

## ADSORÇÃO DE PETRÓLEO DERRAMADO EM AMBIENTE MARINHO ATRAVÉS DE FIBRAS NATURAIS RESIDUAIS TRATADAS

Célia Karina Maia Cardoso; Rebeca da Paixão Gomes Cardoso; Bárbara Milla Nogueira Cavalcante; Ícaro Thiago Andrade Moreira; Ana Katerine de Carvalho Lima Lobato

(Universidade Salvador, Universidade Federal da Bahia, [celiamaia.eng@gmail.com](mailto:celiamaia.eng@gmail.com))

### Resumo:

O petróleo é um dos maiores produtos de grande valor comercial e estratégico. Contudo, os acidentes ambientais envolvendo seu derramamento afetam os recursos hídricos, flora, fauna e a saúde humana. Com o intuito de remediar as áreas impactadas pelo petróleo, a utilização de sorventes naturais tem sido uma alternativa promissora, uma vez que são biodegradáveis e disponíveis na natureza. Diante disso, esse trabalho tem o objetivo de analisar a utilização de fibras de coco residuais (*Cocos nucifera L.*) pré-tratadas com líquido iônico para remediar petróleo derramado no ambiente marinho, a partir de uma simulação hidrodinâmica em escala de bancada. Foram realizados pré-tratamentos químicos (mercerização e acetilação e com líquido iônico), caracterização morfológica das fibras (*in natura* e tratadas) a partir do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), e o teste de sorção utilizando petróleo da Bacia de Campos e água salina artificial. Verificou-se que as fibras tratadas com Líquido Iônico (LI), apresentaram uma maior quantidade de poros e que as fibras mercerizadas e acetiladas apresentaram uma superfície mais rugosa, quando comparadas com a fibra *in natura*. Quanto à sorção, a fibra tratada com LI adsorveu 10,7% a mais do que a fibra *in natura*, já em comparação com a fibra mercerizada e acetilada, a fibra tratada com LI adsorveu 5,06% a mais. Com base nesses resultados, pode-se afirmar que as fibras tratadas possuem maior capacidade de adsorver petróleo do que a fibra *in natura*.

**Palavras-chave:** Fibra de coco, Remediação, Petróleo, Líquido iônico.

### Introdução

Acidentes em plataformas de extração e nos oleodutos de distribuição envolvendo derramamento de petróleo tem sido uma preocupação crescente a nível mundial. A causa desses acidentes são as falhas estruturais dos equipamentos, falhas humanas na execução e também a pressão exercida no fundo do oceano, causando fissuras ou falhas no assoalho, fazendo escapar o petróleo, contaminando a flora, fauna e a saúde humana (ITOPF, 2016; LANGANGEN et al., 2017).

Com isso, a utilização de sorventes está entre as principais técnicas mecânicas mais utilizadas destinadas à remoção de petróleo em áreas impactadas (ANNUNCIADO et al., 2005; WEI et al, 2003). Dentre esses materiais destaca-se a fibra de coco (*Cocos nucifera L.*), devido a sua grande disponibilidade de resíduos a partir de rejeitos do coco verde (SEAGRI, 2016). As fibras de coco residuais são materiais lignocelulósicos que apresentam em sua estrutura física uma grande quantidade de poros que a torna um ótimo sorvente (SOARES et al., 2016; ANNUNCIADO et al.,

2005). Elas apresentam características oleofílicas, devido a presença de lignina, e hidrofílicas, devido a celulose e hemicelulose na sua estrutura.

Como a hidrofiliabilidade diminui o poder de sorção do petróleo, são utilizados pré-tratamentos visando alterar a sua estrutura química e física, reduzindo a hidrofiliabilidade, modificando os poros na sua superfície e conseqüentemente aumentando a capacidade de sorção desses materiais (LOPES et al., 2013).

