

REMOÇÃO DE ÓLEOS E GRAXAS EM ÁGUA, UTILIZANDO O MANDACARU (*Cereus jamacaru* DC.) IN NATURA E MODIFICADO COMO BIOSORVENTE.

Raoni Batista dos Anjos (1); Aécia Seleide Dantas dos Anjos (2); Izabel Kaline da Silva Oliveira (3); Henrique Borges de Moraes Juviano (4); Djalma Ribeiro da Silva (5).

- (1) Universidade Federal do Rio Grande do Norte. raoni@ufrn.edu.br
(2) Universidade Federal do Rio Grande do Norte. aeciadantas@gmail.com
(3) Universidade Federal do Rio Grande do Norte. izabelkaline@gmail.com
(4) Universidade Federal do Rio Grande do Norte. henriquebm.eng@gmail.com
(5) Universidade Federal do Rio Grande do Norte. djalma@ccet.ufrn.br

Resumo:

A presença dos óleos e graxas podem trazer graves problemas ambientais quando lançado em corpos d'água. A remoção de óleos e graxas de efluentes industriais, principalmente quando na forma emulsificada ainda é um desafio para o tratamento de efluentes. A minimização dos impactos ambientais causados pelos hidrocarbonetos derivados do petróleo vem se tornando uma preocupação constante na atualidade. Um dos métodos mais eficiente para minimizar esse tipo de contaminação é o uso dos processos de sorção. Atualmente, os sorventes sintéticos são os mais utilizados em derramamento de óleos, devido às suas ótimas propriedades oleófilas e hidrofóbicas, entretanto devido seus custos elevados justifica-se as pesquisas em busca de adsorventes alternativos. Porém os biosorventes vêm se destacando como método alternativo na remoção de contaminantes orgânicos, pois além de serem biodegradáveis, apresenta alta disponibilidade natural, baixo custo, e uma boa capacidade de adsorção. Esse trabalho tem como objetivo o tratamento de emulsões óleo/água utilizando o Mandacaru (*Cereus jamacaru* DC.) *in natura* e modificado com NaOH como biosorvente, avaliando capacidade de remoção do teor de óleos e graxas (TOG) em emulsões sintéticas. O Mandacaru é uma planta xerófila, resistente à seca, à solos pedregosos e à alta salinidades, e de fácil obtenção na região nordeste brasileira. O Mandacaru *in natura* apresentou altas taxas de remoção de TOG de 100,00%. E o Mandacaru modificado com NaOH removeu entre 69,97% e 100,00% de TOG, sendo a massa do biosorvente um fator de grande significância na taxa de remoção.

Palavras-Chave: Mandacaru; Óleos e graxas; Emulsão; Remoção de óleo.

INTRODUÇÃO

O derramamento e vazamento do petróleo e seus derivados na água e no solo, tem sido um desafio para o Brasil e o mundo, devido à alta toxicidade e mobilidade dos hidrocarbonetos. Esses contaminantes, quando presentes no ambiente, promovem a contínua contaminação por hidrocarbonetos monoaromáticos (BTEX), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PHAs) e hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH), podendo gerar problemas por vários anos e até décadas (RAMALHO et al., 2014; RENGASAMY; DAS; KARAN, 2011).

Os hidrocarbonetos aromáticos são tóxicos em baixas concentrações e tem alto potencial cancerígeno e mutagênico (International Agency for Research on Cancer), como benzeno e benzo(a)pireno, podendo comprometer a saúde pública, principalmente quando as fontes de abastecimento público são afetadas pelos contaminantes (RAMALHO et al., 2014; RAMALHO et al., 2013; SILVA; RAMALHO, 2012). Por isso é necessário realizar o tratamento da água ou do solo após um derramamento ou vazamento. Para recuperar e/ou remover hidrocarbonetos de petróleo em águas impactadas tem sido utilizados processos físicos, químicos e biológicos. Dentre os métodos físicos a sorção (absorção + adsorção) tem sido amplamente empregada para contenção e remediação de vazamentos de óleos (WANG; ZHENG; WANG, 2014; PINTOR et al., 2016; SONG; ZHU; FAN, 2017).

