



UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS OU SUBPRODUTOS DE CORTIÇA PARA A ELIMINAÇÃO DE ÓLEOS E GORDURAS DE ÁGUAS

V. Vilar¹, C. Ferreira¹, J. Pereira¹, A. Pintor¹, C. Botelho¹, R. Martins¹, J. Órfão¹, R. Boaventura¹, P. Correia², S. Silva²

1- LSRE - Laboratório de Processos de Separação e Reacção - Laboratório Associado LSRE/LCM
- Departamento de Engenharia Química – Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto
Rua Dr. Roberto Frias, 4200-465 – Porto – Portugal

Telefone: (+351) 225081674 – Fax: (+351) 225081674 – Email: bventura@fe.up.pt

2- Corticeira Amorim, S.G.P.S., S.A.

Rua do Ribeirinho, 202, 13, 4536-907 – São Paio de Oleiros – Portugal

Telefone: (+351) 227475690 – Fax: (+351) 227475690 – Email: susana.silva@corticeira.amorim.com

RESUMO – Este trabalho pretende apresentar a cortiça como um material competitivo para a resolução de problemas ambientais, nomeadamente a eliminação de gorduras hidro-solúveis ou dispersas em águas. Os métodos convencionais de tratamento, que incluem processos físicos/químicos, são muito eficientes na remoção de óleos e gorduras em concentrações elevadas, mas são ineficazes quando estes poluentes estão presentes em baixas concentrações, sendo necessário utilizar tecnologias dispendiosas de separação por membranas ou adsorção em carvão ativado. Nesse sentido, pretende-se encontrar um material de cortiça adequado, tendo em conta uma ampla diversidade de fontes e granulometrias, para esta aplicação, com o intuito de obter um efluente final com a qualidade exigível para a reutilização da água, reduzindo os custos associados ao consumo de água e taxas de descarga do efluente no emissário ou no meio hídrico natural, sem falar do benefício ambiental decorrente da redução de consumo de água pelas indústrias que utilizem esta tecnologia.

PALAVRAS-CHAVE: cortiça, óleos e gorduras, biossorção, reutilização da água

ABSTRACT – This work intends to present cork as a competitive material for environmental problems, namely the elimination of water-soluble and dispersed oils and hydrocarbons. The conventional methods, which include physical and chemical processes, are quite efficient when oils and hydrocarbons are present at high concentrations, but they are inefficient to remove these pollutants at low concentration, obliging to use expensive technologies, like membrane separation and activated carbon adsorption. It is intended to look for an adequate cork material for this application, considering the large range of sources and type of materials and granulometries, in order to achieve a final effluent with the required quality to be re-used, while reducing the costs associated with the water consumption and fees associated with the discharge of the effluent. Moreover, there will be an environmental benefit for all the community by the reduction of the water consumption of the companies that use this technology.



1. INTRODUÇÃO.

A eliminação de óleos e gorduras de origem mineral/animal/vegetal constitui atualmente um dos problemas mais importantes no tratamento de efluentes oriundos de empresas da área dos serviços e de diferentes processos industriais associados à extração de hidrocarbonetos, refinação de petróleo, transportes, processamento de alimentos (matadouros, conservas de carne e pescado) e metais, entre outras atividades descritas abaixo. Devido ao caráter recalcitrante (difícilmente biodegradável) dos hidrocarbonetos e à baixa solubilidade na água dos óleos e gorduras em geral, a sua presença nos ecossistemas aquáticos provoca um grave problema ecológico, com efeitos prejudiciais para os organismos vivos na água e colocando em risco a saúde humana. Para além disso, o custo atual da água consumida por estas indústrias, bem como o custo do lançamento das águas residuais no emissário para tratamento e a sua consequente não reutilização, tornam este trabalho extremamente relevante. Encontrar uma solução técnica eficiente e a custos razoáveis para o tratamento de águas, de forma a garantir a sua qualidade para posterior reutilização, é um contributo importante para as empresas que venham a utilizar esta tecnologia e para o ambiente.