Os Líquidos Iônicos (LIs) são sais orgânicos que recentemente começaram a ser utilizados no tratamento da biomassa. Eles podem ser classificados como apróticos e próticos, em função da possibilidade de seus íons serem formados ou não pela transferência protônica (ALVAREZ et al., 2013; OLIVEIRA et al., 2010). Os mais citados e estudados são os LIs aprótico, porém os LIs próticos derivados de aminas e sais quaternários possuem características melhores, uma vez que apresentam baixo custo de produção, devido a sua simplicidade de síntese, e são considerados ecologicamente corretos, pois não emitem substâncias tóxicas ou poluentes como os solventes orgânicos tradicionais (SILVA, 2017; ROCHA et al., 2016).

A partir daí esse trabalho pretende investigar a utilização de fibras de coco residuais in natura e pré-tratadas com líquido iônico prótico na remoção do petróleo em uma simulação a partir de um modelo hidrodinâmico de derramamento em águas marinhas.

## **Metodologia**

### **Caracterização físico-química da amostra de petróleo**

O petróleo da Bacia de Campos foi cedido pela PETROBRAS e caracterizado através da determinação do ponto de fluidez e densidade, segundo a norma ASTM D97 e ASTM D-4052, respectivamente. Esses parâmetros são investigados pois influenciam no espalhamento do óleo no ambiente marinho.

### **Pré-tratamento das fibras de coco**

As fibras de coco com dimensões de 2 a 3 mm de comprimento, na faixa granulométrica entre 5 e 10 mesh passaram pelo processo de pré-tratamento. Para mercerização, 25g das fibras de coco seca foram adicionadas em 500 mL de uma solução de NaOH (0,75% v/v) à temperatura ambiente (aproximadamente 25°C). Essa mistura foi agitada através de um agitador mecânico TE-139 durante 1 hora. Em seguida, foi realizada uma filtração a fim de obter apenas as fibras. As fibras que ficaram retidas no filtro foram lavadas com água destilada sob agitação à temperatura

ambiente, até atingir o pH 6 (pH da água destilada). Esse procedimento garante a retirada de todo o NaOH residual na fibra. Em seguida, as amostras foram secadas em uma estufa a 100°C até atingir massa constante (SANTOS, 2017).

Após passarem pela etapa de mercerização, as fibras de coco foram imersas em 300 mL de uma solução de anidrido acético e ácido acético glacial (1,5:1,0 em massa). A reação foi catalisada com 12 gotas H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e agitadas com auxílio do agitador mecânico a 80°C por 3 horas. O final do procedimento é semelhante à mercerização (SANTOS, 2017).

O líquido iônico prótico utilizado foi o 2-HEAA (acetato-de-2-hidroxidoetilamônio). Uma amostra de 20g da fibra de coco lavada foi adicionada em 500 mL do LI à 80°C. Para ocorrer a reação, a mistura foi submetida a uma agitação de aproximadamente 206 rpm em agitador mecânico RW20, à 80°C ± 10°C por 2 horas. Após o tempo determinado, a mistura foi filtrada e a fibra retida no filtrado passou pelo processo de lavagem com água destilada até atingir o pH 6 e não ter nenhum resquício de LI na fibra (ROCHA et al., 2016).

### **Caracterização das fibras de coco**

A morfologia das fibras (*in natura*, pré-tratadas por mercerização seguida de acetilação e com líquido iônico) foi avaliada. Um fio de cada amostra (de aproximadamente 3 mm de comprimento) foi direcionada ao Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) Joel modelo JSM-6610 LV, da Scanning Electron Microscope.

### **Teste de sorção e cinética**

Após os procedimentos de pré-tratamento, as fibras foram pesadas (0,5g) e condicionadas em mini-barreiras de contenção visando reduzir perdas de massa durante todo o experimento gravimétrico dos testes de sorção e cinética. Para contenção foram utilizados Tecido Não Tecido (TNT), nas dimensões de 8x2x2cm (SANTOS, 2017).

Para realização do teste de sorção e cinética, foi utilizado um banho termostático marca Dubnoff modelo Q226M1, com aproximadamente 126 ciclos/minuto e temperatura de 25°C (temperatura média do ambiente marinho). Inicialmente, foi preparada água salina com a utilização de sal marinho e água ultra-pura sob agitação até atingir a salinidade 3,5% (35 partes por mil).