Os polímeros sintéticos, bem como, as fibras de polipropileno, e as espumas de poliuretano são os sorventes comerciais mais utilizados em derramamentos de óleos, devido às suas ótimas propriedades oleofílicas e hidrofóbicas (RENGASAMY; DAS; KARAN, 2011; ZHANG; SEEGER, 2011; WANG; ZHENG; WANG, 2012; 2013; 2014; WU et al., 2014; XUE et al., 2014; OLIVEIRA, et al., 2016;). No entanto, a não biodegradabilidade destes materiais é uma grande desvantagem, uma vez que a deposição em aterro é ambientalmente indesejável e a incineração é um processo caro (ADEBAJO; FROST, 2004). Assim, os biosorventes vêm se destacando como método alternativo na remoção de contaminantes orgânicos, uma vez que utilizam biomassas de baixo custo e de grande abundância, como serragem de madeira, rejeitos folhosos, bagaço de cana-de-açúcar, fibras de coco, casca de arroz, entre outros, além de serem materiais biodegradáveis (CHAI et al., 2015; SÁ DA ROCHA, et al., 2012; DOS SANTOS; ALSINA; SILVA, 2007; ANNUNCIADO et al., 2005; WEI et al., 2003).

Diversos estudos sobre o Mandacaru destacam sua versatilidade de uso como: forrageira, medicinal, veterinário, tecnologia, alimentícia, construção civil, combustível, ornamental, sombra, bioindicador de chuva, biotecnologia, destacando-se principalmente o uso medicinal, forrageiro e alimentício. No entanto, de acordo com Sales et al. (2014), o conhecimento da população brasileira sobre sua utilização e benefícios bem como o conhecimento de pesquisadores sobre as potencialidades desta cactácea ainda são incipientes. Desta forma o objetivo deste trabalho é investigar a capacidade de sorção do Mandacaru (*Cereus jamacaru* DC.) *in natura* como material sorvente de óleo lubrificante em emulsão, e avaliar sua modificação NaOH, visando aumentar a capacidade de sorção do óleo, de forma a contribuir para em acidentes regionais causados pela indústria de derivados de petróleo, propondo uma remoção inovadora, eficiente e economicamente

viável. E através do Mandacaru gerar oportunidades para melhoria dos índices sociais e econômicos da região semiárida, mediante a geração de postos de trabalho, renda, oferta de alimentos e preservação ambiental, bem como fortalecimento da agricultura local.

METODOLOGIA

Preparação do Biosorvente

O mandacaru utilizado como matéria prima para o biosorvente foi coletado em Caiçara de Rio dos Ventos, na zona oeste do Rio Grande do Norte. Após a coleta, foram cortadas as costelas dos cactos em pequenas porções, e seco por 24h a temperatura ambiente e 24 horas a 105°C em estufa para a perda de umidade. Em seguida foi pulverizado com auxílio de um moinho de facas, tendo a finalidade de transformar o cacto em um pó obtido com uma granulometria de 500 - 230 mesh. O pó produzido nesta etapa foi denominado biosorvente *in natura*. As costelas do cacto foram escolhidas neste trabalho por representar a maior porção do Mandacaru.

Tratamento do Mandacaru

O pó do Mandacaru *in natura* foi lavado com uma solução 0,1 mol/L NaOH, com uma relação de grama de Mandacaru para cada 20 mL de uma solução. A mistura foi agitada por 2 h e o líquido posteriormente descartado. Em seguida o Mandacaru foi lavado, com água deionizada, repetidas vezes, e seco à 55°C, durante 24 h.

Emulsão - óleo/água

O óleo emulsionado foi preparado misturando 0,1 g de óleo lubrificante com 100 mL de água, homogenizada em um balão volumétrico e transferida para um erlenmeyer. A solução resultante foi branca leitosa, que apresentava a característica de solução quimicamente estabilizada. Para cada teste foi preparado uma solução de óleo emulsionado. A solução quantificada quanto ao teor de óleos e graxas antes dos ensaios.

Curva de calibração

No preparo da curva de calibração, faz-se um padrão mãe de 10.000 mg.L⁻¹ (ppm) a partir da pesagem de 1,0 g de óleo mineral em um balão volumétrico de 100 mL previamente tarado em balança analítica de precisão 0,0001 g, anotando a massa real pesada para correção da concentração

da solução, garantindo maior precisão na calibração. Após pesagem, completa-se o balão volumétrico com o solvente hexano até a aferição do menisco, e faz-se a homogeneização da solução. A partir do padrão mãe prepara-se soluções padrões de concentrações 100, 300, 500, 700, 900 ppm, retirando a alíquota devidamente necessária de 0,250, 0,750, 1,250, 1,750 e 2,250 mL, com o auxílio de uma micropipeta. As leituras foram realizadas em triplicas em condições semelhantes e os valores médios foram utilizados nos cálculos.

