

CAPACIDADE DE SORÇÃO DA FIBRA DE LICURI NA REMOÇÃO DE ÁGUA OLEOSA PROVENIENTE DO PETRÓLEO

Pedro Victor Bomfim Bahia, Thais da Silva Bitencourt, Rosangela Regia Lima Vidal

Universidade Federal da Bahia. Email: rosangela.vidal@ufba.br

Resumo

Com o intuito de avaliar a capacidade de sorção da fibra de licuri foram realizados experimentos de cinética e de isoterma de sorção em batelada, utilizando baixas concentrações iniciais de óleo cru na água oleosa sintética em meio altamente salino. A cinética de sorção foi avaliada variando o tempo de contato e a isoterma de sorção foi obtida após 4 h de contato, ambos em diferentes concentrações iniciais de óleo na água oleosa sintética. Os sistemas foram avaliados utilizando 0,5 g/L de fibra, sob a rotação de 140 rpm e a temperatura de 37 °C, constantes. A cinética de sorção mostrou que o equilíbrio foi atingido a partir de 3 h de contato entre o óleo e a fibra, para concentração inicial de óleo a partir de 40 mg/L. O modelo que melhor se ajustou aos dados obtidos foi o de Freundlich, indicando que a adsorção óleo-fibra ocorre em multicamadas. O mecanismo de sorção foi atribuído a estrutura e a composição química da fibra, em que os processos de adsorção (óleo-licuri ou cera) e absorção (óleo-celulose) ocorrem simultaneamente. A fibra de licuri apresentou uma boa capacidade de remoção do óleo presente na água oleosa salina, podendo ser utilizada em águas oleosas com concentrações iniciais de óleo menores do que 100 mg/L, visto que a porcentagem de remoção foi de 52%, cumprindo o limite de descarte máximo diário estabelecido pelo CONAMA de 42 mg/L.

Palavras-chave: licuri, petróleo, água oleosa sintética, sorção.

Introdução

O derramamento frequente de óleo em ambientes aquáticos pelas refinarias de petróleo tem chamado atenção aos riscos causados a vida marinha. O óleo quando é derramado na água do mar pode sofrer várias mudanças, dentre elas a formação da emulsão óleo-água. Por este motivo, as indústrias têm procurado alternativas para minimizar os danos causados pelo derramamento de petróleo, como por exemplo: desnatação, queima controlada e o uso de adsorventes [1,2].

O óleo a ser descartado no mar deve seguir as normas da legislação ambiental vigente no país. O Conselho Nacional do Meio Ambiente brasileiro (CONAMA) estabelece um limite de contaminantes em efluentes para descarte, impondo que o descarte de água oleosa obedeça a concentração máxima mensal de óleo até 29 mg/L e a concentração máxima diária de óleo de 42 mg/L [3].

A biomassa é uma alternativa biodegradável a ser utilizada na remoção do óleo presente na água do mar após acidentes, problemas nas refinarias ou derramamentos de petróleo [4]. O licuri pode ser uma alternativa para este fim. Essa biomassa é uma fibra de baixo custo e encontrada em abundância nas regiões semi-áridas do país propícias ao seu crescimento [5].

A sorção compreende os processos de adsorção ou absorção que podem ocorrer na fibra vegetal simultaneamente. A adsorção ocorre devido à interação entre as moléculas do adsorvato com os sítios ativos

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br

www.conepetro.com.br

presentes na superfície do material adsorvente. No caso da absorção, as moléculas do óleo podem penetrar no interior da biomassa. Os dois processos podem auxiliar na interação fibra-óleo, devido à estrutura e composição química da fibra [6].

A fibra de licuri tem como principais constituintes a celulose, hemicelulose e a lignina. A celulose e a lignina, formadas por estruturas tridimensionais, conferem a fibra pouca solubilidade na maioria dos solventes e rigidez, respectivamente. Além desses três principais constituintes, as fibras possuem uma pequena camada de cera superficial que cobre a sua estrutura [7]. A presença da lignina e da cera superficial na biomassa pode facilitar o processo de sorção entre a fibra e o óleo, visto que este processo ocorre mediante a interação da parte hidrofóbica da biomassa com as moléculas do petróleo, ambos de caráter hidrofóbico [6,8].