2. EFLUENTES.

As refinarias de petróleo utilizam grandes volumes de água, especialmente para o sistema de refrigeração e dessalinização, vaporização e manutenção de equipamento. De um modo geral, são produzidos cerca de 3,5 a 5 m³ de águas residuais por tonelada de petróleo bruto processado, no sistema de arrefecimento com recirculação (Water, 1989). A composição das águas residuais produzidas numa refinaria está relacionada com a complexidade do processo. As águas residuais podem apresentar valores de carência bioquímica de oxigénio (CBO₅) e carência química de oxigénio (CQO)

na gama de 150-350 e 300-800 mg O₂/L, respectivamente, fenóis na gama de 20-200 mg/L, óleos e gorduras da ordem de 3000 mg/L, sólidos suspensos num teor superior a 100 mg/L, benzeno na gama de 1-100 mg/L, benzo(a)pireno entre 1-100 mg/L, metais pesados na gama de 0,1-100 mg/L, e outros compostos orgânicos pouco poluentes com concentrações na gama de 0,2-10 mg/L (Water, 1989).

As águas residuais da indústria de processamento de metais contêm óleo de moedura, óleo de corte, fluidos lubrificantes, emulsões refrigerantes óleo-água, podendo atingir concentrações de óleo solúvel e emulsionado entre 100 a 5000 mg/L (Yang, 2007).

A indústria de processamento de alimentos, processamento de carne, peixe e aves produz óleo e materiais gordos durante a matança, limpeza, e outras fases de processamento dos subprodutos. As águas residuais resultantes destes processos podem conter óleos e gorduras em concentrações de vários milhares de mg/L (Yang, 2007). Por exemplo, a água de cozimento das sardinhas para conserva pode conter concentrações de óleos e gorduras na ordem de 200-800 g/L (Teixeira, 2009), o que ultrapassa largamente o valor limite de descarga (15 mg/L) permitido pela legislação portuguesa (DL n°236/98 de 1 de Agosto). Este tipo de efluentes apresenta também uma elevada carga orgânica (CQO = 30-40 g O₂/L), elevada concentração de cloretos (1-3 g/L), azoto total (1-2 g/L) e fósforo total (0.1-1 g/L) (Teixeira, 2009).

3. SISTEMAS DE TRATAMENTO.

Os sistemas de tratamento de efluentes contendo óleos e gorduras de origem animal/vegetal e mineral incluem normalmente um tratamento primário para separação dos óleos e gorduras flutuantes, livres e não emulsionados e um tratamento secundário para separação de óleos e gorduras emulsionados mecanicamente e quimicamente ou dissolvidos. O tratamento



primário pode incluir separadores do tipo API (*American Petroleum Institute*), CPI (*Corrugated Plate Interceptor*) e PPI (*Parallel Plate Interceptor*) (Patterson, 1985), como também sistemas de flutuação por ar dissolvido (DAF-*Dissolved Air Flotation*) (Hami et al., 2007). O tratamento secundário pode incluir processos físicos (filtração, ultrafiltração, osmose inversa) (Al-Jeshi e Neville, 2008; Bodzek e Konieczny, 1992; Peng e Tremblay, 2008), químicos (acidificação, coagulação/floculação) (Ahmad et al., 2006; Benito et al., 2002), elétricos (eletroflutuação e eletrocoagulação) (Yang, 2007), biológicos (as gorduras e óleos biodegradáveis polares podem ser decompostos utilizando um processo biológico com lamas ativadas) (Tyagi et al., 1993) e adsorção em carvão ativado (Dalmacija et al., 1996; Hami et al., 2007; Inagaki et al., 2002).

Os processos de tratamento convencionais não permitem atingir um efluente final capaz de cumprir as normas de descarga no meio hídrico e possibilitar a reutilização da água no processo industrial. A incorporação de processos de adsorção e separação por membranas de microfiltração/ultrafiltração/osmose inversa constituem boas alternativas de tratamento capaz de satisfazer os requisitos necessários à reutilização da água. No entanto, os processos com membranas apresentam elevados custos de equipamento e consumos energéticos, para além dos problemas originados pelo desenvolvimento de biofilmes e pela colmatação rápida das membranas, sendo necessário proceder a pré-tratamentos químicos que reduzem o tempo de vida útil da membrana. Desta forma, a comunidade científica tem vindo a concentrar-se no desenvolvimento de novas metodologias para tratamento/afinação de águas contaminadas por óleos ou gorduras de origem animal/vegetal/mineral, de forma a cumprir as normas de descarga e, fundamentalmente, permitir a reutilização da água e reduzir o impacto ambiental.

