



APLICAÇÃO DO BAGAÇO DE CANA NA REDUÇÃO DO TEOR DE ÓLEOS E GRAXAS PRESENTES EM EFLUENTES AQUOSOS

V. V. S. Guillarduci¹, H. F. Gorgulho¹, P. B. Martelli¹.

1 - Departamento de Ciências Naturais DCNat - Universidade Federal de São João del-Rei
Pç. Dom Helvécio, 74. CEP: 36.301-170 - São João del-Rei – MG – Brasil
Telefone: (32) 3379- 2473 – E-mail: Viviane.guillarduci@ifsudestemg.edu.br

RESUMO: O bagaço de cana foi utilizado como biossorvente de resíduos de óleo de automóvel presentes em efluentes aquosos. A fibra foi estudada na forma natural e na forma funcionalizada por processos de acetilação com anidrido acético e silanização com amino-propil-trietoxi-silano. Comparando as amostras verificou-se que a silanização favorece a sorção de água pela fibra. Apesar disso esse processo também se mostrou favorável à sorção do resíduo de óleo de automóvel. A fibra acetilada apresentou menor sorção de água e do resíduo oleoso. Estes resultados foram atribuídos aos subprodutos de caráter polar presentes no resíduo, os quais favorecem a interação do soluto com o grupo $-NH_2$ do silano.

PALAVRAS-CHAVES: bagaço de cana; adsorção de óleo; funcionalização.

ABSTRACT: Sugarcane bagasse was used as biosorbent for waste lubricant oils adsorption from aqueous solution. The fiber was utilized in natura and chemically treated by acetylation processes with acetic anhydride, and by silanization processes with amino-propyl-triethoxy-silane. Comparing the adsorption behavior of these samples, it was noted that the silanization processes improves the water sorption by the fiber. Despite that, this process greatly improved the waste lubricant oils sorption. The acetylated fiber showed lower water sorption and the oily residue than the other samples. These results were attributed to the polar nature of byproducts contained within the residue, which promote the interaction between the solute with $-NH_2$ group from silane.

KEYWORDS: sugarcane bagasse; lubricant oils adsorption; surface functionalization.

1. INTRODUÇÃO.

A legislação ambiental no Brasil tem se tornado mais rigorosa nos últimos anos e como consequência as tradicionais Estações de Tratamento de Efluentes Industriais (ETEs) precisam se aperfeiçoar para tratar adequadamente os seus resíduos antes destes serem descartados nos corpos receptores. Especificamente no que se refere aos elevados teores de óleos e graxas gerados em diversas atividades industriais, a redução dos valores da demanda química de oxigênio é um dos fatores decisivos para adequação na legislação atual. (Filho, 2013) Os óleos em geral não são biodegradáveis e podem gerar sérios problemas de

impacto ambiental ao serem derramados em um ambiente aquático. Em especial os resíduos de óleos automotivos possuem uma composição complexa, envolvendo produtos resultantes da deterioração parcial destes, tais como: compostos oxigenados (ácidos orgânicos e cetonas), compostos aromáticos polinucleares de viscosidade elevada, resinas e lacas. Além dos produtos de degradação do óleo básico, estão presentes os aditivos que foram adicionados no processo de formulação destes lubrificantes, metais de desgaste dos motores e das máquinas lubrificadas (chumbo, cromo, bário e cádmio) e contaminantes diversos, como água, combustível não queimado, poeira e outras impurezas. (Pires e Martinho, 2012;



Mohammeda, 2013) A forma de tratamento mais comum é o uso de caixas separadoras, as quais são efetivas apenas na separação parcial da água do óleo. Normalmente o óleo remanescente no resíduo final dessa separação contém contaminantes que inviabilizam sua reutilização. Os tensoativos também afetam este processo, pois podem deixar a água separada muito concentrada em óleo emulsificado, o que afeta consideravelmente sua DQO.

A utilização de adsorventes para tratamento destes efluentes é uma alternativa que tem sido pesquisada (Bayat *et al.* 2005). As fibras vegetais são adsorventes provenientes de fonte renovável que representam uma alternativa para a purificação de águas oleosas. Fibras naturais apresentam boa fluabilidade, baixo custo, não necessitam de regeneração e apresentam a vantagem de sua natureza celulósica auxiliar na degradação do óleo em sistemas aquosos.

Neste trabalho fibras obtidas do bagaço de cana foram investigadas como adsorventes de resíduos de óleos automotivos. O bagaço de cana é um resíduo agrícola gerado em abundância pela agroindústria brasileira, a qual gerou em 2012 ao redor de 590 milhões de toneladas de cana-de-açúcar, o que representa a geração de cerca de 170 milhões de toneladas de bagaço de cana. (Produção de cana, 2013; Santos, 2012).