O objetivo do trabalho foi avaliar a capacidade de sorção do licuri na remoção do óleo presente na água oleosa sintética, obtida a baixas concentrações iniciais de óleo cru em meio altamente salino, em sistemas em batelada, sob a rotação, temperatura e dosagem da fibra (140 rpm, 37 °C e 0,5 g/L), constantes. A cinética de sorção foi avaliada variando o tempo de contato (0,17 a 5 h), para diferentes concentrações iniciais de óleo cru presente na solução salina (20, 30, 40 e 100 mg/L) e a isoterma de sorção foi analisada após 4 h de contato óleo-fibra, a diferentes concentrações iniciais de óleo cru (20, 40, 60, 80 e 100 mg/L) na água oleosa sintética.

Metodologia

1. Materiais

Fibra de licuri é proveniente da Região de Capim-Grosso no estado do Bahia e o petróleo foi gentilmente cedido pela Petrobrás (UO-SEAL). Esse óleo cru, com grau API de 37,3 °API (15,55 °C) e densidade de 0,84 g/cm³, foi utilizado para preparar a água oleosa sintética. Os produtos químicos *n*-hexano da Impex, cloreto de sódio e cloreto de cálcio do fabricante Synth foram utilizados sem tratamento prévio. A água Milli-Q foi utilizada no preparo da solução salina.

1.1. Preparo da água oleosa sintética

A água oleosa sintética foi obtida a partir da adição de uma determinada quantidade de petróleo leve em uma solução salina com concentração de sais de 55 g/L, contendo 50 g de cloreto de sódio e 5 g de cloreto de cálcio em 1 L de água Milli-Q. O sistema óleo-solução salina foi mantida sob agitação constante de 12.000 rpm, por cerca de 40 minutos, utilizando um homogeneizador Turrax T25, da IKA.

1.2. Preparo da fibra

A fibra de licuri foi lavada com água destilada, para a eliminação de impurezas na superfície, seca ao sol e, posteriormente, cortada em pedaços menores e, então, moída em moinho. Em seguida, foi novamente lavada com água destilada e seca em estufa, por 48 h, à temperatura constante de 60 °C.

1.3. Composição química pelo método van Soest

A composição química do licuri foi determinada utilizando o método de van Soest. Esse método consiste na divisão dos componentes da amostra em conteúdo celular e material celular. Os ensaios realizados são da Fibra em Detergente Neutro (FDN) e a Fibra em Detergente Ácido (FDA) [9].

1.4. Experimentos de sorção

A eficiência de sorção de óleo pelo licuri foi avaliada a partir dos experimentos de cinética e isoterma de sorção em batelada. Os experimentos de cinética de sorção foram realizados, variando o tempo de contato fibra-óleo cru de 0,17 a 5 h, para diferentes concentrações iniciais de óleo cru (20, 30, 40 e 100 mg/L) na água oleosa sintética. Os experimentos de isoterma foram avaliados após 4 h de contato fibra-óleo cru, a diferentes concentrações iniciais de óleo cru (20, 40, 60, 80 e 100 mg/L) na água oleosa sintética. Os dois experimentos ocorreram a rotação de 140 rpm, a temperatura de 37 °C e a dosagem da fibra de 0,5 g/L, constantes. Após preparar a água oleosa sintética em diferentes concentrações, 45 mL dessa água foram adicionados em um tubo flacon, com capacidade de 50 mL, e 5 mL de *n*-hexano, para promover a separação da fase orgânica. O sistema foi vigorosamente agitado e, em seguida, o sobrenadante foi coletado e lida a absorvância de cada uma das soluções em um espectrofotômetro UV-VIS da Rigol Ultra 3560, utilizando uma curva de calibração, previamente construída, de absorvância *versus* a concentração inicial de óleo na água oleosa sintética. O comprimento de onda da fase orgânica foi 260 nm. Os experimentos de sorção foram realizados pelo menos três vezes. A capacidade de sorção da fibra de licuri foi determinada utilizando a Equação 1, em que *q* é a capacidade de sorção da fibra em mg/g, *C_i* e *C_f* são as concentrações inicial e final de óleo respectivamente, em mg/L, *V* é o volume de água oleosa sintética e *m* é a massa da fibra de licuri. A porcentagem de remoção do óleo pela fibra de licuri foi obtida a partir da Equação 2.

