

10º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Análise da capacidade de sorção em diesel de fibras de paina (*Chorisia speciosa*) tratadas com hidróxido de sódio

AUTORES:

Sayonara Cavalcante Bulandeira, Jucelia S. Bezerra, Andreza P. Moura, Leonardo M. T. Oliveira, Lucas Meili, Livia Maria de O. Ribeiro.

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal de Alagoas

Análise da capacidade de sorção em diesel de fibras de paina (*Chorisia speciosa*) tratadas com hidróxido de sódio

Abstract

The kapok is a natural fiber with hydrophobic and oleophilic properties, so it's an option for wicking materials to be used in oil containment methods in case of spills on water bodies. Being a natural material has benefits over synthetic materials in terms of its high disposition for being of agricultural origin, biodegradability and high oil retention capacity. Considering that the sorption potential of natural sorbents is still lower than in the synthetic ones, this work turned to promote alkaline surface (NaOH) activations in kapok fibers in order to remove amorphous constituents and increase the material porosity to increase the sorptive potential to store diesel oil. The fibers were characterized by scanning electron microscopy (MEV) to identify morphological changes. It was found that the treatment at low concentrations (0.01 and 0.1 mol / L) does not change the material structure or influence the sorption capacity, while under concentrations above 1 mol / L, the mercerization process occurs, with superficial deterioration, exposure of hydrophilic cellulosic structure and marked reduction of sorption.

Introdução

O petróleo além de fornecer grande parte da demanda energética mundial é também matéria-prima de diversos produtos das indústrias químicas, farmacêuticas, químicas e na síntese de compósitos. Entretanto, é necessário muito cuidado nos processos de exploração, produção, transporte e armazenamento, pois em todas as etapas até o consumidor final há riscos de vazamento, o qual, pode-se dizer que cerca de 40% das substâncias que vazam é óleo diesel (XIONG et al., 2014).

Devido as propriedades do óleo, um grande impacto ao meio ambiente pode ser ocasionado devido a seu derramamento, causando uma significativa degradação da vida marinha nos locais atingidos, prejudicando atividades econômicas e de lazer (ANNUNCIADO et al., 2005).

Para diminuir tais danos, são utilizados métodos de contenção e recuperação do óleo, como por exemplo, os sorvetes. Os sorvetes são materiais, tanto sintéticos quanto naturais, que devem possuir características hidrofóbicas e oleofílicas de modo a permitir a capacidade de reter e armazenar o óleo por um tempo e de reuso (INAGAKI et al., 2000).

Os materiais sintéticos têm a desvantagem de não serem biodegradáveis e renováveis (SCHATZBERG et al., 1971; HALLIGAN et al., 1976; MELVOLD et al., 1988), enquanto os naturais podem ser orgânicos ou inorgânicos. Dentre os materiais orgânicos podem-se citar os feitos com fibras naturais, tais como a paina, fibra de coco, esponja vegetal, resíduos de serragens, de folhas, entre outros (ANNUNCIADO et al., 2005; WANG et al., 2012). Em contrapartida, os inorgânicos podem conter em sua composição grafite, perlita, vermiculita, sílica, zeólitas, argila orgânica e cinzas (INAGAKI et al.,

200; BASTANI et al., 2006; TEAS et al., 2001; MYSORE et al., 2005; CARMODY et al., 2007, 2008; MOAZED, 2002; BANERJEE et al., 2006).

Um material que vem ganhando destaque é a paina devido a sua composição de celulose, lignina e polissacarídeos, por ser hidrofóbica devido a cera que a reveste, oleofílica, possuir uma baixa densidade e ter boa flutuabilidade (WANG et al., 2012; KOBAYASHI et al., 1997). Por conta dessas características, a paina se torna uma forte candidata a sorver diesel em suas fibras, diminuindo certos impactos ambientais. No entanto, essas fibras devem receber um tratamento adequado de modo a aumentar a eficiência da capacidade de sorção, o que foi feito fazendo-se uso de certos tratamentos alcalinos em quatro diferentes concentrações com hidróxido de sódio (NaOH). Esses testes foram realizados de acordo com a metodologia *dripping time*, com óleo diesel, o qual visa quantificar a quantidade de grama óleo que é retido por grama de paina. Já a morfologia geral da paina foi visualizada através da técnica de microscópica eletrônica de varredura (MEV).

Metodologia

Condicionamento da paina

Inicialmente, foi realizada uma limpeza na paina retirando a casca e as sementes que estão junto com as fibras. Essa limpeza foi feita de forma minuciosa, de modo a não danificar as fibras, uma vez que a superfície de contato influencia na capacidade de sorção e manter um formato padrão para maior facilidade de comparação dos resultados (WANG et al., 2012). Foram utilizados 0,1 g de massa, sendo essas pesadas em balança analítica Shimadzu modelo ATX224. A paina foi coletada nas ruas e praças de Maceió - AL.

