



CINÉTICA DE SORÇÃO DE PETRÓLEO POR FIBRA DE BANANEIRA PARA CASOS DE DERRAMAMENTO EM MEIO AQUÁTICO

Thaíse da Silva Borges¹, Ana Cristina Morais da Silva² e Silvana Mattedi³

¹ Programa de Pós Graduação em Engenharia Química – thaisesb@yahoo.com.br,

² Universidade Federal da Bahia – acristinasilva@ufba.br,

³ Universidade Federal da Bahia – silvana@ufba.br,

RESUMO

O petróleo é a maior fonte de geração de energia da atualidade, mas durante sua produção, exploração, transporte e armazenamento podem ocorrer derramamentos, que causam sérios danos ao meio ambiente e à economia local. Para minimizar os efeitos decorrentes dos derramamentos vários processos de separação são utilizados, dentre eles, a sorção. Dentre os materiais sorventes, as fibras naturais merecem destaque por serem obtidas de fontes renováveis, apresentarem alta capacidade de sorção e baixo custo. O material sorvente utilizado neste trabalho é a fibra obtida do pseudocaule da bananeira prata (*Musa Paradisiaca L.*). Após a bananeira dar o fruto e o filhote (outra bananeira que produzirá fruto) ela é cortada e deixada na plantação. O pseudocaule, que equivale a seu tronco, pode ser aproveitado para retirar as fibras. Neste trabalho, a fibra obtida do pseudocaule da bananeira foi caracterizada por análise termogravimétrica, microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e composição química. A fibra foi utilizada como sorvente de dois petróleos com viscosidades diferentes para a construção das curvas de cinética de sorção a 40°C em intervalos de tempo pré-definidos até ser atingido o tempo de equilíbrio. Para ambos os óleos estudados, o equilíbrio foi obtido rapidamente (máximo de 50 minutos para o petróleo menos viscoso). A capacidade de sorção e a cinética dependem das características da fibra e do óleo. Comparando-se as curvas cinéticas obtidas percebemos que a fibra apresentou maior capacidade de sorção para o óleo menos viscoso, embora sua cinética tenha sido mais lenta.

Palavras-chave: petróleo, derramamentos, sorção, fibra da bananeira.

1. INTRODUÇÃO

O petróleo é a principal fonte de energia da atualidade sendo também utilizado como matéria prima para produção de diversos produtos como plásticos, solventes, produtos farmacêuticos e outros tantos produtos indispensáveis nos dias de hoje. Apesar de estar associado ao desenvolvimento econômico dos países, o petróleo também está relacionado a fontes de poluição do meio ambiente marinho, pois durante as atividades de exploração, transporte, distribuição e armazenamento do petróleo

podem ocorrer derramamentos. Embora nos últimos anos as estatísticas demonstrem queda no número de acidentes que envolvem derramamentos de óleo no mar, eles continuam a ocorrer.

Esse tipo de derramamento pode ocasionar incalculáveis danos aos organismos aquáticos e a todo meio ambiente de uma forma geral, o comprometimento da qualidade de vida e o desequilíbrio social da comunidade local.

Segundo Millaneli [1994], a gravidade e a extensão dos danos ambientais resultantes da liberação de



óleo no ambiente aquático dependem de vários fatores que agem simultaneamente, como: volume derramado; características físicas, químicas e toxicológicas do produto liberado; eficiência e rapidez dos procedimentos de contenção e recolhimento; distância entre a fonte do vazamento e as áreas atingidas; quantidade e extensão das áreas afetadas; hidrodinamismo da região; grau de sensibilidade dos ecossistemas atingidos; importância socioeconômica das áreas afetadas; e procedimentos adotados para a limpeza dos ambientes impactados.

Atualmente, existem várias técnicas e equipamentos para combater, conter e recuperar um derramamento de óleo. Lopes *et al* [2007] relata que do ponto de vista 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. Dentre as principais técnicas de remediação para derramamento de óleo em meio aquático destaca-se a utilização de barreiras flutuantes de contenção, recuperação mecânica por escumadeira (*skimmer*), agentes dispersantes, agentes solidificantes e sorventes.