O experimento foi conduzido em béqueres com 95mL de água destilada, 0,5mL de petróleo da Bacia de Campos e as mini-barreiras com o material adsorvente sobre a mancha de petróleo. Cada experimento teve duração de 120 minutos durante o qual foram retiradas amostras, em

triplicata, nos intervalos de tempo de 5, 20, 40, 60, 90 e 120min, para avaliação da cinética de sorção (SANTOS, 2017; ANNUNCIADO et al., 2005).

Após a retirada nos intervalos de tempos pré-estabelecidos, as amostras foram pesadas e condicionadas em sacos de polietileno para serem congeladas. Em seguida, foram secas a frio no liofilizador, para retirar toda umidade presente após a sorção. Esse procedimento foi realizado, uma vez que as fibras de coco possuem a capacidade de sorver água, podendo prejudicar a análise gravimétrica de quantificação da massa adsorvida do petróleo pelas fibras. Logo após a desidratação, as amostras foram pesadas.

A capacidade de sorção das fibras foi determinada através da Equação 1, onde  $S$  é a capacidade de adsorção (g de sorbato/g de sorvente),  $S_0$  (g) é a massa inicial da fibra e  $S_f$  (g) é a massa final da fibra após adsorção (ANNUNCIADO et al., 2005). Os testes de sorção e cinético foram realizados pelas fibras *in natura* e pré-tratadas.

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

## Resultados e Discussão

### Caracterização físico-química da amostra de petróleo

Os resultados das análises para determinação da densidade, °API e fluidez do petróleo da Bacia de Campos estão representadas na Tabela 1. A partir desses resultados, a amostra utilizada está inserida no grupo dos óleos pesados ( $10 < \text{°API} < 25$ ) (GONÇALVES e SILVA, 2007).

Esses conhecimentos são importantes, pois além das condições ambientais (vento e direção das correntezas), as propriedades físico-químicas também auxiliam na determinação do comportamento de remediação quando este contaminante é derramado no ambiente marinho. Quanto maior o °API e ponto de fluidez, mais rapidamente o óleo se espalha e maior a capacidade de sorção da fibra (CETESB, 2015).

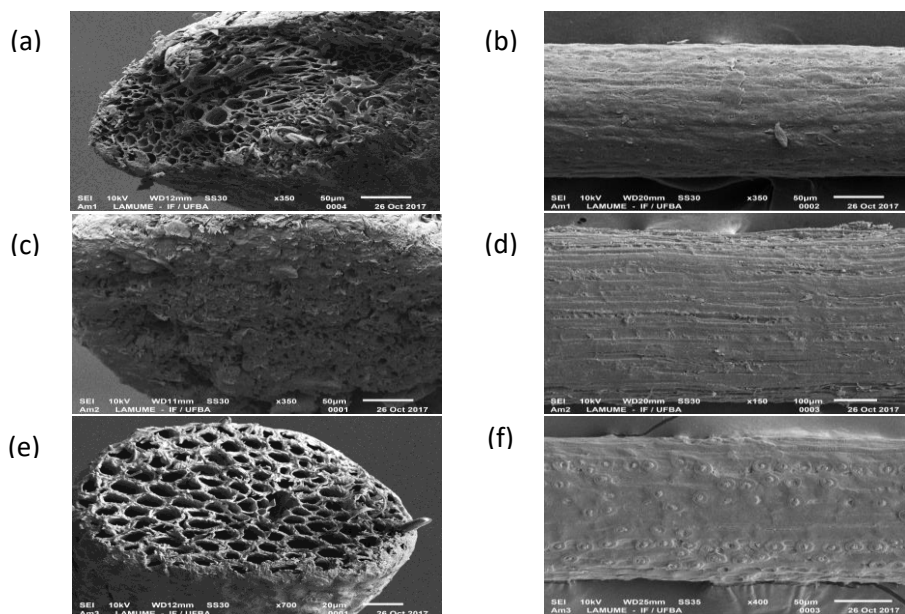
**Tabela 1. Densidades e fluidez para o óleo da Bacia de Campos**

