

ADSORÇÃO DE PETRÓLEO DE AMBIENTES AQUÁTICOS UTILIZANDO RESÍDUOS AGRÍCOLAS

Elba Gomes dos Santos Leal¹
Bento Pereira da Costa Neto²
Ricardo Guilherme Kuentzer³
Rui Carlos de Sousa Mota⁴
Felipe Shai⁵

RESUMO

O aumento da produção de petróleo gerou um crescimento das atividades de exploração, produção, transporte e armazenamento, consequentemente uma elevação dos riscos de acidentes inerentes a essas atividades como a ocorrência de derramamentos de óleo. Por se tratar de produtos tóxicos, com alto risco de contaminação, quando em contato com a água, pode provocar contaminação do ambiente aquático. 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 várias características favoráveis, porém apresentam como desvantagem não serem biodegradáveis. Como alternativa a esse problema, foram realizados experimentos a fim de obter os valores de capacidade de adsorção de alguns resíduos agrícolas como: palha, casca de coco licuri, casca de palmeira, alecrim do mato, mesocarpo do coco e bagaço de cana, para remoção de óleo. Os resultados ilustraram que um aumento da quantidade da casca de palmeira e aumento do tempo de contato com a superfície oleosa, aumenta a quantidade de óleo removido. Experimentos realizados com estas condições chegam a remover completamente o óleo do ambiente. Estes resultados indicam a viabilidade da utilização da casca de palmeira como material adsorvente natural para remoção de óleo de ambientes aquáticos. Esta poderá ainda ser utilizada sozinha ou em conjunto com outros métodos de remediação de áreas ambientais.

Palavras-chave: adsorção, biomassa, contaminantes

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

¹ Doutor pela Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, elbagomes@ifba.edu.br;

² Doutor pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, bentopereira@ifba.edu.br

³ Mestre pela Rede Faculdade de Tecnologia e Ciências - FTC, ricardokuentzer@ifba.edu.br

⁴ Doutor pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, ruimota@ifba.edu.br

⁵ Estudante do curso técnico de petróleo e gás – IFBA, Simões Filho, felpshai@gmail.com

sofreram transformações químicas, gerando gera misturas de compostos constituídos majoritariamente por moléculas de carbono e hidrogênio - os 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 de plataformas ou navios cargueiros já ocorreram nas últimas décadas. Quando ocorre no oceano, as consequências ambientais são drásticas, pois afeta os ecossistemas litorâneos, provocando grande quantidade de mortes entre peixes e outros animais marítimos. Nem sempre as medidas de limpeza conseguem minimizar o problema.

O petróleo é a principal fonte primária de energia da atualidade e é, também, insumo básico para a produção de diversos produtos, como gasolina, a parafina, gás natural, GLP, produtos asfálticos, nafta petroquímica, querosene, solventes, óleos combustíveis, óleos lubrificantes, óleo diesel e combustível de aviação, entre outros.

Dados disponíveis no site da Associação Portuguesa de Empresas Petrolíferas, APETRO, mostram que, em 2013, a produção mundial de petróleo bruto foi de 86.808.000 barris por dia (bpd), tendo um aumento de 0,6% na produção mundial em relação aos 86.251.000 barris por dia produzidos em 2012. (APETRO, 2014).

Acompanhando o crescimento da produção de petróleo no mundo, a Petrobras, empresa líder no setor petrolífero no Brasil, tem alcançado sucessivos recordes de produção. Segundo o Plano Estratégico Petrobras 2030, entre 2020 e 2030, a produção de petróleo do Brasil variará de 4,7 a 6,6 milhões de barris de petróleo por dia, colocando o país como um dos maiores produtores de petróleo do mundo. (PETROBRAS, 2014)

Com o aumento da produção de petróleo, devido ao aumento da demanda mundial do produto e seus derivados, haverá crescimento das atividades de exploração, produção, transporte e armazenamento de petróleo, aumentando também os riscos de acidentes inerentes a essas atividades como, por exemplo, a ocorrência de derramamentos de petróleo. 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, 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, e ainda a impossibilidade e não utilização das praias e balneários pela população.

REFERENCIAL TEÓRICO

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 (skimer), 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. Lopes, Milanelli e Poffo (2007) relatam que do ponto de vista do órgão ambiental, um procedimento de limpeza eficiente é aquele que possibilita a remoção do contaminante, com mínimos impactos adicionais ao ecossistema atingido e favorece a recuperação do ambiente no menor tempo possível.