Nos últimos anos cresceu a oferta de novos produtos com propriedades sorventes para uso específico em vazamentos de hidrocarbonetos. Os materiais sorventes agregam o óleo, facilitando a sua posterior retirada do ambiente. Estes materiais são desenvolvidos baseados nos princípios da sorção. A sorção ocorre em consequência do grau de hidrofobicidade, da porosidade, da estrutura molecular dos compostos e da variação de volume do material adsorvente [RUTHVEN, 1984]. Os materiais sorventes utilizados atualmente podem ser classificados como polímeros, minerais orgânicos ou fibras

naturais. A utilização de fibras naturais nos processos de sorção tem despertado o interesse de muitos pesquisadores em todo o mundo, especialmente no Brasil, devido a sua vocação agrícola.

Neste trabalho, o método de remediação investigado baseia-se na utilização de uma biomassa como agente sorvente, onde esta concentra em sua superfície moléculas do fluido. A biomassa escolhida foi a fibra obtida do pseudocaule da bananeira prata (*Musa Paradisiaca L.*), devido a sua grande disponibilidade em nosso país, especialmente no estado da Bahia que é um dos maiores produtores da fruta no Brasil [SEBRAE, 2008].

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Preparo da biomassa

O caule da bananeira foi cortado e penteado com escova de aço. Em seguida a biomassa foi lavada com água e deixada secar em temperatura ambiente (~27°C). As fibras foram cortadas entre 1,0 e 2,0 mm, granulometria adequada para os testes conforme Santos *et al* [2007] e Tsai *et al* [2001].

2.2 Caracterização da fibra

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada em equipamento TGA-50H sob atmosfera de nitrogênio, escoamento de 50 mL por minuto e taxa de aquecimento de 10°C por minuto em um intervalo entre 20 e 800°C.

A imagem da fibra com aumento de 10 vezes sobre o tamanho natural foi obtida através de um Microscópio Óptico ZEISS modelo AX10Lab.A1 com câmera Digilab acoplada.

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada em equipamento da marca Jeol modelo JSM-6610LV. A amostra foi metalizada com ouro em um Denton Vacuum Desk V.

A composição química da fibra foi realizada conforme metodologia descrita por Van Soest e Wine [1967]. Este



método permite a separação dos componentes da fibra em conteúdo celular e parede celular. Compreende as Frações solúveis em Detergente Neutro (FDN) e Fração solúvel em Detergente Ácido (FDA).

2.3 Caracterização dos petróleos

Foram utilizados dois petróleos, o petróleo 1 produzido na Bacia do Recôncavo da Bahia pelo Projeto Campo-Escola, através do convênio ANP-UFBA e o petróleo 2 produzido pela Petrobrás, unidade operacional Sergipe, ambos cedidos ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química para a realização deste trabalho.

O petróleo 1 foi caracterizado por Barreto *et al* [2011] e o petróleo 2 teve sua massa específica determinada em um densímetro DSA5000 Anton Paar com incerteza de 0.00001g/cm^3 e a viscosidade obtida utilizando-se um viscosímetro SVM3000 Anton Paar com incerteza de 2%, ambas análises foram realizadas na faixa de temperatura de 25 a 70°C com intervalos de 5°C .

2.4 Cinética de sorção

Neste estudo de sorção a fibra de bananeira é chamada de sorvente e o petróleo de sorvato. Para a construção das curvas cinéticas de sorção os experimentos foram realizados utilizando como sorvente a fibra do pseudocaulo da bananeira do tipo prata previamente seca.

Para avaliar a cinética de sorção da fibra, os experimentos foram realizados utilizando 5 mL de petróleo, 95 mL de água e 0,500 g de fibra (medido em uma balança analítica de precisão Shimadzu AX200 com precisão de $\pm 0,0001\text{g}$). A mistura água, petróleo e fibra foi colocada em um banho Dubnoff Q226M1, da marca Quimis, na temperatura de 40°C ($e = \pm 2,0^\circ\text{C}$), e agitação de 180 rpm. Depois de transcorrido o tempo definido, a mistura foi filtrada a vácuo com o auxílio de papel filtro quantitativo (diâmetro da maioria dos poros de $8\mu\text{m}$), e o produto obtido,

constituído pela fibra mais o material sorvido, foi pesado em balança analítica.