$$q = \frac{(C_i - C_f)V}{m} \quad (1) \quad \text{e} \quad \% \text{ Remoção de óleo} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (2)$$

Foram aplicados modelos de isoterma de adsorção (Langmuir, Temkin e Freundlich) no intuito de entender o comportamento de adsorção da fibra a partir dos dados obtidos. As equações linearizadas de Langmuir, Temkin e Freundlich são mostradas pelas Equações 3, 4 e 5 [10], em que *C_e* é a concentração do óleo na água oleosa sintética no equilíbrio (mg/g), *q_e* é a quantidade da fibra de licuri no equilíbrio (mg/g), *Q_m* é a capacidade máxima de adsorção da fibra (mg/g), *b* é uma constante relacionada a energia máxima de adsorção entre o óleo e a fibra (L/mg), *A* e *B* são constantes relacionadas a ligação de equilíbrio, *K* e *n* são constantes que indicam a extensão da sorção e o grau de não linearidade entre a concentração inicial de óleo na água oleosa sintética e a adsorção, respectivamente.

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m \times b} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (3)$$

Langmuir

$$Q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad (4)$$

Temkin

$$\ln Q_e = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5)$$

Freundlich

Resultados e Discussão

2. Composição química

2.1. Método van Soest

A capacidade de sorção da biomassa está diretamente relacionada à sua composição química, sendo necessária a sua caracterização. A composição química da fibra de licuri foi determinada utilizando o método van Soest em que se obteve $10,99 \pm 0,18\%$ de lignina, $29,02 \pm 0,75\%$ de hemicelulose e $44,79 \pm 0,58\%$ celulose, sendo $84,81 \pm 0,35\%$ FDN e $55,78 \pm 0,40\%$ FDA. Em geral, as fibras naturais lignocelulósicas possuem uma pequena camada de cera superficial [11]. A presença dessa pequena camada de cera na superfície das biomassas confere a fibra de licuri propriedades hidrofóbicas e oleofílicas. Além disso, a presença de lúmens ociosos nas extremidades da celulose auxilia no armazenamento do óleo por ação capilar [10, 12]. Como pode ser observado a partir dos valores citados acima, a lignina e a celulose correspondem mais da metade da composição química da fibra de licuri, cerca de 56%. O processo de sorção do óleo cru pelo licuri pode estar diretamente relacionado com a ocupação dos lúmens vazios da celulose pelas moléculas de óleo e com a interação do óleo com a sua fração hidrofóbica por forças de van der Waals, atribuída à lignina e à cera superficial, já que o óleo, a lignina e a cera são majoritariamente hidrocarbonetos.

3. Experimentos de sorção

3.1. Cinética de sorção

O estudo da cinética de sorção possibilita a determinação tanto da capacidade de sorção do óleo cru pela fibra quanto o tempo de equilíbrio. A Figura 1 mostra a capacidade de sorção do óleo cru pela fibra de licuri na dosagem 0,5g/L, em diferentes concentrações iniciais de óleo cru (20, 30, 40 e 100 mg/L), a temperatura e rotação constantes (37 °C e 140 rpm).

