remoção próximos a 97%. Em concentrações acima desse valor pode ser observada uma queda no percentual de remoção, fato esse justificado, pelo efeito competitivo das partículas do suporte.

A interação da concentração do contaminante com a concentração do bagaço de arroz purificado e calcinado ocorre em praticamente todos os níveis de concentração de suporte. No entanto, uma região ótima compreendida entre 1 e 1,8 (g/25 mL) para a concentração de suporte e 2 a 4 (%) para a região inerente a concentração de óleo foram responsáveis por promover um máximo de eficiência de remoção (98%).

Os bagaços de cana-de-açúcar e arroz representam um potencial promissor para a remoção de contaminantes presentes em água produzida de petróleo, tendo em vista, a redução em aproximadamente 98% do óleo presente no meio, sugerindo que ambos os suportes representam uma aplicação promissora no avanço de tecnologias responsáveis pelo tratamento da água produzida de petróleo.

5. REFERÊNCIAS

- AHMADUN, Fakhru'l-Razia, et al. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 530–551, 2009.
- FONSECA, L. P. Estudo das variáveis operacionais do processo de separação petróleo-água, utilizando flotação por ar dissolvido. Alagoas, 2010
- FREIRE, R.S.; PELEGRINI, R. KUBOTA, L. T.; DURÁN, N. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. Curitiba/PR, 2000
- GOMIDE, R. Operações unitárias: operações de transferência de massa. 1ª ed. São Paulo: Dag Gráfica e Editora Ltda., 1988
- LUZ, A.D. Aplicação de processos adsorptivos na remoção de compostos adsorptivos na remoção de compostos BTX presentes em efluentes petroquímicos. Florianópolis/SC, 2009
- IWAKI, G.P.; Sistemas de Tratamento de Água Produzida em Plataformas OFF-SHORE, 2015
- PANDEY, N.; SHARMA, C.P. Effect of heavy Co^{2+} , Ni^{2+} and Cd^{2+} on growth and metabolism of cabbage. 2002
- RODRIGUES, L.A., SILVA, M.L.C.P. An investigation of phosphate adsorption from aqueous solution onto hydrous niobium oxide prepared by co-precipitation method, *Colloids and Surface A: Physicochem. Eng. Aspects* (334) 191-196, 2009.
- RUTHVEN, D. M. Principles of adsorption and adsorption process. United States of America: Wiley – Interscience Publication, 1984.