Os valores obtidos foram utilizados no cálculo do balanço de massa, onde a sorção foi expressa na forma de quantidade de óleo sorvido por massa seca da fibra de acordo com a Equação 1.

$$S = \frac{(S_t - S_o)}{S_o} \quad [1]$$

Sendo S a capacidade de sorção da fibra, expressa em $\text{g}_{\text{sorvato}}/\text{g}_{\text{fibra}}$, S_t a massa total das amostras após a sorção e S_o a massa seca da fibra. Os valores obtidos foram utilizados para construir as isotermas de sorção.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização da fibra

Na Figura 1 temos a análise termogravimétrica que mostrou dois estágios de perda de massa. No primeiro estágio, entre 22 e $117,5^\circ\text{C}$, ocorreu perda de peso de 12,5%. Esta primeira perda de massa é atribuída à perda de água da fibra de bananeira. No segundo estágio, onde T_{onset} é $243,5^\circ\text{C}$, a perda de peso foi de 57,5%. Este segundo evento está relacionado à decomposição do material.

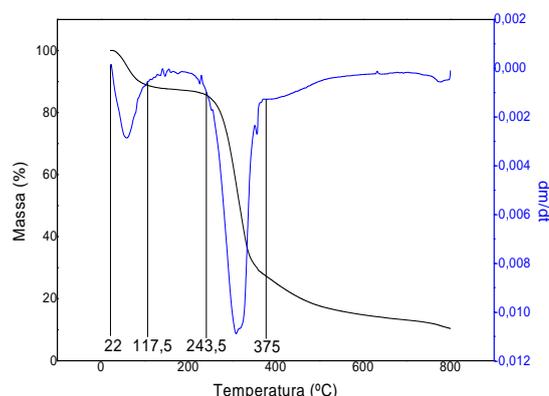


Figura 1: Curva de termogravimetria.

A Figura 2 apresenta a superfície da fibra observada com aumento de 10 vezes através do microscópio óptico.

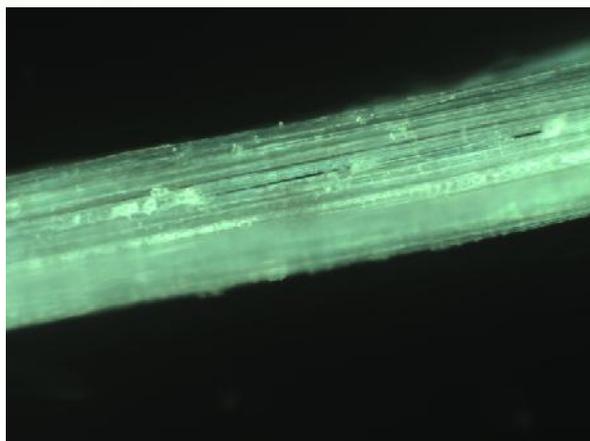


Figura 2: Microscopia óptica com aumento de 10 vezes.

Na microscopia eletrônica de varredura da seção transversal da fibra podem ser observados canais elípticos na direção axial com abertura do canal de até 25 micrômetros no eixo x (Figura 3) e 14 micrômetros no eixo y (Figura 4). A capacidade de sorção da fibra do pseudocaulo da bananeira pode ser atribuída, entre outros fatores, à existência desses poros.

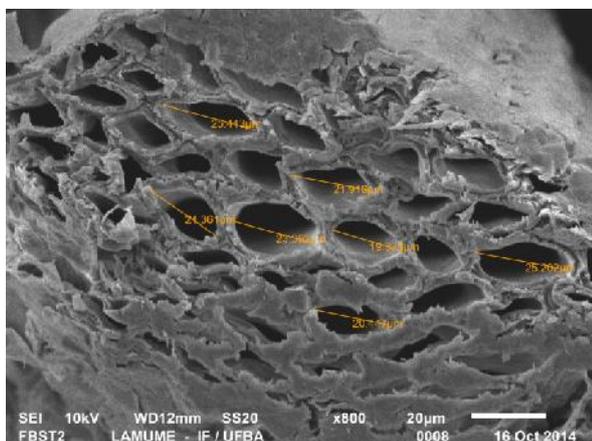


Figura 3: Microscopia eletrônica de varredura com aumento de 800 vezes, com marcação da abertura dos poros no eixo x.