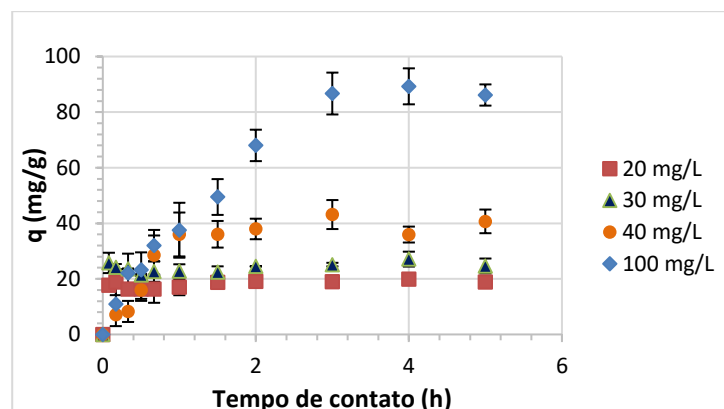


Figura 1: Cinética de sorção do óleo cru pela fibra de licuri a 0,5 g/L, a diferentes concentrações iniciais de óleo cru na água oleosa sintética, a 140 rpm e 37 °C.

A partir da Figura 1, observa-se que a sorção do óleo pela fibra aumenta com o tempo de contato, até o equilíbrio ser alcançado. Por sua vez, o tempo de contato aumenta à medida que a concentração de óleo aumenta na água oleosa sintética. Para baixas concentrações iniciais de óleo cru na água oleosa sintética (20 e 30 mg/L), o equilíbrio foi atingido logo após o contato da fibra com o óleo. A partir da concentração de 40

mg/L, o equilíbrio foi atingido após 3 horas de contato, com capacidade de sorção máxima em torno de 40% para a concentração inicial de óleo na água oleosa de 40 mg/L e de 90% para a de 100 mg/L, atribuída à saturação dos sítios de sorção do óleo na biomassa.

3.2. Isoterma de sorção do licuri

A Tabela 1 e a Figura 2 mostram a eficiência de sorção, em termos da concentração inicial de óleo cru (C_0) e da concentração do óleo cru no equilíbrio (C_e), e de remoção do óleo cru pela fibra de licuri, com dosagem de 0,5 g/L, tempo de contato 4 horas, à 140 rpm e 37 °C. É possível observar que a partir da concentração de óleo de 60 mg/L a porcentagem de remoção permanece constante (52%), apesar de não se observar a formação de um patamar de equilíbrio (Figura 2), devido à faixa de concentração inicial de óleo cru (20-100 mg/L) utilizada. Também é possível observar menores valores de desvio padrão (Tabela 1) à medida que a concentração inicial de óleo aumenta na água oleosa sintética. Nesta condição, as medidas oscilam menos em torno de um valor médio, indicando menor dificuldade de se trabalhar em um sistema heterogêneo, como é o caso do petróleo que é composto de uma mistura de hidrocarboneto.

Tabela 1: Efeito da concentração inicial de óleo cru na eficiência de sorção e na remoção do óleo, utilizando o licuri na dosagem de 0,5 g/L, tempo de contado de 4 h, a 140 rpm e 37 °C

C_0 (mg/L)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	Remoção de óleo (%)	Desvio Padrão	
				q_e (mg/g)	Remoção de óleo (%)
20	13	14	34	2,54	6,36
40	21	37	47	4,31	5,22
60	29	63	52	2,57	2,14
80	38	84	52	1,97	1,23
100	50	115	52	2,53	1,77

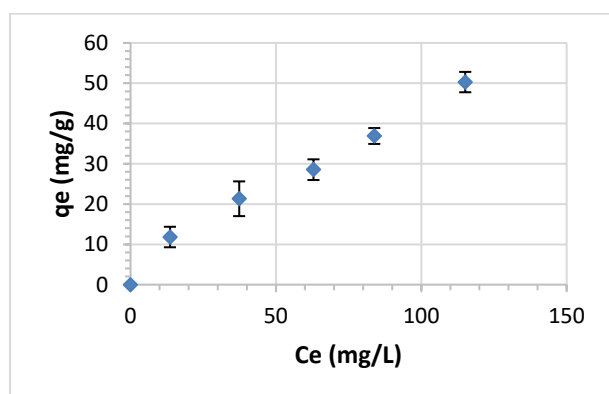


Figura 2: Capacidade de sorção no equilíbrio da fibra de licuri, dosagem de 0,5 g/L, pelo óleo em função da concentração de óleo cru no equilíbrio, a 37 °C.