Estudo de Remoção do teor de óleos e graxas -TOG

O estudo de remoção de TOG em água foi realizado em batelada numa mesa agitadora, misturando o biosorvente com 100 mL de solução de óleo emulsionado a concentrações conhecidas, agitado a 200 rpm, 25 °C, durante 60 minutos. No processo de sorção variou as massas e o biosorvente (Mandacaru *in natura* e modificado com NaOH) para avaliar suas influências (Tabela 1).

Tabela 1 – Variáveis dos ensaios de sorção

Biosorvente	<i>In natura</i>	Mandacaru + NaOH	Tempo de contato	Agitação
	0,5 g	0,5 g		
Massa	1,0 g	1,0 g	60 min	200 rpm
	2,0 g	2,0 g		

Após o tempo de contato, as soluções foram filtradas em uma malha de 230 mesh para remoção do biosorvente em suspensão e submetidas a extração com hexano, na proporção de 10:1 (amostra:solvente) em pH_≤2. A fase de óleo foi lida, usando o equipamento de infravermelho - InfraCal TOG/TPH, modelo HATR-T2, da marca *WILKS Enterprise Inc.*

Para descontar qualquer óleo retido nas paredes dos frascos foram realizadas provas em branco sem o material biosorvente, assim determinou-se a massa de óleo retida no frasco descontando-a da massa final da capacidade de sorção calculada em todos os ensaios. Os testes de branco foram realizados com 60 minutos de contato, usando duas réplicas. A taxa de remoção em percentagem (R%) de óleo foi calculada pela Equação 1:

$$R\% = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

Sendo, onde, C_i e C_f representam as concentrações iniciais e final do óleo (mg.L^{-1}), respectivamente.

RESULTADOS

Curva de calibração

A tabela 2 apresenta os resultados das leituras em absorvância ($n=3$) dos padrões de 100 a 900 mg.L^{-1} de óleos e graxas para o comprimento de onda de 2930 cm^{-1} .

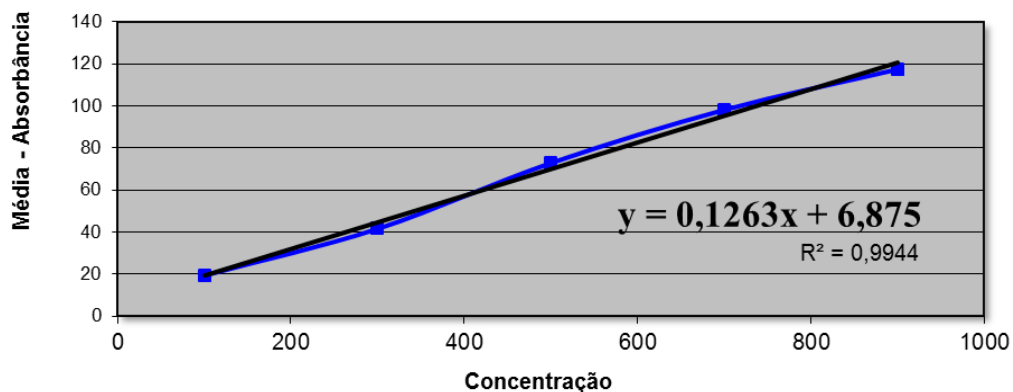
Tabela 2 – Leitura dos padrões de 100 a 900 mg.L^{-1} , em absorvância ($n=3$)

Concentração (mg.L^{-1})	Leitura 1 (Abs)	Leitura 2 (Abs)	Leitura 3 (Abs)	Média (Abs)	Desvio-Padrão	DPR(%)
100	20,0	19,0	20,0	19,6	0,58	2,93
300	41,0	41,0	43,0	41,7	1,15	2,77
500	74,0	72,0	73,0	73,0	1,00	1,36
700	99,0	98,0	98,0	98,3	0,58	0,58
900	117,0	118,0	118,0	117,7	0,58	0,49

Autor, 2017

Os resultados encontrados na Tabela 1 apresentaram baixos desvios-padrões, mostrando que houve reprodutibilidade entre as leituras. E o desvio padrão relativo (DPR%) apresentou valores inferiores a 3,0%, indicando que houve concordância mútua entre as medidas individuais, além de atestar a confiabilidade do método. A partir dos resultados obtidos foi construída uma curva de calibração equipamento, onde foi determinado o coeficiente de equação da reta. A curva de calibração pode ser observada na Figura 1.