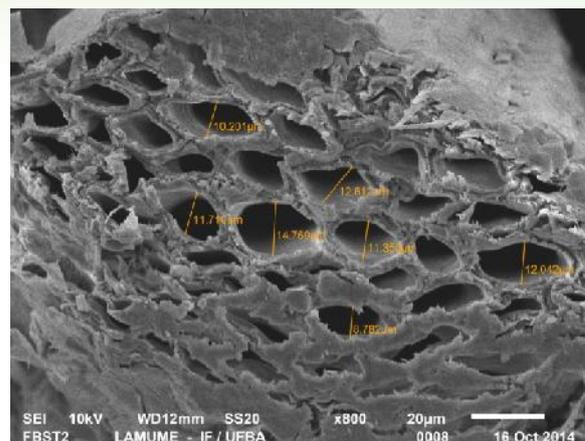


Figura 4: Microscopia eletrônica de varredura com aumento de 800 vezes, com marcação da abertura dos poros no eixo y.

Os principais componentes das fibras naturais são celulose, hemicelulose e lignina. De acordo com Silva *et al* [2009], a hemicelulose é bastante hidrofílica, contém considerável grau de ramificação entre suas cadeias, com natureza altamente amorfa, enquanto as estruturas da celulose e lignina possuem caráter hidrofóbico, o que facilita o processo de sorção do óleo pela fibra.

A análise da composição química da fibra determinou a porcentagem em massa de lignina, celulose e hemicelulose presentes na constituição do material (Tabela 1). Revelando que 48,00% do material que compõe a fibra apresenta características oleofílicas e 40,08% de material possui características hidrofílicas.

Tabela 1: Composição química da fração, em porcentagem de peso (%).

FDN	FDA	LIG	CEL	HEM
88.08	48.00	11.63	36.37	40.08

FDN = frações solúveis em detergente neutro; FDA = frações solúveis em detergente ácido; LIG = lignina; CEL = celulose; HEM = hemicelulose.

3.2 Caracterização dos petróleos

Os dados da caracterização dos petróleos 1 e 2 encontram-se na Tabela 2. Por possuírem TIAC (Temperatura Inicial de Aparecimento dos Cristais) de 34 e



35°C, respectivamente, os experimentos foram realizados na temperatura de 40°C para garantir que os petróleos estivessem fluidos.

O petróleo 2 possui maior massa específica, menor grau API e viscosidade em relação ao petróleo 1.

Tabela 2: Propriedades físicas dos petróleos.

	Petróleo 1	Petróleo 2
TIAC (°C)	34*	35
Viscosidade a 40°C (cp)	10.49*	9.384
Densidade a 40°C (g.cm-3)	0.8064*	0.8473
°API	40.07*	32.2

*Barreto *et al* [2011]

3.3 Cinética de sorção

As curvas de cinética de sorção (Figura 5) foram construídas com valores obtidos nos experimentos. A capacidade de sorção de óleo pelas fibras foi monitorada de 0 a 60 minutos. Como esperado, a capacidade de sorção das fibras cresce com o aumento do tempo de contato entre a fibra e a água / óleo até atingir o tempo de equilíbrio.

As curvas de cinética de sorção (Figura 5) revelaram que o petróleo 1, mais viscoso, atingiu o equilíbrio a partir de 20 minutos de contato entre a fibra e o sistema, enquanto o petróleo 2, menos viscoso, teve uma cinética de sorção mais lenta, atingindo o equilíbrio em torno de 60 minutos após o contato entre a fibra e o sistema. Em contra partida, a capacidade de sorção da fibra em contato com o petróleo 2 foi maior ($7,7g_{\text{sorvato}}/g_{\text{sorvente}}$) que com o petróleo 1 ($4,26g_{\text{sorvato}}/g_{\text{sorvente}}$). Considerando um contato entre a fibra e o sistema de 60 minutos, a capacidade de sorção da fibra foi cerca de 60% maior para o petróleo 2 do que para o petróleo 1. Isso pode ser explicado, pois o óleo 1, com maior grau API, apresenta maior dificuldade em

escoar para dentro dos poros da fibra, devido a sua parafinização, diminuindo sua sorção pela fibra.