Caracterização do óleo

O óleo diesel, proveniente de um posto distribuidor local do município de Maceió – AL, utilizado nos testes de sorção foi caracterizado quinzenalmente. A densidade foi medida através de um densímetro digital e a viscosidade, através de um viscosímetro capilar, de modo a detectar a existência de variação de propriedade.

Tratamento básico da fibra

A fim de aumentar a capacidade sorptiva da paina, foram realizados tratamentos superficiais com solução básica de hidróxido de sódio (NaOH) em diferentes concentrações: 0,01; 0,1; 1,0 e 2,0 mol/L. Inicialmente, foram preparadas soluções nessas concentrações, adicionadas as painas, já condicionadas, e colocados em uma mesa agitadora shaker por 50 min a 150 rpm. Após esse tempo, a amostra foi filtrada três vezes com água destilada com o intuito de retirar o excesso de base que pudesse ter se incorporado na fibra. Em seguida, a amostra foi seca em estufa a 60°C por 24h.

Teste de sorção

O método utilizado para os testes de sorção foi o *dripping time*, o qual consiste em manter a amostra em contato com o líquido a ser sorvido durante determinado tempo, sendo esse tempo chamado tempo de contato. Passado esse tempo, a amostra foi retirada e deixada suspensa durante mais um tempo, tempo de gotejamento, de modo a eliminar, por gravidade, o excesso de óleo. Depois de alguns minutos ocorre a estabilização, caracterizado pela finalização do gotejamento. O tempo de contato escolhido como padrão foi 30 minutos e de gotejamento foi de 10 minutos.

A capacidade de sorção (S) de um material é determinada pela quantidade de líquido em grama que esse consegue reter por quantidade de grama do material, ou seja, quanto de líquido aquele material consegue armazenar por 1 grama do material. Assim, é necessário fazer a medição do peso da amostra antes e depois do teste e, posteriormente, substituir na Equação 1:

$$S = (m_i - m_f)/m_i \quad (1)$$

Onde m_i é a massa inicial da amostra antes do procedimento e m_f é a massa final da amostra após o procedimento.

Resultados e Discussão

Caracterização do óleo

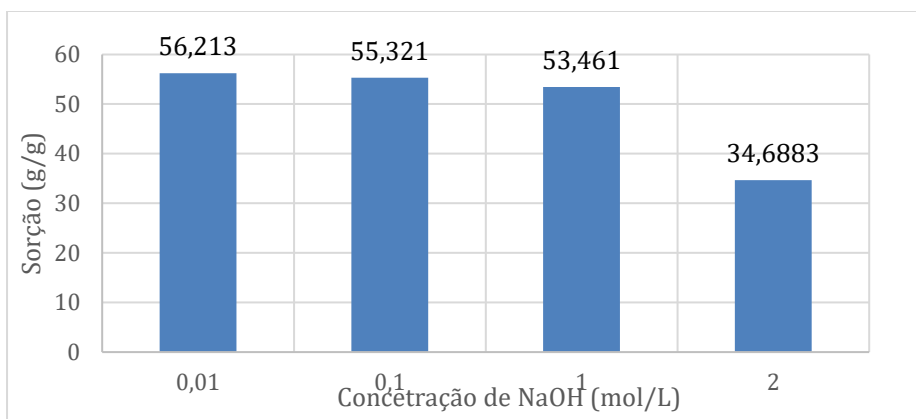
O óleo diesel utilizado forneceu uma densidade média foi de 0,8422 g/cm³ para uma temperatura de 26 °C e a viscosidade de 3,8818 cp. Durante as análises, os valores para as duas propriedades se mantiveram constantes.

Testes de sorção

Os primeiros testes realizados foram com a paina *in natura*, a qual encontrou-se uma sorção de 50,5 g/g. Após isso, fizeram-se os testes para os tratamentos com diferentes concentrações de hidróxido de sódio, estando estes expostos na Figura 1.