Nesse sentido, a utilização de materiais naturais de baixo custo como adsorventes constitui uma alternativa interessante na remoção de óleos e gorduras em meio aquoso, presentes em baixas concentrações. Diferentes autores têm vindo a testar novos materiais, tais como a turfa (Viraraghavan e Mathavan, 1988), óxidos de cálcio e magnésio (Solisio et al., 2002), bentonite (Panpanit e Visvanathan, 2001), quitosana (Ahmad et al., 2005b), resíduos agrícolas de palha de cevada (Ibrahim et al., 2010), serrim de eucalipto (Cambiella et al., 2006) e pó de borracha (AHMAD et al., 2005a). No entanto, estes materiais naturais revelam uma baixa capacidade de adsorção no tratamento de efluentes contaminados com óleos e gorduras dissolvidas e emulsionadas.

4. CORTIÇA.

A produção mundial de cortiça ascende anualmente a valores próximos das 300 mil toneladas, das quais 52% tem proveniência portuguesa (mais de 150 mil toneladas anuais), o que reforça a liderança mundial de Portugal no sector (APCOR, 2007). A Figura 1 mostra o sobreiro após descortçamento, com as respectivas pranchas pousadas no solo. Aproximadamente 25% em peso da produção de cortiça corresponde a desperdícios de cortiça, cortiça triturada, granulada ou pulverizada (INE, 2004), sendo que a sua valorização em outras aplicações poderá abrir novas perspectivas de mercado ao sector corticeiro.



Figura 1 – Sobreiro após extração da cortiça.

Macroscopicamente (Figura 2), a cortiça é um material leve, elástico e praticamente impermeável a líquidos e gases, isolante térmico e eléctrico e absorvedor acústico e de vibrações, sendo também inócuo e praticamente imputrescível, apresentando a capacidade de ser comprimido praticamente sem expansão lateral.



Figura 2 – Pranchas de cortiça.

Microscopicamente, a cortiça é constituída por camadas de células de aspecto alveolar (Figura 3), cujas membranas celulares possuem um certo grau de impermeabilização e estão cheias de um gás, usualmente considerado semelhante ao ar, que ocupa cerca de 90% do volume (Gil, 1998). A constituição química da cortiça engloba vários tipos de compostos, que tradicionalmente são divididos em cinco grupos (Gil, 1998): a) suberina (45% - responsável pela sua compressibilidade e elasticidade); b) lenhina (27% - estrutura das paredes celulares); c) polissacarídeos (12% - também ligados à estrutura da cortiça); d) ceróides (6% - repelem a água e contribuem para a impermeabilidade); e) taninos (6% - cor e protecção/conservação do material) e f) material inorgânico/cinzas (4%).

Em virtude das excelentes propriedades macroscópicas e microscópicas da cortiça, os resíduos/subprodutos da indústria corticeira têm vindo a ser testados na remoção de diferentes poluentes em fase líquida ou gasosa. A investigadora Paula Marques do INETI, Departamento de Energias Renováveis, Unidade de Biomassa, patenteou em 2007, a utilização de granulados de cortiça na remoção de chumbo em solução aquosa a pHs ácidos (3-

4), tendo capacidades de remoção superiores a 97% (Patente Nacional 103286). Mestre et al. (2007) estudaram a adsorção de ibuprofeno em dois carvões ativados preparados a partir de resíduos de cortiça, resultando numa elevada capacidade de remoção e eficiência numa larga gama de pHs. Carvalho et al. (2004) estudaram também a adsorção de alguns componentes do gás natural (CH₄, C₂H₆, CO₂ e N₂) em carvões ativados preparados a partir de resíduos de cortiça, obtendo resultados comparáveis a carvões ativados comerciais. Os coeficientes de seletividade são bastante favoráveis, sugerindo que estes materiais podem ser utilizados na purificação de etano na presença de dióxido de carbono e metano. Os mesmos autores testaram a utilização de carvões ativados preparados com resíduos de cortiça, usando como ligante argilas naturais, na remoção de compostos orgânicos voláteis (etanol, tricloroetileno, ciclohexano, 1,1,1-tricloroetano e metiletilcetona) (Carvalho et al., 2006).