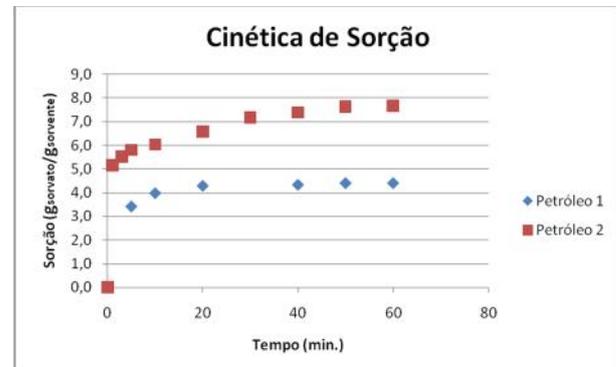


Figura 5: Curvas de cinética de sorção da fibra de bananeira para ambos os petróleos.

4. CONCLUSÕES

A caracterização da fibra através da microscopia óptica confirmou a existência da porosidade no material e permitiu a visualização da abertura do canal e a medida da abertura dos eixos x e y da seção transversal. A análise da composição química revelou composição em massa discretamente maior das estruturas hidrofóbicas e, portanto, oleofílicas, o que reflete na seletividade da sorção, favorecendo a sorção do petróleo frente à sorção da água presente no meio. Assim, é possível assumir que a maior parte do material sorvido pela fibra seja petróleo, embora parte da massa sorvida possa ser atribuída à água.

As curvas de cinéticas de sorção revelaram que o equilíbrio foi atingido mais rápido para o petróleo 1 embora a fibra de bananeira tenha apresentado maior capacidade de sorção do petróleo menos viscoso ($7,7g_{\text{sorvato}}/g_{\text{sorvente}}$), em relação ao petróleo mais viscoso.

Os resultados desse estudo mostram a viabilidade do uso do pseudocaulo de bananeira como uma opção de agente sorvente para remediação de derramamento de óleo, representando uma promissora alternativa sob o aspecto ambiental, social e



econômico. Como as características do óleo afetam a capacidade de sorção, a comparação dos resultados obtidos com outros dados de sorção não é adequada.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer o suporte financeiro da Fapesb e o fornecimento do petróleo à Petrobrás unidade operacional Sergipe e ao Projeto Campo-Escola (PCE) (Convênio ANP/UFBA). Os autores agradecem o uso dos recursos experimentais do Lamume – Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica do Instituto de Física e do Gecim – Grupo de Energia e Ciência dos Materiais do Instituto de Química e a análise da composição ao Lana – Laboratório de Nutrição Animal, todos da Universidade Federal da Bahia.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BARRETO, S.; SALES, A.; SANTOS, L. C. L.; MATTEDI, S. **Caracterização físico-química do petróleo produzido pelo Campo-Escola (ANP/UFBA)**. 6º CBTermo, Salvador, Bahia, Brasil, 2011.

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.

MILANELLI, J. C. C. **Efeitos do petróleo e da limpeza por jateamento em um costão rochoso da praia de Barequeçaba, São Sebastião, São Paulo**. 1994, p. 103. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption & Adsorption Process**. New York, John Wiley & Sons, 1984.

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.

SEBRAE. **Banana – Relatório Completo**. Setembro de 2008.

SILVA, R., HARAGUCHI, S. K., MUNIZ, E. C., RUBIRA, A. F. **Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos**. Química Nova, v. 32, No. 3, p. 661-671, 2009.

TSAI, W. T., CHANG, C. Y., WANG, S. Y., CHANG, C. F., CHIEN, S. F., SUN, H. F. **Cleaner production of carbon adsorbents by utilizing agricultural waste corn cob**. Resources, Conservation and Recycling, v. 32, p. 43-53, 2001.

VAN SOEST, P. J., WINE, R. H. **Use of detergents in the analysis of fibrous feeds. IV. Determination of plant cell-wall constituents**. Journal Association of Official Analytical Chemists, v. 50, p. 50-55, 1967.