A exposição da paina com a solução básica de hidróxido de sódio causa desobstrução e expansão do lúmen, acarretando um aumento do diâmetro. Esses fatores acabam beneficiando o aprisionamento do óleo dentro da fibra, uma vez que não agride a cera que a reveste. No entanto, é possível notar que há uma diminuição da capacidade da paina de reter o óleo à medida que a concentração da solução aumenta. Esse resultado pode ser visualizado pelo resultado da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

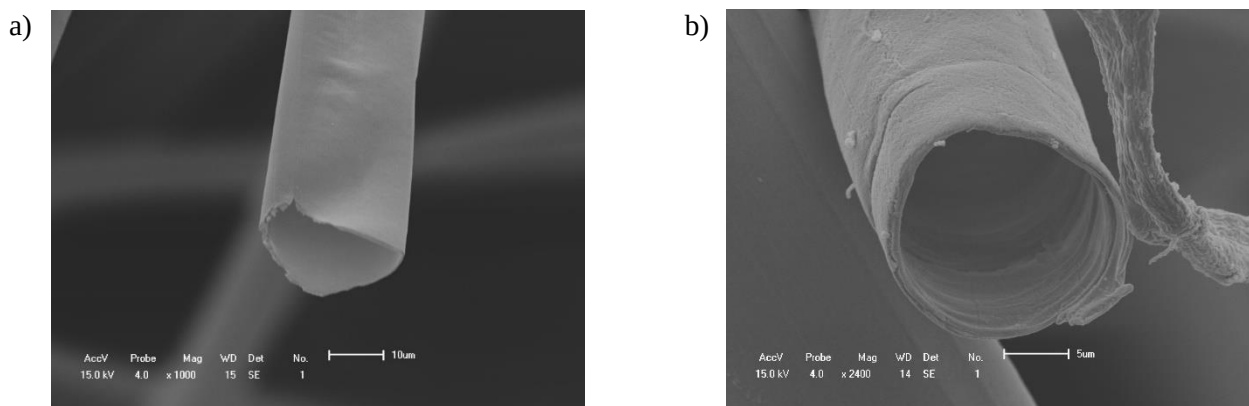
Figura 1 - Valores de sorção para paina tratada com solução alcalina.



Fonte: Autor (2019)

A Figura 2 apresenta os MEV's das amostras tratadas com soluções de 0,1 e 2 mol/L, respectivamente.

Figura 2 – Fibra de paina tratada com solução de NaOH: a) 0,1 mol/L e b) 2 mol/L.



Fonte: Autor (2019)

O aumento da capacidade sorptiva com as concentrações de 0,01 mol/L (56,2 g/g) e 0,1 mol/L (55,3 g/g) pode ser explicado por algumas melhorias provenientes da modificação estrutural que o hidróxido de sódio ocasionou na fibra de paina. Nota-se na figura 2a, que o diâmetro do canal torna-se maior para estas concentrações, beneficiando o volume de óleo aprisionado dentro da fibra. Outro fator pode ser explicado pela desobstrução e expansão do lúmen que proporcionou uma maior área de superfície lisa da paina exposta para o contato com o diesel. Tais fatores aumentam a massa de óleo aprisionada dentro da fibra, uma vez que não agride a cera que a reveste.

Nas concentrações de 1 mol/L e 2 mol/L nota-se que há diminuição da sorção pelas fibras. A figura 2b proporciona visualizar através da escalada de imagem que o diâmetro do canal para a maior

concentração de NaOH analisada (2 mol/L) é menor o que prejudica a volume de óleo diesel que fica retido dentro da fibra vegetal.

Além desse fator, a superfície também se torna mais rugosa. Essa característica foi prejudicial para a sorção, pois a rugosidade promoveu o enrugamento da superfície e tornou o lúmen mais murcho que o normal, fatores esses que dificultam o armazenamento de óleo.

Também é perceptível a formação de estruturas em forma de anéis ao logo do lúmen e, no meio do canal, ocorrendo também obstrução nesse ponto.

Outro fator importante é também a degeneração da cera, substância hidrofóbica, fazendo com que a interação do fluido com o sólido não seja como esperado. A diminuição abrupta da capacidade soptiva na concentração de 2 mol/L ocorre porque já houve a degradação total dos fatores supracitados. Enquanto com a concentração de 1 mol/L houve uma degradação mais branda, mas ainda assim significativa para a diminuição da capacidade soptiva.

Ao comparar os valores de capacidade de sorção encontrados da paina *in natura* com os valores depois que as amostras foram tratadas com solução alcalina, é possível notar que não há grande acréscimo na capacidade de retenção após os tratamentos, logo é mais viável economicamente e prático utilizar a fibra *in natura*.

Conclusões

Quando comparado com o valor de sorção encontrado para a paina *in natura*, de 50,49 g/g, percebe-se que está compatível com o encontrado na literatura exposto na Tabela 1. Após os tratamentos, contudo, há o aumento dessa propriedade, alcançando o valor de 56,21 g/g para a concentração de 0,01 mol/l de hidróxido de sódio. Tendo assim um aumento de aproximadamente 11,33% de retenção do óleo.