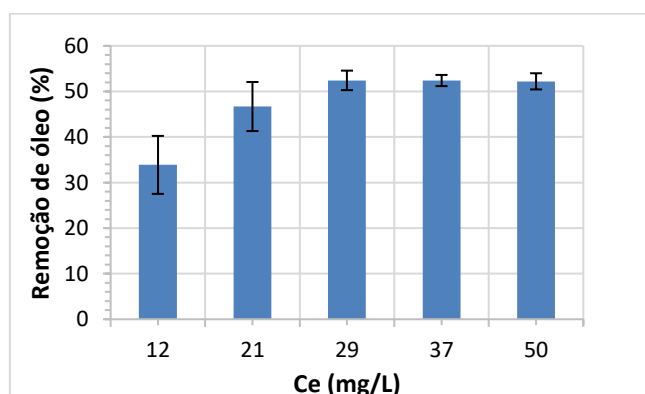


Figura 3: Porcentagem de remoção do óleo pela fibra de licuri, dosagem de 0,5 g/L, em função da concentração óleo cru no equilíbrio, a 37 °C.

Na Figura 3 é possível observar que a partir da concentração de equilíbrio de 29 mg/L, a porcentagem máxima de remoção de óleo cru pela fibra de licuri foi de 52%. Os valores de concentração no equilíbrio indicam quanto de óleo não foi removido pela fibra. Os resultados evidenciam que a fibra de licuri foi eficiente na remoção do óleo para concentração na faixa de 20 a 80 mg/L, correspondendo ao descarte de 13 a 38 mg/L, estando estes valores abaixo do valor máximo estabelecido pelo CONAMA que é de 42 mg/L de óleo diária.

3.3. Aplicação dos modelos de isoterma de adsorção

A Tabela 2 apresenta os parâmetros e os coeficientes de correlação obtidos a partir de cada equação linearizada para os modelos de isoterma de Langmuir, Temkin e Freundlich.

Tabela 2: Parâmetros e coeficientes de correlação (R^2) para os modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich e Temkin.

Isoterma	Parâmetros	Valores
Langmuir	Q_m (mg/g)	-91,74
	b (L/mg)	-0,008
	R^2	0,024
Temkin	A (L/mg)	0,22
	B	36,48
	R^2	0,77
Freundlich	K (L/mg)	0,64
	n	0,75
	R^2	0,98

Dentre os modelos de isoterma avaliados, o modelo de Freundlich foi o que apresentou coeficiente de correlação mais próximo de 1, ajustando-se melhor aos dados obtidos. No entanto, não foi levado em conta o modelo de Langmuir na avaliação dos parâmetros obtidos para cada modelo utilizado, visto que a equação linearizada de Langmuir apresentou uma inclinação negativa, gerando parâmetros negativos e um coeficiente de correlação muito distante de 1, indicando que os dados experimentais não se ajustam a esse modelo. Sabe-se que, quanto menor o valor dos parâmetros relacionados à interação entre óleo-fibra de licuri (B e n) para os modelos de Temkin e Freundlich, respectivamente, maior é a afinidade entre óleo e fibra de licuri. Desse modo, o modelo de Freundlich foi o que apresentou menor valor. E ao se comparar os parâmetros relacionados à capacidade de sorção da fibra de licuri pelo óleo para os modelos de Temkin e Freundlich (A e K), o de Freundlich foi o que apresentou o maior valor. Com base nos parâmetros observados, o modelo de Freundlich indica que a adsorção ocorre com formação de multicamadas, ou seja, as moléculas de petróleo ocupam os sítios de adsorção e a ocupação desses sítios interfere na energia dos demais, havendo a formação de mais de uma camada [12, 13].

A formação de multicamadas indica que a adsorção do óleo cru pela fibra de licuri é favorecida pela interação hidrofóbica óleo-óleo sob a superfície irregular dessa fibra que possui em sua estrutura cerca de 10% de lignina e uma pequena camada de cera superficial. O óleo também pode ser absorvido por ação capilar através dos lúmens ocultos na celulose que ocupa cerca de 45% na estrutura química da fibra de licuri. A partir desse resultado, observa-se que o mecanismo de sorção do óleo cru pela fibra de licuri é devido à contribuição dos processos de adsorção (óleo-lignina ou cera) e absorção (óleo-celulose), simultaneamente, e está diretamente relacionado a característica e a estrutura química da fibra, justificando a porcentagem máxima de sorção do óleo pela fibra de licuri de 52%.