Bacia	Densidade [g/mL]	Densidade API [°API]	Fluidez [°Celsius]
Campos	0,9225	21,7	-39

## Caracterização morfológica das fibras de coco

Através das análises no MEV (Figura 1) foi possível observar os poros existentes nas fibras de coco capazes de adsorver o petróleo. Após os tratamentos, houveram alterações na sua estrutura morfológica. Na fibra tratada com mercerização e acetilação houve redução nos poros na extremidade da fibra a partir do corte transversal e aumento da área rugosa na sua superfície em comparação com a fibra in natura. Já a fibra tratada com líquido iônico apresentou uma maior quantidade de poros tanto na extremidade da fibra, como na superfície, em comparação com a fibra in natura e tratada com mercerização e acetilação. Dessa maneira, as fibras com tratamento químico possuem maior espaços disponíveis para sorção a partir dos poros e área superficial, comparado com as fibras in natura.

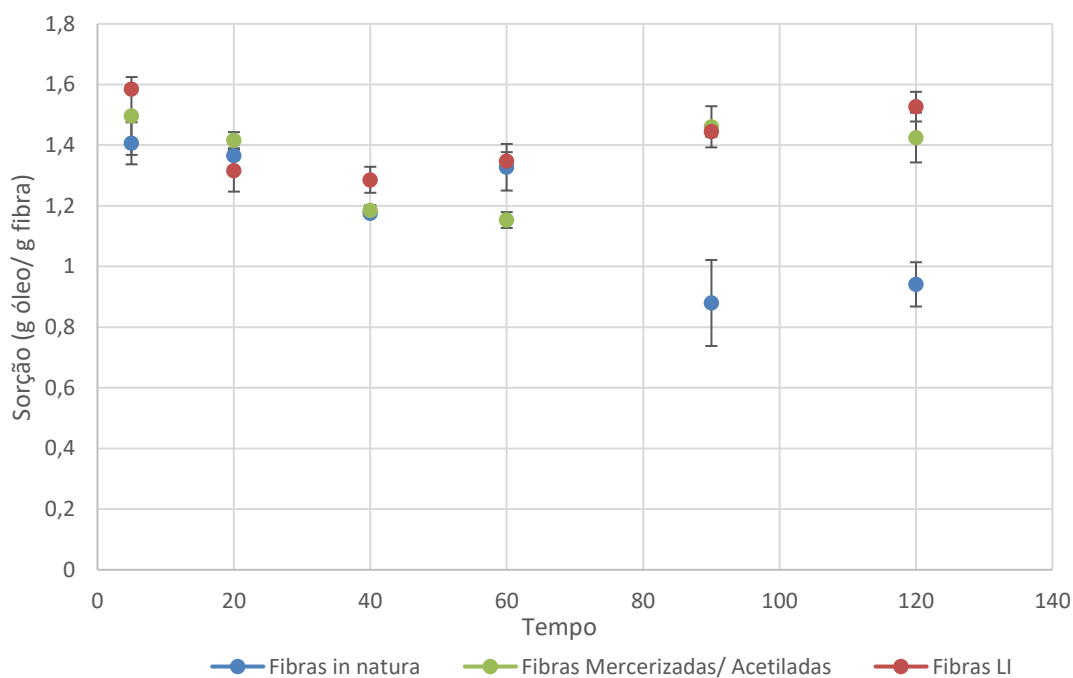
MORNDIM-GIANNETTI et al. (2017) trataram palha de milho com os LIs n-butilamônio, acetato de sec-butilamônio, lactato de n-butilamônio e lactato de sec-butilamônio. Nesse estudo constatou-se um aumento dos poros através da imagem do MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura), assim como a presente pesquisa.