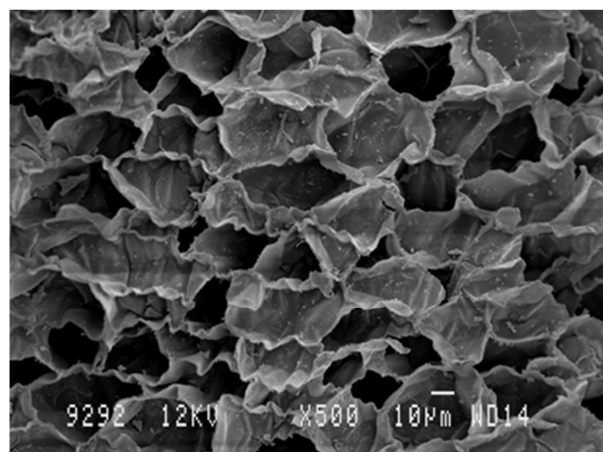


Figura 3 – Microscopia electrónica de varrimento das células constituintes da cortiça.

5. CORTIÇA-ÁGUA-POLUENTES.

A valorização da cortiça como adsorvente/absorvente é uma aposta da Amorim que acredita nas mais-valias deste material para esta aplicação. Esta aposta teve o primeiro passo com a entrada no mercado dos absorventes de derrames (www.corksorb.com) (Tabela 1)

Tabela 1 – Gama de produtos de cortiça usados como absorventes de óleos e gorduras.

	Descrição	Absorção	
	Grânulos de cortiça absorventes	9,43 L/kg (8,3 kg/kg)	52 L/saco
	Barreiras tubulares absorventes	9,9 L por barreira	99 L/caixa
	Barreiras marinhas absorventes	63 L por Barreira	252 L/saco
	Almofadas absorventes	7,7 L por unidade	92 L/caixa
	Bóia absorvente	10,5 L por bóia	84 L/caixa

A capacidade de absorção dos produtos CorkSorb foi avaliada utilizando o método standard AFNOR modificado NT 90-360 e é certificada pelo CEDRE.

Nesse sentido, este trabalho visa o desenvolvimento de uma tecnologia moderna, eficiente, segura e com boa relação custo/eficiência, baseada na sorção utilizando resíduos ou subprodutos da cortiça como material absorvente/adsorvente. O processo a desenvolver deverá ser capaz de remover óleos e gorduras de origem animal/vegetal/mineral em baixas concentrações na água, permitindo a reutilização desta e a redução do impacto ambiental. Consequentemente, a implementação deste projecto irá possibilitar reconverter um resíduo/sub-produto industrial de valor comercial baixo/médio, num produto de elevado valor acrescentado para eliminar poluentes da água.

5. AGRADECIMENTOS.

A realização deste trabalho beneficia do financiamento concedido pela Agência de Inovação (programa QREN), no âmbito do

projecto HidroCork. O trabalho também é suportado pelo projecto PEst-C/EQB/LA0020/2011, financiado pelo FEDER através do Programa Operacional Factores de Competitividade - COMPETE e pela Fundação para a Ciência e a Tecnologia - FCT.

6. REFERÊNCIA

- AHMAD, A.L.; BHATIA, S.; IBRAHIM, N.; SUMATHI, S. Adsorption of residual oil from palm oil mill effluent using rubber powder. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 22, p. 371-379, 2005a.
- AHMAD, A.L.; SUMATHI, S.; HAMEED, B.H. Residual oil and suspended solid removal using natural adsorbents chitosan, bentonite and activated carbon: A comparative study. *Chemical Engineering Journal*, v. 108, p. 179-185, 2005b.
- AHMAD, A.L.; SUMATHI, S.; HAMEED, B.H. Coagulation of residue oil and suspended solid in palm oil mill effluent by chitosan, alum and PAC. *Chemical Engineering Journal*, v. 118, p. 99-105, 2006.
- AL-JESHI, S.; NEVILLE, A. An experimental evaluation of reverse osmosis membrane performance in oily water. *Desalination*, v. 228, p. 287-294, 2008.
- BENITO, J.; RÍOS, G.; ORTEA, E.; FERNÁNDEZ, E.; CAMBIELLA, A.; PAZOS, C.; COCA, J. Design and construction of a modular pilot plant for the treatment of oil-containing wastewaters. *Desalination*, v. 147, p. 5-10, 2002.
- BODZEK, M.; KONIECZNY, K. The use of ultrafiltration membranes made of various polymers in the treatment of oil-emulsion wastewaters. *Waste Management*, v. 12, p. 75-84, 1992.
- CAMBIELLA, Á.; ORTEA, E.; RÍOS, G.; BENITO, J.M.; PAZOS, C.; COCA, J. Treatment of oil-in-water emulsions: Performance of a sawdust bed filter. *Journal of Hazardous Materials*, v. 131, p. 195-199, 2006.
- CARVALHO, A.P.; GOMES, M.; MESTRE, A.S.; PIRES, J.; BROTAS DE CARVALHO, M. Activated carbons from cork waste by chemical