O bagaço de cana (BC) é principalmente constituído por celulose (30 – 50%), cuja unidade repetitiva é composta por duas moléculas de glicose esterificadas por ligações β -1,4-glicosídicas (Teli e Valia, 2013). Esta unidade repetitiva, conhecida como celobiose, contém seis grupos hidroxila que estabelecem interações do tipo ligações de hidrogênio intra e intermolecular. A principal forma de funcionalização da celulose utiliza estes grupos para reagir com ligantes que atribuam características específicas à superfície da fibra. Pode-se, dessa forma, modificar a natureza hidrofílica da celulose. A acetilação é o principal meio para introduzir grupos apolares à superfície da fibra, favorecendo sua interação com polímeros e graxas. A silanização é outro meio de modificação das fibras em que silanos organofuncionalizados (silanos ou organossilanos) são introduzidos na superfície da fibra. Estes são compostos de silício representados pela fórmula $X_3-Si-R-Y$, onde Y representa o grupo funcional orgânico, escolhido em função de sua reatividade, ligado ao silício através de uma ponte alquila. X representa grupos hidrolisáveis como alcóxidos,

alcilóxidos e outros, intermediários na formação de grupos silanóis, os quais reagem com as hidroxilas da superfície das fibras (Abdelmouleh *et al.*, 2002). Assim, é possível inserir grupos de interesse na superfície de diversos biossorventes, através de ligações covalentes. Neste trabalho estas duas metodologias foram usadas no sentido de avaliar o efeito da modificação na sorção de óleo pela fibra de BC.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 – Preparação da Fibra

O bagaço de cana (BC) utilizado neste estudo foi inicialmente selecionado para retirar impurezas sólidas, como pedras, folhas e galhos. Em seguida foi lavado diversas vezes com água destilada em temperatura ambiente seguido por tratamento a 100°C durante aproximadamente 6 horas em rotaevaporador. A fibra lavada foi seca em estufa com circulação de ar a 60°C até completa secagem (aproximadamente 24 horas). O BC foi então triturado em micro moinho tipo Willye, coletando-se a porção das fibras que passou pela peneira de 30 mesh (partículas menores que 0,595 mm), desprezando-se a primeira e a última parcela da moagem.

2.2 – Funcionalização do BC

2.2.1 Acetilação

Neste estudo a acetilação foi realizada utilizando anidrido acético para substituição dos grupos hidroxilas (-OH) presentes nas paredes da celulose pelo grupo acetila, dando a estas um caráter apolar característico deste grupo; ácido acético, cuja maior contribuição está diretamente ligada ao intumescimento da fibra (aumento de volume) e ácido sulfúrico como catalizador da reação. Para isso o BC foi acondicionado em um condensador de refluxo contendo 100 mL de ácido acético, 150 mL de anidrido acético e 10 gotas de ácido sulfúrico por 24h a uma temperatura de aproximadamente 50°C. Decorrido o tempo de reação, as fibras foram repetidamente lavadas até que apresentasse pH entre 5-6 na solução de lavagem final e secas em estufa a 60°C durante 24h. Estas amostras foram chamadas de BCA.



2.2.2 Sinalização

Neste processo foi utilizado como agente silano modificador o amino-propil-trietoxi-silano (APS) mostrado na Figura 1.

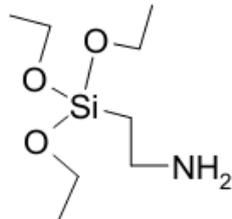


Figura 1 – Amino-propil-trietoxi-silano (APS)

A reação do BC com APS foi feita por via seca, em que 25g do agente silante é previamente misturado em acetona e misturado com 100 g de fibra. A mistura é deixada em agitação em moinho de rolete por 24 horas e posteriormente seca a 60°C por 24h. A mistura final é limpa em extrator soxhlet com acetona. O APS possui grupos polares que favorecem a afinidade da superfície com solventes aquosos, favorecendo a adsorção de cátions. A fibra modificada foi denominada BCS

2.2.3 Caracterização

A funcionalização foi caracterizada por espectroscopia de infravermelho (IV) e análise termogravimétrica (TG).

2.3 – Ensaio de Sorção

Para os ensaios de sorção foi utilizado o resíduo de óleo de motor cedido pela empresa de ônibus Presidente situada em São João del-Rei/MG.