**Figura 1. MEV fibra de coco (a) in natura extremidade (b) in natura superfície (c) tratada com mercerização e acetilação extremidade (d) tratada com mercerização e acetilação superfície (e) tratada com LI extremidade (f) tratada com LI superfície.**

## Estudo de sorção e cinética

No teste de sorção para fibra de coco in natura (Figura 2), foi possível observar que o tempo de 5 minutos foi o que mais adsorveu petróleo (1,41 g óleo/g fibra) e não houve uma linearidade crescente da sorção das fibras que está atribuída a sorção e dessorção do petróleo durante todo o experimento. Da mesma forma que a fibra in natura, as fibras tratadas por meio da mercerização e acetilação e as fibras tratadas com LI obtiveram o tempo de 5 min de maior capacidade de adsorver petróleo (1,50 g óleo/g fibra e 1,58 g óleo/g fibra, respectivamente). Dessa maneira, o tempo mais eficiente na adsorção do petróleo foi de 5 minutos, tornando esses resultados satisfatórios, uma vez que é necessário um tempo mínimo de contato entre o material adsorvente e o petróleo para remover esse contaminante em um ambiente marinho.



**Figura 2: Resultado da cinética de sorção.**

CARDOSO et al. (2017), após utilizar um sistema recíprocante de agitação, para simular a hidrodinâmica marinha, e realizar a desidratação a frio da fibra de coco sem tratamento químico para análise gravimétrica, observou que o tempo de 5 min adsorve mais petróleo (1,95 g óleo/g fibra) e que no decorrer do experimento há uma adsorção e dessorção do petróleo, assim como a presente pesquisa. Os valores de sorção são diferentes, uma vez que o petróleo utilizado pelos

autores foi o da Bacia de Sergipe, considerado um óleo leve, que faz modificar o comportamento da fibra na sorção de petróleo.

Já, ANNUNCIADO et al. (2005), utilizou um sistema orbital de agitação, o que reduz a agregação entre os materiais, fazendo não ter um comportamento de sorção e dessorção, aumentando o valor da sorção de petróleo pela fibra de coco sem tratamento. Além disso, esses autores não realizaram a desidratação da fibra e encontraram o tempo de 90 min que mais adsorve petróleo pela fibra (5,4 g/g fibra).

Além disso, foi possível observar que as fibras de coco tratadas possuem maior capacidade de adsorver petróleo em comparação com a fibra *in natura*. No tempo mais eficiente de sorção das fibras (5 min), a fibra tratada com LI adsorveu 10,7% a mais que a fibra *in natura* e 5,06% a mais que a fibra mercerizada e acetilada.

SANTOS (2017) também encontrou resultados satisfatórios em relação à sorção de petróleo da Bacia de Sergipe com fibras de sisal tratadas com mercerização seguida de acetilação. Houve um aumento de sorção de 1,8 vezes da fibra tratada em relação à sorção da fibra de sisal sem tratamento (6,2g petróleo/g adsorvente).

## Conclusões

Com base nos resultados encontrados, pode-se afirmar que as fibras tratadas quimicamente são mais eficientes do que a *in natura* para serem utilizadas na remediação do petróleo derramado em ambientes marinhos. A fibra tratada com LI obteve maior sorção de petróleo, seguida da fibra tratada por acetilação e por fim a fibra *in natura*.

O tempo que mais adsorveu petróleo pelas fibras foi de 5 minutos, mostrando que é necessário um tempo mínimo de contato para remover petróleo derramado em ambientes marinhos, reduzindo assim, riscos a outros impactos ambientais.

A utilização do pré-tratamento de fibras naturais com LI se torna mais atraente do que os tratamentos convencionais (mercerização e acetilação), uma vez que traz resultados mais satisfatórios de sorção, possui simplicidade na síntese do LI e não são tóxicos.

Dessa maneira é interessante aperfeiçoar os tratamentos para se alcançar níveis maiores de eficiência de adsorção de petróleo, principalmente nas fibras tratadas com LI, a qual não possuem muitos estudos na literatura.