No caso de um derramamento, é importante a determinação das áreas mais sensíveis como prioritárias na limpeza do óleo. Assim, manguezais, marismas, planícies de marés, recifes de coral e costões rochosos abrigados são exemplos de ambientes que precisam receber cuidados especiais e, se necessário, intervenções prioritárias, por sua sensibilidade, afirmam Lopes, Milanelli e Poffo (2007).

A remoção do óleo por sorventes é uma das técnicas de remediação de derramamentos mais utilizadas. Os materiais sorventes podem estar disponíveis na forma de particulados secos ou empacotados na forma de barreiras, travesseiros, mantas e almofadas. O uso de cada um desses 33 formatos de agentes sorventes varia conforme as características do derramamento, por exemplo: almofadas e travesseiros são aplicados em casos de derramamentos terrestres, enquanto os mesmos materiais em forma de mantas e barreiras são recomendados para mitigação em corpos hídricos (ANNUNCIADO, 2005).

Dentre os processos de remoção de petróleo dos corpos hídricos, o processo físico da sorção através da utilização de materiais sorventes ganha destaque por se tratar de um processo econômico e eficiente. Segundo Teas et al. (2001), a adição de material sorvente em um derramamento de óleo facilita a remoção do óleo da fase líquida para a fase semi-sólida. Quando essa mudança é alcançada, é possível remover o óleo do ambiente através da remoção do sorvente. Enquanto hidrofobicidade e oleofilia são primariamente determinantes do sucesso dos sorventes, outros fatores incluem retenção ao longo do tempo, recuperação do óleo, quantidade de óleo sorvida por unidade de peso do sorvente e reusabilidade e biodegradabilidade do sorvente.

No mercado especializado existe grande oferta de produtos com propriedades sorventes para uso específico em vazamentos de hidrocarbonetos. Os materiais sorventes 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).

Entre os possíveis impactos do uso inadequado de absorventes estão a contaminação de sedimentos, decorrente do afundamento de material impregnado e não recolhido. Os sorventes comerciais mais utilizados atualmente 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. Mas destaca-se como desvantagem desses materiais o fato de não serem biodegradáveis (DESCHAMPS et al., 2003).

Por isso, nos últimos anos uma nova classe de materiais sorventes tem atraído a atenção de pesquisadores do mundo todo: os sorventes naturais. Eles merecem destaque por serem biodegradáveis e provenientes de fontes renováveis. Entretanto, a alta sorção de água tem sido apontada como uma desvantagem apresentada por alguns sorventes naturais. Cabe destacar que após a remoção da maior quantidade possível do óleo (é muito difícil recolher todo o óleo

derramado), é importante o monitoramento das áreas atingidas pelos derramamentos para acompanhamento da recuperação do ambiente local.

METODOLOGIA

Foram utilizadas as seguintes biomassas: palha, casca de coco licuri, casca de palmeira, alecrim do mato, mesocarpo do coco e bagaço de cana, adquiridos no município de Simões Filho.

As biomassas foram utilizadas secas, em pedaços pequenos, da forma que foram colhidas.

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., (2007). 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. As variáveis e os níveis utilizados no planejamento fatorial experimental estão ilustrados na Tabela 1.

A Tabela 1 ilustra os níveis e os valores do planejamento fatorial experimental utilizado.

VARIÁVEIS UTILIZADAS	NÍVEIS				
	-1,67	-1	0	+1	+1,67
Quantidade de petróleo (ml)	3,3	10	20	30	36,7
Quantidade de biomassa (g)	0,33	1	2	3	3,67
Tempo de Contato (h)	0,33	1	2	3	3,67

O óleo utilizado foi uma amostra de petróleo adquirida de campos produtores do Estado da Bahia.

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.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho estão ilustrados nas Figuras 1, 2 e 3. 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, alecrim do mato, mesocarpo do coco e bagaço de cana.