A metodologia utilizada para realização dos testes de sorção de óleos pelas fibras foi adaptada da proposta de Annunziato *et al.* (2005). Para cada 0,5g de fibra foi usado 1,25 mL de óleo por litro de água, os quais foram deixados em contato por 24 h em repouso (método estático). No final a fibra foi filtrada a vácuo e deixada por 24h para secagem temperatura ambiente. A fibra foi pesada e a quantidade de óleo sorvido foi dado em g de óleo/g de fibra a partir da equação 1:

$$S = \frac{(S_t - S_0)}{S_0} \quad (1)$$

onde S_t é a massa total corrigida para as amostras após sorção e S_0 a massa inicial da fibra. Foi feito um branco para cada medida de onde se obtiveram as correções para a adsorção do papel de filtro.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A funcionalização das fibras foi identificada através de picos de absorção obtidos nos espectros de IV apresentados na Figura 2a. O espectro das amostras acetiladas apresentam bandas características de vibração do grupo acetila em cerca de 1740-1750 cm^{-1} (estiramento C=O da carbonila), 1368 cm^{-1} (deformação C-H -O(C=O)-CH₃) e 1230-1240 cm^{-1} (estiramento de CO do grupo acetila), as quais estão ausentes no espectro do BC (Mohammeda, 2013). Para o BCS observou-se a bandas relativas aos grupos Si-O-Si, Si-O-Celulose e Si-O-C (Abdelmouleh *et al.*, 2002). A Figura 2b mostra os resultados da análise de TG, a qual apresenta aumento na temperatura de decomposição para ambas as fibras funcionalizadas em relação à natural. Este resultado comprova que ocorreu mudança na composição das fibras após modificação, o que concorda com os resultados de IV. Outros autores (Abdelmouleh *et al.*, 2002; TELI *et al.*, 2013) também observaram através da TG o aumento da temperatura de degradação das fibras funcionalizadas por acetilação ou silanização.

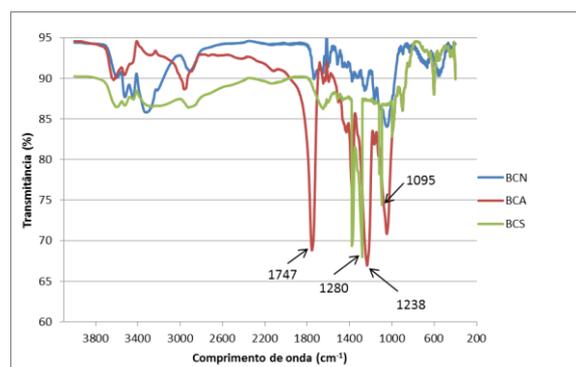


Figura 2a – Espectroscopia no Infravermelho do bagaço de cana natural (BCN), bagaço de cana acetilado (BCA) e bagaço de cana modificado com organossilano (BCS).

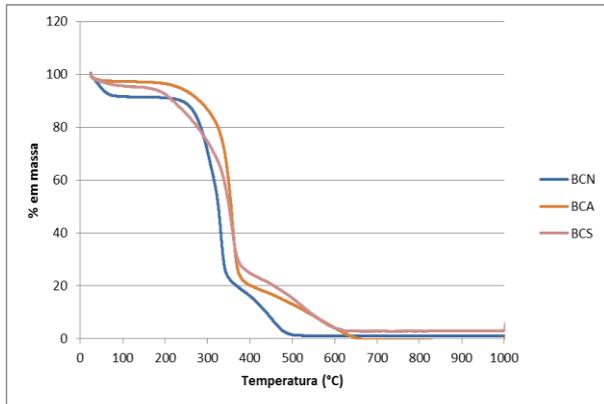


Figura 2b – Análise termogravimétrica do bagaço de cana natural (BCN), bagaço de cana acetilado (BCA) e bagaço de cana modificado com organossilano (BCS).

No processo de sorção de águas oleosas, a afinidade do sorvente pela água pode afetar o contato com o óleo e sua captura nos poros do material. Por outro lado, os resíduos presentes no efluente também podem interferir neste processo. Para as amostras estudadas (BCN, BCA e BCS) a adsorção de água foi avaliada e os resultados estão resumidos na Figura 3.

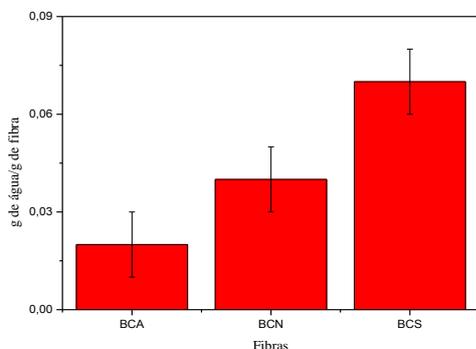


Figura 3 - Sorção de água pelas fibras de bagaço de cana natural (BCN), bagaço de cana acetilado (BCA) e bagaço de cana modificado com organossilano (BCS).

Em relação a fibra natural, a funcionalização com organossilano aumenta a afinidade pela água. Este resultado se deve aos grupos básicos ($-NH_2$) do APS que interagem com a água de acordo com a equação mostrada na Figura 4.

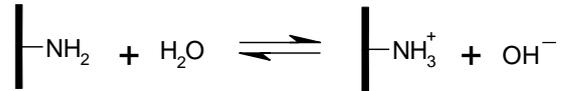


Figura 4 - Representação do equilíbrio em meio aquoso envolvendo o grupo $-NH_2$ do APS.