Conclusões

O estudo de cinética de sorção indicou que o tempo de equilíbrio foi atingido a partir de 3 horas de contato óleo cru-água oleosa sintética, a partir de 40 mg/L. E para concentrações abaixo de 40 mg/L, o equilíbrio ocorre rapidamente. O estudo de isoterma de sorção mostrou que a porcentagem máxima de sorção da fibra foi de 52%, para concentração inicial de óleo cru a partir de 60 mg/L, podendo ser atribuída a presença da celulose e da lignina na fibra. Também foi observado que a fibra de licuri foi eficiente na remoção de óleo cru com concentrações iniciais de óleo abaixo de 100 mg/L, com valores de C_e menores do que o recomendado pelo CONAMA que é de 42 mg/L diário. O modelo de Freundlich foi o que melhor se ajustou aos dados obtidos, indicando que o processo de adsorção ocorre com formação de multicamadas, atribuído à interação óleo-óleo na superfície hidrofóbica/oleofílica da fibra. Portanto, o mecanismo de sorção do óleo cru pela fibra de licuri ocorre tanto pela interação óleo-fibra (óleo-lignina ou cera e óleo-celulose, adsorção e absorção, respectivamente), quanto pela interação óleo-óleo (adsorção em multicamadas), justificando a porcentagem máxima de sorção de 52% de óleo cru pela fibra de licuri.

Referências

1. JAMALY, S. GIWA, A. HASAN, W. Recent improvements in oily wastewater treatment: Progress, challenges, and future opportunities. **Journal of Environmental Sciences**, 2015, 15-30.
2. ABDELWAHAB, O.; Assessment of raw luffa as a natural hollow oleophilic fibrous sorbent for oil spill cleanup. **Alexandria Engineering Journal**, 2014, n° 53, 213-218.
3. CONAMA, <http://www.mma.gov.br/port/conama/>, Visitado em 01 de maio de 2018.
4. PHUPHUAKRAT, T. Absorptive removal of biomass tar using water and oily materials. **Bioresource Technology**, 2011, 543-549.
5. OLIVEIRA, J. Síntese e caracterização de nanocompósitos poliméricos reforçados com whiskers de celulose da fibra de licuri. Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2015.

6. RIBEIRO, T. H.; RUBIO, J.; SMITH, R. W.; A dried hydrophobic aquaphyte as an oil filter for oil/water emulsions. **Spill Science & Technology Bulletin**, v. 8, 2003, 483-489.
7. WANG, J. ZHENG, Y. Effect of kapok fiber treated with various solvents on oil absorbency industrial. **Crops and Products** **40**, 2012, 178-184.
8. SRINIVASAN, A. VIRARAGHAVAN, T. Oil removal from water using biomaterials. **Bioresource Technology**, 2010, 6594-6600.
9. GOERING, H.K., VAN SOEST, P.J.; Forage fiber analysis (apparatus, reagents, procedures and some applications). **Agricultural Handbook**, n. 379, 1970.
10. I. A. ANSARI, G. C. EAST, D. J. JOHNSON. Structure-Property Relationships in Natural Cellulosic Fibres: Part III: Flax-an Oil Sorbent. **The Journal of the Textile Institute**, 2009, 1-2, 1-15.
11. WANG, J., WANG, A. Effect of kapok fiber treated with various solvents on oil absorbency, **Industrial Crops and Products**, 2012, 40, 178-184.
12. CHOI, H.M. and CLOUD, R.M., Natural sorbents in oil spill cleanup. **Environmental Science & Technology**, 1992, 26(4), 772-776.
13. CHEU, S. KONG, H. SONG, S. Separation of dissolved oil from aqueous solution by sorption onto acetylated lignocellulosic biomass - equilibrium, kinetics and mechanism studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 2016, 864-881.