Notou-se também que à medida que a concentração de NaOH aumenta, diminui-se a capacidade soptiva da paina, devido a degradação da fibra de cera, a qual favorece a retenção do óleo. Tal aumento na capacidade soptiva da fibra nas concentrações mais baixas podem ser explicados pela desobstrução do lúmen e assim aumento da área superficial de contato. Enquanto em concentrações mais altas houve a diminuição da capacidade de armazenamento da fibra por ter ocorrido a degradação da integridade da fibra, diminuição do diâmetro, aumento da rugosidade superficial causado pela diminuição da cera, a qual era benéfica na repulsão da água e retenção do óleo.

Portanto, para o fim de uso no leito do coalescedor é mais viável utilizar a paina *in natura*, uma vez que não houve grande acréscimo na capacidade soptiva da fibra após os tratamentos alcalinos, inclusive com a concentração de 0,01 mol/L, a qual apresentou melhor resultado entre as quatro testadas.

Agradecimentos

Os autores agradecem à UFAL pela ajuda financeira.

Referências Bibliográficas

Alireza Bazargan, Jun Tan, and Gordon McKay, 2015. Standardization of Oil Sorbent Performance Testing. *Journal of Testing and Evaluation*, Vol. 43, Nº 6.

Annunciado, T.R., T.H.D. Sydenstricker, S.C. Amico, 2005. Experimental investigation of various vegetable fibers as sorbent materials for oil spills. *Marine Pollution Bulletin* 50, 1340–1346.

Banerjee, S.B., Joshi, M.V., Jayaram, R.V., 2006. Treatment of oil spills using organo fly-ash. *Desalination* 195, 32–39.

Bastani, D., Safekordi, A.A., Alihosseini, A., Taghikhani, V., 2006. Study of oil sorption by expanded perlite at 298.15K. *Sep. Purif. Technol.* 52, 295–300.

Carmody, O., Frost, R., Xi, Y., Kokot, S., 2007. Adsorption hydrocarbon on organoclays: implication for oil spill remediation. *J. Colloid Interface Sci.* 305, 17–24.

Carmody, O., Frost, R., Xi, Y., Kokot, S., 2008. Selected adsorbent materials for oil-spill cleanup a thermoanalytical study. *J. Therm. Anal. Calorim.* 91, 809–816.

Halligan, J.E.; Ball, A.A.; Meenaghan, G.F. 1976. U.S. Coastal Guard Rep. Nº CG-D63-75. U.S. Coast Guard Headquarters, Washington. DC.

Hubbe, M.A., Rojas, O.J., Fingas, M., Gupta, B.S., 2013. Cellulosic substrates for removal of pollutants from aqueous systems: a review. 3. Spilled oil and emulsified organic liquids. *BioResources* 8, 3038–3097.

Inagaki, M., Konno, H., Toyoda, M., Moriya, K., Kihara, T., 2000. Sorption and recovery of heavy oils by using exfoliated graphite. Part II. Recovery of heavy oils and recycling of exfoliated graphite. *Desalination* 128, 213–218.

Jintao Wang, Yian Zheng, Aiqin Wang, 2012. Effect of kapok fiber treated with various solvents on oil absorbency. *Industrial Crops and Products* 40, 178–184.

Kobayashi, Y., Matsuo, R., Nishiyama, M., 1977. Method for adsorption of oils. Japanese Patent 52,138,081.

Mysore, D., Viraragavan, T., Jin, Y., 2005. Treatment of oily waters using vermiculite. *Water Res.* 39, 2643–2653.

Moazed, H., Viraragavan, T., 2002. Coalescence/filtration of an oil-in-water emulsion in a granular organoclay/antracite mixture bed. *Water Air Soil Pollut.* 138, 253–270.

Melvold, R.W., Gibsorn, S.C., Scaberry, R. 1988. Sorbents for liquid hazardous substance cleanup and control, Noyes Data Corp., Park Ridge, NJ.

Rafeah Wahi, Luqman Abdullah Chuah, Thomas Shean Yaw Choong, Zainab Ngaini, Mohsen Mobarekeh Nourouzi, 2013. Oil removal from aqueous state by natural fibrous sorbent: An overview. Separation and Purification Technology 113, 51–63.

Rengasamy, R., D. Das, C. Praba Karan, Study of oil sorption behavior of filled and structured fiber assemblies made from polypropylene, kapok and milkweed fibers, J. Hazard. Mater. 186 (2011) 526–532.

Schatzberg, P. 1971. U.S. Coast Guard Rep. N°. 724110.1/2/1. U.S. Coast Guard Headquarters, Washington, DC.

Teas, C., Kalligeros, S., Zanikos, F., Stournas, S., Lois, E., Anastopoulos, G., 2001. Investigation of the effectiveness of absorbent materials in oil spills clean up. Desalination 140, 259–264.

Xiong, W.; Bernesky, R.; Bechard, R.; Michaud, G.; Lang, J. Tiered approach to distinguish sources of gasoline and diesel spills. Science of the Total Environment, 487, pp. 452–462, 2014.