Figura 1 – Curva de calibração de TOG de 100 – 900 mg.L^{-1}



Fonte: Autor, 2017

Estudo de Remoção do teor de óleos e graxas -TOG

Na Tabela 3 é apresentado o resultado de análises da taxa de remoção de TOG em água com concentração (C_o) de 90 mg.L⁻¹, usando o Mandacaru *in natura* e do Mandacaru modificado com NaOH como biosorvente. As análises foram realizadas nos laboratórios da Central Analítica do NUPPRAR na Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN. Pode-se observar que para o Mandacaru *in natura* a massa não a apresentou como fator significativo na taxa de remoção de TOG, onde a massa de 0,5g conseguiu-se remover 95,00%, sendo bem próxima da taxa de remoção da massa de 2,0g (98,89%). Já para o Mandacaru modificado com NaOH a massa de 0,5g removeu apenas 65,56% de TOG e com 2,0g conseguiu-se 93,33%, sendo a massa um fator de grande significância.

Comparando a taxa de remoção de TOG para os biosorventes Mandacaru *in natura* e Mandacaru modificado com NaOH com as massas de 0,5 g, podemos observar (Tabela 3) que o Mandacaru sem tratamento apresenta maior remoção de óleos e graxas (100,00%) comparada com 93,54% do tratado com NaOH.

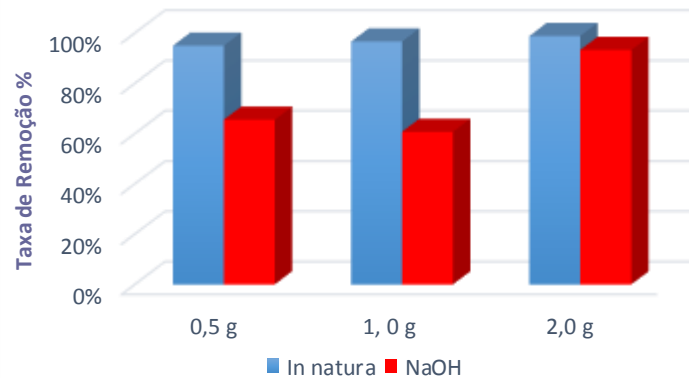
Tabela 3 – Taxa de remoção de TOG pelo Mandacaru *in natura* e modificado com NaOH.

	Mandacaru <i>in natura</i>			Mandacaru + NaOH		
	0,5g	1,0g	2.0g	0,5g	1,0g	2.0g
C_o [mg.L ⁻¹]	60,00	60,00	60,00	60,00	60,00	60,00
C_f [mg.L ⁻¹]	< LQ	< LQ	< LQ	31,00	35,30	< LQ
Taxa de Remoção [R%]	100,00%	100,00%	100,00%	93,54%	69,97%	100,00%
Massa do biosorvente [g]	0,5248	0,9998	2,0027	0,5032	1,0041	2,0012

LQ – Limite de quantificação.

De acordo com o padrão estabelecido pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA pela resolução de nº 430 de 2011, pode-se observar que as amostras tratadas pelo Mandacaru *in natura* estão dentro do padrão estabelecido pela norma, que é de 20 mg.L⁻¹, contudo o Mandacaru modificado com NaOH para as massas de 0,5g e 1,0 g após o tratamento ainda apresentaram resultados a cima do valor máximo permitido pelo CONAMA 430/11, evidenciando a eficácia do Mandacaru *in natura* no tratamento. A Figura 2 apresenta um comparativo da taxa de remoção do Mandacaru *in natura* e do Modificado com NaOH, evidenciando o potencial de remoção do *in natura*.

Figura 2 – Taxa de remoção de TOG pelo Mandacaru *in natura* e modificado com NaOH.



Fonte: Autor, 2017.

Conclusão

Os estudos mostraram que o Mandacaru *in natura* removeu quantidade elevada de óleo (eficiência 100,00%), além de usar baixa quantidade de material. O Mandacaru modificado com NaOH apresentou boas taxas de remoção, mas comparado com o *in natura* apresentou eficiência de remoção inferior. Portanto, o Mandacaru mostrou potencial para melhorar a qualidade de águas contaminadas com óleo e graxas.

Fomento

A Central Analítica do NUPPRAR e a FUNPEC pelo suporte financeiro e pela infraestrutura concedida que possibilitou a realização deste trabalho.