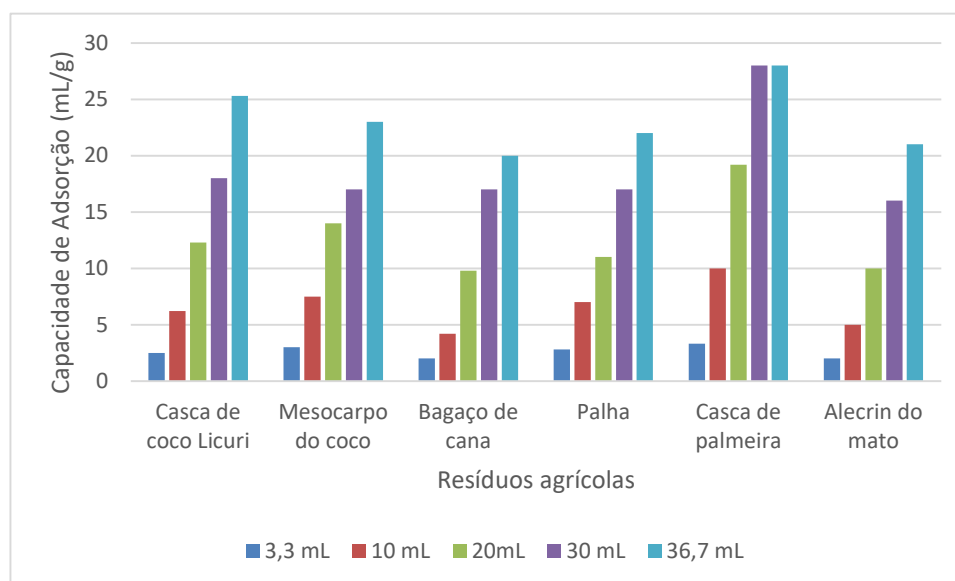


Figura 1. Variação da quantidade de óleo sobre a capacidade de adsorção utilizando 2g de resíduo e tempo de contato de 2h

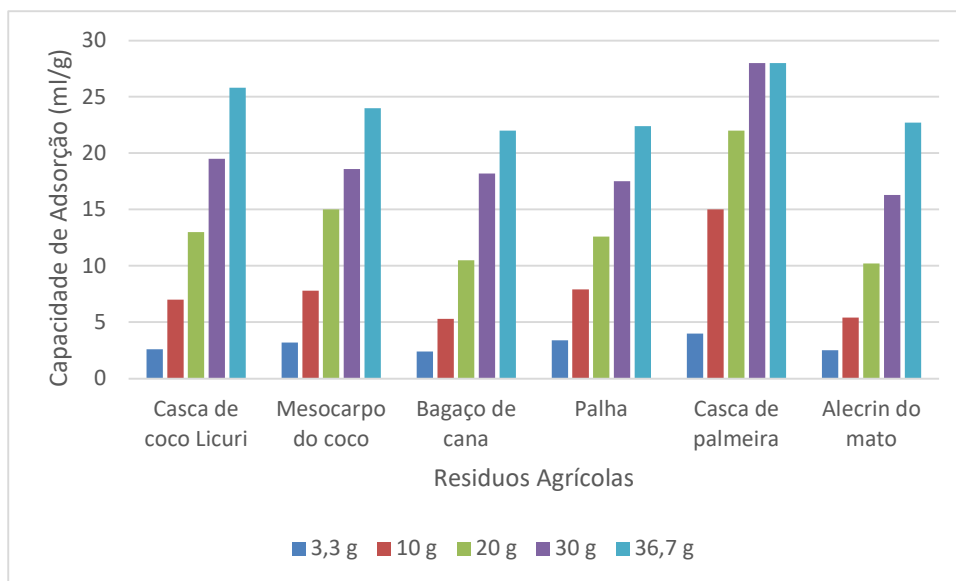


Figura 2. Variação da quantidade de resíduos agrícolas sobre a capacidade de adsorção utilizando 30 mL de óleo e tempo de contato de 2h

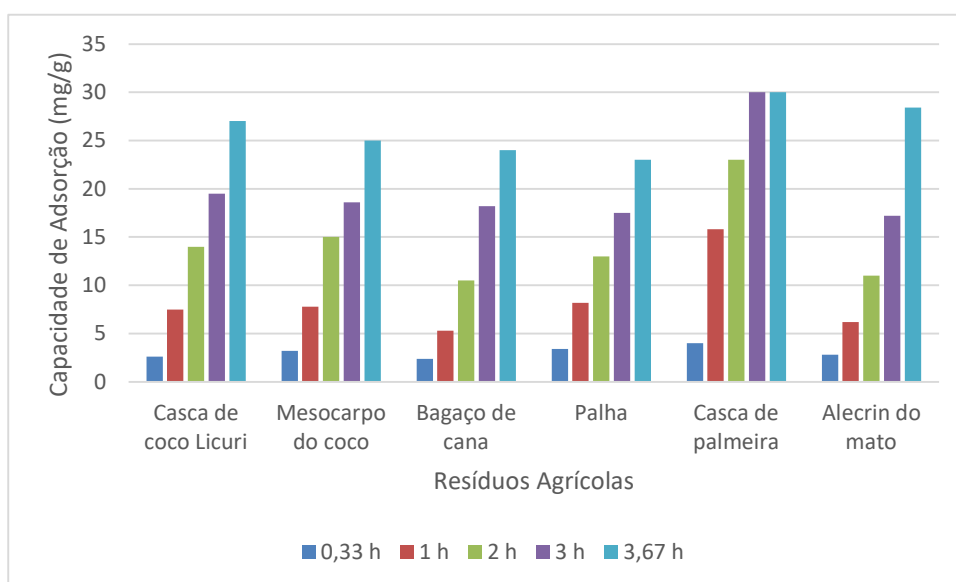


Figura 3. Variação do tempo de contato sobre a capacidade de adsorção utilizando 30 mL de óleo e tempo de contato de 2h