activation with K_2CO_3 : Application to adsorption of natural gas components. *Carbon*, v. 42, p. 672-674, 2004.

CARVALHO, A.P.; MESTRE, A.S.; PIRES, J.; PINTO, M.L.; ROSA, M.E. Granular activated carbons from powdered samples using clays as binders for the adsorption of organic vapours. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 93, p. 226-231, 2006.

DALMACIJA, B.; TAMAS, Z.; KARLOVIC, E.; MISKOVIC, D. Tertiary treatment of oil-field brine in a biosorption system with granulated activated carbon. *Water Research*, v. 30, p. 1065-1068, 1996.

GIL, L., *Cortiça – Produção, Tecnologia e Aplicação*, INETI, Lisboa, 1998.

HAMI, M.L.; AL-HASHIMI, M.A.; AL-DOORI, M.M. Effect of activated carbon on BOD and COD removal in a dissolved air flotation unit treating refinery wastewater. *Desalination*, v. 216, p. 116-122, 2007.

IBRAHIM, S.; WANG, S.; ANG, H.M. Removal of emulsified oil from oily wastewater using agricultural waste barley straw. *Biochemical Engineering Journal*, v. 49, p. 78-83, 2010.

INAGAKI, M.; KAWAHARA, A.; NISHI, Y.; IWASHITA, N. Heavy oil sorption and recovery by using carbon fiber felts. *Carbon*, v. 40, p. 1487-1492, 2002.

MESTRE, A.S.; PIRES, J.; NOGUEIRA, J.M.F.; CARVALHO, A.P. Activated carbons for the adsorption of ibuprofen. *Carbon*, v. 45, p. 1979-1988, 2007.

PANPANIT, S.; VISVANATHAN, C. The role of bentonite addition in UF flux enhancement mechanisms for oil/water emulsion. *Journal of Membrane Science*, v. 184, p. 59-68, 2001.

PATTERSON, J.W., *Industrial Wastewater Treatment Technology*, Butterworth, Boston, 1985.

PENG, H.; TREMBLAY, A.Y. Membrane regeneration and filtration modeling in treating oily wastewaters. *Journal of Membrane Science*, v. 324, p. 59-66, 2008.

SOLISIO, C.; LODI, A.; CONVERTI, A.; BORGHI, M.D. Removal of exhausted oils by

adsorption on mixed Ca and Mg oxides. *Water Research*, v. 36, p. 899-904, 2002.

TEIXEIRA, S.B., *Caracterização das águas residuais da indústria de conservas de sardinha*, Engenharia Química, Vol. Mestrado, Escola Superior De Tecnologia e de Gestão, Instituto Politécnico de Bragança, Bragança, 2009.

TYAGI, R.D.; TRAN, F.T.; CHOWDHURY, A.K.M.M. Biodegradation of petroleum refinery wastewater in a modified rotating biological contactor with polyurethane foam attached to the disks. *Water Research*, v. 27, p. 91-99, 1993.

VIRARAGHAVAN, T.; MATHAVAN, G.N. Treatment of oil-in-water emulsions using peat. *Oil and Chemical Pollution*, v. 4, p. 261-280, 1988.

WATER, P.L.D. Current practice for treatment of petroleum refinery wastewater and toxics removal. *Qual. Res. J. Can.*, v. 24, p. 363-390, 1989.

YANG, C.-L. Electrochemical coagulation for oily water demulsification. *Separation and Purification Technology*, v. 54, p. 388-395, 2007.