Referências

CHAI, W.; LIU, X.; ZOU, J.; ZHANG, X.; LI, B.; YIN, T. Pomelo peel modified with acetic anhydride and styrene as new sorbents for removal of oil pollution. *Carbohydrate Polymers*, v.132, p.245-251, 2015.

DOS SANTOS, E.G.; ALSINA, O. L. S.; SILVA, F.L.H. Desempenho de biomassas na adsorção de hidrocarbonetos leves em efluentes aquosos. *Química Nova*. v.30(2), p.327-331, 2007.

PINTOR, A. M. A., VILAR, V. J. P., BOTELHO, C. M. S., BOAVENTURA, R. A. R. Oil and grease removal from wastewaters: Sorption treatment as an alternative to state-of-the-art technologies. A critical review. *Chemical Engineering Journal*, 297, 229–255, 2016.

RAMALHO, A. M. Z. **Investigação e gerenciamento de áreas contaminadas por postos revendedores de combustíveis em Natal**. 216f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Petróleo) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/RN, 2013.

RAMALHO, A. M. Z.; AQUINO SOBRINHO, H. L.; ANJOS, R. B.; DANTAS, T. N. C.; SILVA, D. R. Study of contamination by benzene due diesel and gasoline leaks at a gas station in Natal / Brazil. IJET: **International Journal of Engineering & Technology**. , v.14, p.49, 2014.

RENGASAMY, R.; DAS, D.; KARAN, P.C. Study of oil sorption behavior of filled and structured fiber Amade from polypropylene, kapok and milkweed fibers. **J. Hazard. Mater.** v.186, p. 526-532, 2011.

RODRIGUES, R. F.; TREVENZOLI, R. L.; SANTOS, L. R. G.; LEÃO, V. A.; BOTARO, V. R. Adsorção de metais pesados em serragem de madeira tratada com ácido cítrico. **Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental**, vol.11, n.1, p. 21-26, jan/mar 2006.

SÁ DA ROCHA, O. R.; NASCIMENTO, G. E.; CAMPOS, N. F.; DA SILVA, V. L.; DUARTE, M. M. B. Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. **Química Nova**, v.35(7), p.1369-1374, 2012.

SALES, M.S.L.; MARTINS, L.V.; SOUZA, I.; DEUS, M.S.M.; PERON, A.P. Cereus jamacaru De Candolle (cactaceae), o Mandacaru do Nordeste Brasileiro. **Ciencias Biologicas e da Saúde**, v.20(2), p.135-142, 2014.

SILVA, D. R.; RAMALHO, A. M. Z. Capítulo 9: Uma cidade sob investigação de passivo ambiental. In: Gilka da Mata Dias (organizadora). **Adequação ambiental dos postos revendedores de combustíveis e recuperação de área degradada**. Editora do Ministério Público do Estado do Rio Grande do Norte. Natal, 2012.

SONG, B., ZHU, J., FAN, H. Magnetic fibrous sorbent for remote and efficient oil adsorption. **Marine Pollution Bulletin**. v.120.159–164, 2017.

XUE, Z.; CAO, Y.; LIU, N.; FENG, L.; JIANG, L. Special wettable materials for oil/water separation. **J. Mater. Chem.** v 2, p. 2445-2460, 2014.

WANG, J., ZHENG, Y., WANG, A. Kinetic and thermodynamic studies on the removal of oil from water using superhydrophobic kapok fiber. **Water Environ. Res.** v.86, p.360-365, 2014.

WANG, J.; ZHENG, Y.; WANG, A. Coated kapok fiber for removal of spilled oil. **Mar. Pollut. Bull.** v.69, p.91-96, 2013.

WANG, J.; ZHENG, Y.; WANG, A. Effect of kapok fiber treated with various solvents on oil absorbency. **Ind. Crop Prod.** v.40, p.178-184, 2012.

WANG, J., ZHENG, Y., WANG, A. Kinetic and thermodynamic studies on the removal of oil from water using superhydrophobic kapok fiber. **Water Environ. Res.** v.86, p.360-365, 2014.

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**. v.46, 780-783, 2003.

WU, J.; WANG, N.; WANG, L.; DONG, H.; ZHAO, Y.; JIANG, L. Electrospun porous structure fibrous film with high oil adsorption capacity. **Applied Materials & Interfaces**, v.4, n. 6, p. 3207-3212, 2012.

ADEBAJO, M.O.; FROST, R.L. (2004) Infra-red and ¹³C MAS nuclear magnetic resonance spectroscopic study of acetylation of cotton. *Spectrochim. Acta A*, v.60, p. 449-453, 2004.