No caso da fibra acetilada o resultado é o oposto, ou seja diminui a adsorção de água. Este comportamento da fibra pode ser atribuído à substituição dos grupos hidroxila por grupos acetila, no processo de funcionalização, o que favorece o caráter hidrofóbico da fibra. Em princípio, este efeito seria positivo para adsorção de moléculas apolares como os óleos, entretanto como podemos observar nos resultados mostrados na Figura 5 isso não ocorre para a adsorção de resíduos de óleo de automóveis.

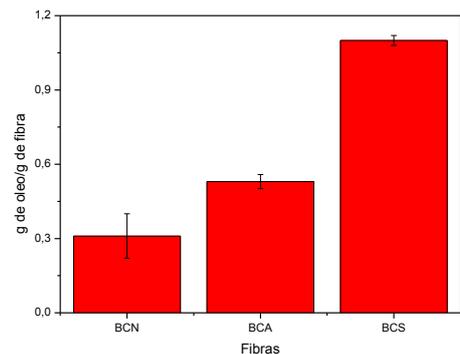


Figura 4 - Representação do equilíbrio em meio aquoso envolvendo o grupo $-NH_2$ do APS.

A Figura 5 mostra que a adsorção do resíduo de óleo em meio aquoso é favorecido pela introdução de grupos $-NH_2$ do APS. Este comportamento pode ser atribuído à presença de subprodutos de caráter polar presentes no óleo que favorecem a interação do soluto com o sorvente. Neste caso os grupos nitrogenados ($-NH_2$) do APS são fortes ligantes de íons metálicos, como observado por outros autores (Alfaya e Alfaya, 2013).

4. CONCLUSÕES

O BC foi utilizado como biossorvente de resíduos de óleo de automóveis presentes em efluentes aquosos. A fibra foi estudada na forma natural e na forma funcionalizada por processos de acetilação com anidrido acético e silanização com APS. Os resultados mostraram que a introdução de grupos superficiais de aminas do APS favorece a



sorção de água pela fibra. Este efeito também foi positivo na adsorção do resíduo de óleo de automóvel.

5. REFERÊNCIAS

- ABDELMOULEH, M. et al. "Interaction of silane coupling agents with cellulose". *Lang.*, 18, p. 3203-3208, 2002.
- ALFAYA, R. V. S., ALFAYA, A. A. S. *Chemically modified natural cotton fiber: a low-cost biosorbent for the removal of the Cu(II), Zn(II), Cd(II), and Pb(II) from natural water*, *Des. and Water Treat.*, n° 6, pág 1-11, 2013.
- ANNUNCIADO, T.R.; SYDENSTRICKER, T.H.D.; AMICO S.C.. *Experimental investigation of various vegetable fibers as sorbent materials for oil spills*. *Marine Pol. Bul.* 50 (2005) 1340–1346
- BAYAT, A.; MOHEB, S.F.A.A.; VAKILI - NEZHAAD, R. "Oil spill cleanup from sea water by sorbent materials", *Chemistry eng.*, v.28, n.12, p. 15251528, 2005.
- FILHO, R. A. C., Avaliação da Redução de Toxicidade em Efluentes Industriais - <http://www.abq.org.br/rqi/2013/738/RQI-738-pagina23-Avaliacao-da-reducao-de-toxicidade-em-efluentes-industriais> - material acessado em 10 de fevereiro de 2014.
- MOHAMMEDA R. R., IBRAHIMA A.R I, TAHAB H. A., MCKAY G. *Waste lubricating oil treatment by extraction and adsorption*. *Chemical Eng. J.*, V. 220, Pages 343–351. 15 March 2013.
- PIRES, A., MARTINHO, G. *Carbon Footprint Analysis for the Waste Oil Management System in Portugal*. *British J. of Env. & Climate Change*, 2(3): 278-287, 2012;
- Produção de cana-de-açúcar - <http://www2.planalto.gov.br/imprensa/noticias-de-governo/producao-de-cana-de-acucar-deve-ultrapassar-650-milhoes-de-toneladas-na-safra-2013-2014-diz-conab> - acessado em 12/02/2013
- SANTOS, F. A., QUEIRÓZ, J. H., COLODETTE, J. L., FERNANDES, S. A., GUIMARÃES, V. M., REZENDE, S. T., *Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol*. *Quim. Nova*, Vol. 35, N° 5, 1004-1010, 2012.
- TELI, M.D.; VALIA, S. P. *Acetylation of banana fibre to improve oil absorbency*. *Carb. Poly.*, 92, 328– 333, 2013.

AGRADECIMENTOS: À FAPEMIG e ao IFET Sudeste de Minas pelo apoio financeiro.