Pode-se observar que a casca de palmeira foi o material que apresentou uma maior capacidade de remoção de óleos e graxas, dentro da faixa de experimentos realizados

Pode-se observar nestas figuras que a quantidade de óleo removido do experimento aumenta a medida que aumenta a quantidade de biomassa utilizada e o tempo de contato com da mesma com o sistema água/óleo.

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 2 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	Resíduos adsorventes utilizados					
	Casca de coco licuri	Mesocarpo do coco	Bagaço de cana	Palha	Casca de palmeira	Alecrim do mato
% de variância explicada	90,76	90,85	91,28	90,0	99,90	99,98
Coefficiente de correlação	0,99	0,98	0,95	0,89	0,98	0,99
Teste F calculado	280,98	160,58	289,42	270,9	158,97	245,89
Teste F tabelado	169,26	1,66	1,66	1,66	1,66	1,66
Teste F (F _{calculado} /F _{tabelado})	17,45	96,73	174,35	163,19	95,76	148,12

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 (RODRIGUES e IEMMA, 2005).

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 2. Este fato demonstra que o modelo linear encontrado (ao nível de 95% de confiança) foi estatisticamente significativo e altamente preditivo, conforme Rodrigues e Iemma, (2005).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Através dos ensaios realizados neste trabalho foi possível obter os valores de capacidade de adsorção das biomassas: mesocarpo do coco, bagaço de cana, palha, alecrim do mato, casca de coco licuri e casca de palmeira para remoção de óleo. Os resultados ilustraram que um aumento da quantidade de óleo no experimento, de 10 mL para 30 mL, e do tempo de contato de 1 h para 3 h aumenta a quantidade de óleo removido pelas biomassas.

O planejamento fatorial experimental mostrou que as variáveis estudadas: quantidade de óleos, quantidade de biomassa e tempo de contato são estatisticamente significativas ao nível de 95% de confiança para o experimento realizado.

Estes resultados indicaram a viabilidade da utilização da casca de palmeira como material adsorvente natural para remoção de óleo de ambientes aquáticos. Esta poderá ainda ser utilizada sozinha ou em conjunto com outros métodos de remediação de áreas ambientais

REFERÊNCIAS

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.

ANP. Boletim da Produção de Petróleo e Gás Natural. Sistema de Gestão de Exploração e Produção da ANP – SIGEP. n.65, p.1-8, Jan. 2016. Disponível em:
<<http://www.anp.gov.br/?pg=79682&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&1457960580909>>
Acesso em: 30 de março de 2016.

APETRO – Associação Portuguesa de Empresas Petrolíferas. disponível em
<<http://www.apetro.pt/documentos/producao.pdf>>. Acesso em: 09/09/2014.

CERQUEIRA, P. R. O. Proteção e Limpeza de Ambientes Costeiros da Ilha de Boipeba Contaminados por Petróleo: O Uso Alternativo da Fibra de Coco como Barreiras e Sorventes Naturais. Dissertação (Mestrado). Salvador: Universidade Católica de Salvador, 2010.

DESCHAMPS, G.; CARUEL, H.; BORREDON, M. E.; BONNIN, C.; VIGNOLES, C. Oil Removal from Water by Selective Sorption on Hydrophobic Cotton Fibres. - Study of Sorption Properties and Comparison With other Cotton Fibre-Based Sorbents. *Environmental Science Technology*, v. 37(5), p. 1013–1015, 2003.

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.

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.

RODRIGUES, M. I; IEMMA, A. F.; Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos: Uma Estratégia Sequencial de Planejamentos. 1ª Edição, Campinas, SP, 2005.

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.

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.

TEAS, C.; KALLIGEROS, S.; ZANIKOS, F.; STOURNAS, S.; LOIS, E.; ANASTOPOULOS, G. Investigation of the Effectiveness of Absorbent Material Sin Oil Spills Clean up. *Desalination*, v. 140, p. 259-264, 2001.