## Referências

- ALVAREZ, V. H.; MATTEDI, S.; Aznar, M. Density, refraction index and vapor-liquid equilibria of N-methyl-2-hydroxyethylammonium butyrate plus (methylacetate or ethyl acetate or propyl acetate) at several temperatures, *Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 62, p. 130-141, 2013.
- ANNUNCIADO, T. R.; SYDENSTRICKER, T. H. D.; AMICO, S. C. Experimental investigation of various vegetable fibers as sorbent materials for oil spills. *Marine Pollution Bulletin*, v. 50, p. 1340-1346, 2005.
- CARDOSO, C. K. M.; MOREIRA, I. T. A.; BISPO, A. F.; SANTOS, J. F.; LOBATO, A. K. C. L.; CARDOSO, R. P. G. C.; ARAGÃO, T. Natural sorbents in the cleaning of petroleum in marine waters: simulation with the petroleum of the Sergipe Basin. *XXI Simpósio Nacional de Bioprocessos*, v. 2, 58996, 2017.
- CETESB. Fatores que influem no grau de impacto, 2015. Disponível em: <<http://emergenciasquimicas.cetesb.sp.gov.br/tipos-de-acidentes/vazamentos-de-oleo/impactos-ambientais/fatores-que-influem-no-grau-de-impacto/>>. Acessado em: 02/10/17.
- GONÇALVES, M.C.; SILVA da, S.C. Petróleo pesado e ultrapesado. Reservas e produção mundial. Disponível em: <<http://www.tnpetroleo.com.br/revista/anterior/edicao/57>>. Acessado em: 17/10/2017.
- ITOPF. Oil Tanker Spill Statistics 2016. Disponível em: <<http://www.itopf.com/knowledge-resources/data-statistics/statistics/>>. Acessado em: 12/10/17.
- LANGANGEN, Ø.; OLSEN, E.; STIGE, L. C.; OHLBERGER, J.; YARAGINA, N. A.; VIKEBØ, F. B.; BOGSTAD, B.; STENSETH, N. C.; HJERMANN, D. Ø. The effects of oil on marine fish: Implications of spatial variation in natural mortality. *Marine Pollution Bulletin*, v. 119, n. 1, p. 102-109, 2017.
- LOPES, A. M. C.; JOÃO, K. G.; RUBIK, D. F.; BOGEL-ŁUKASIK, E.; Andraus, J.; BOGEL-ŁUKASIK, R., 2013. Pre-treatment of lignocellulosic biomass using ionic liquids: Eheat straw fractionation. *Bioresource Technology*, v. 142, p. 198-208, 2013.
- OLIVEIRA, L. M. C.; IGLESIAS, M.; MATTEDI, S.; BOAVENTURA, J. S. Síntese e caracterização de novos líquidos iônicos. *19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais*, São Paulo, p. 2448-2455, 2010.
- ROCHA, E. G. A.; COSTA, A. C.; AZNAR, M. Use of Protoc Ionic Liquids as Biomass Pretreatment for Lignocellulosic Ethanol Production. *Chemical Engineering Transactions*, v. 37, p. 397-402, 2016.
- SANTOS, A. P. Estudo da modelagem cinética e de equilíbrio de adsorção do petróleo utilizando resíduos de fibras de sisal e coco como adsorventes. 2017, 132f. Dissertação de mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal da Bahia, 2017.
- SEAGRI, Secretaria de Estado de Agricultura, Abastecimento e Desenvolvimento Rural, 2016. Disponível em: <<http://www.agricultura.df.gov.br/>>. Acessado em: 06/08/17.
- SILVA, M. F. E. Sorção de água em compósitos de poliéster reforçados com fibra de sisal tratadas com líquidos iônicos. 2017, 137f. Dissertação de mestrado - Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal da Bahia, 2017.
- SOARES, D.; DEMEKE, M. M.; FOULQUIÉ-MORENO, M. R.; VELDE, M. V.; VERPLAETSE, A.; FERNANDES, A. A. R.; THEYELEIN, J. M.; FERNANDES, P. M. B. Green coconut mesocarp pretreated by alkaline process as raw material for bioethanol production. *Bioresource Technology*, v. 216, p. 744-753, 2016.
- 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, n. 6, p. 780-783, 2003.