

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



TÍTULO DO TRABALHO:

ANÁLISE DO USO DE FIBRAS DE COCO TRATADAS COM LÍQUIDO IÔNICO PRÓTICO EM REMEDIAÇÃO DE PETRÓLEO DERRAMADO EM AMBIENTES MARINHOS

AUTORES:

Célia Karina Maia Cardoso¹, Alane Pinto Santos¹, Silvana Mattedi¹, Ícaro Thiago Andrade Moreira¹ e Ana Katherine de Carvalho Lima Lobato^{1,2}

INSTITUIÇÃO:

¹Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, ²Departamento de Engenharia Química, Escola de Arquitetura, Engenharia e Tecnologia da Informação, Universidade Salvador

ANÁLISE DO USO DE FIBRAS DE COCO TRATADAS COM LÍQUIDO IÔNICO PRÓTICO EM REMEDIAÇÃO DE PETRÓLEO DERRAMADO EM AMBIENTES MARINHOS

Abstract

Despite the rising price of a barrel of oil, toxic and greenhouse gas emissions from combustion, petroleum is still the most important element of the energy matrix in different countries. However, their production, storage and transportation can cause accidents due to oil spills and consequently bring ecotoxicological risks to the environment. Thus, the use of natural lignocellulosic sorbents to remedy impacted areas has been promising an alternative as they are biodegradable and available in nature, in many cases as waste. The aim of this study was to analyze the use of coconut fibers (*Cocos nucifera* L.) pretreated with a Protic Ionic Liquid (PIL), ethyl 2-hydroxy-2-acetate, [2-HEA] [Ac], to remedy oil spilled in the marine environment. Chemical pretreatments were performed (conventional: mercerization and acetylation, and innovative: using [2-HEA] [Ac] as solvent), morphological characterization of fibers (with and without treatment) through the Scanning Electron Microscope (SEM), chemical characterization by NREL method and sorption test using Basin Campos crude oil and artificial saline water. Sorption results show that fibers treated with [2-HEA] [Ac] adsorbed 10.7% more than natural fibers and 5.06% more than mercerized / acetylated fibers. Based on these results, it can be stated that the treated fibers have a higher capacity to adsorb oil than natural fiber.

Introdução

O petróleo possui um alto valor comercial e apesar de não ser renovável é uma das principais matérias-primas energéticas atuais. Durante as etapas de exploração, produção, refino, armazenamento e transporte do óleo cru existem riscos de vazamento, decorrente de possíveis acidentes. O petróleo e seus derivados possui uma grande parcela formada pelos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) que representam um dos principais poluentes orgânicos persistentes no meio ambiente. São assim classificados, pois possuem a capacidade de afetar de maneira crônica toda a cadeia trófica em um ecossistema, sendo causadores de ações mutagênicas e tumorais afetando a saúde humana e toda a fauna e flora local (LANGANGEN et al., 2017). Dessa maneira, faz-se necessário um maior controle e desenvolvimento de tecnologias sobre essas atividades.

Alguns métodos de remediação de petróleo no ambiente marinho são: queima do poluente *in situ*, dispersantes químicos, biorremediação, barreiras, *skimmers* e sorventes. A utilização de sorventes naturais para remediar áreas impactadas tem sido uma alternativa viável, uma vez que são biodegradáveis e disponíveis na natureza, além de serem encontradas como forma de rejeitos. Dentre os biosorventes vegetais, destaca-se as fibras de coco, já que os rejeitos no país possuem valores elevados devido a grande produtividade a partir dessa matéria-prima. Eles são materiais lignocelulósicos que apresentam em sua composição química lignina, que lhe oferece uma característica oleofílica, e a celulose e hemicelulose, com características hidrofílicas, além de possuírem grande quantidade de poros e uma elevada resistência ao desgaste, o que as tornam ótimos sorventes (SHAHZAD, 2017).

Pré-tratamentos químicos são realizados visando alterar a estrutura química e física da fibra, reduzindo a hidrofiliabilidade, modificando os poros na sua superfície e consequentemente aumentando a capacidade de sorção desses materiais. Dentre os pré-tratamentos existentes para fibras lignocelulósicas, os tradicionais são mercerização e acetilação. A mercerização utiliza uma solução alcalina (NaOH) como solvente e a acetilação uma mistura de ácido acético e anidrido acético que altera a estrutura química com a substituição dos grupos hidroxilas pelo grupo acetato. Com as fibras

desfibriladas após a mercerização, a acetilação se torna mais eficiente, de modo que as fibras naturais tratadas com ácido e base tem o intuito de alterar a estrutura físico-química e consequentemente aumentar a capacidade de sorção (CABRAL et al., 2017). Recentemente, muitos estudos têm utilizado líquidos iônicos para realizar a modificação química na biomassa lignocelulósica.

Os Líquidos Iônicos são sais orgânicos que contêm alto peso molecular, apresentam estado físico líquido à temperatura ambiente, são constituídos inteiramente por íons e considerados solventes orgânicos. Os Líquidos Iônicos Próticos (LIP) possuem características melhores que os apróticos, 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 (ROCHA; COSTA; AZNAR, 2016). O pré-tratamento com esse solvente aumenta o tamanho dos poros e a superfície específica da fibra (MOHTAR et al., 2017).

Diante desse cenário, o objetivo deste estudo é analisar uma alternativa de tratamento em fibras de coco, utilizando LIP [2-HEA][Ac] para serem aplicados em remediação de petróleo em ambientes marinhos.

Metodologia

Obtenção e caracterização do petróleo

O petróleo da Bacia de Campos, utilizado na presente pesquisa, foi selecionado devido à maior disponibilidade no Brasil, apresentando maiores chances dos petróleos derramados em acidentes possuírem características semelhantes a esse. O petróleo foi caracterizado através da determinação do ponto de fluidez e densidade, segundo a norma ASTM D97 e ASTM D-4052, respectivamente. Com o valor da densidade, foi possível encontrar o °API, uma vez que eles são parâmetros inversos. Esses parâmetros são investigados pois influenciam no espalhamento do óleo no ambiente marinho.

Pré-tratamento do bioissorvente

As fibras de coco foram direcionadas ao moinho de facas para trituração até atingirem dimensões de 2 a 3 mm de comprimento, na faixa granulométrica entre 5 e 10 mesh (ANNUNCIADO, SYDENSTRICKER, AMICO, 2005). As fibras de coco já padronizadas foram divididas em três amostras: *in natura*, a qual não foi submetida a nenhum pré-tratamento; mercerizadas seguidas de acetilação e por fim tratadas com líquido iônico prótico. Na mercerização e acetilação utilizou-se 500 mL de uma solução de NaOH (0,75%v/v) em temperatura ambiente em 1 h e 300mL de mistura de ácido acético glacial e anidrido acético (1,5:1,0 em massa) com 12 gotas de H₂SO₄ como catalisador em 80 °C em 3h como solventes em 25g de fibra de coco. No tratamento com LIP 500mL de [2-HEA][Ac] (2-hidroxi-2-acetato de etila) foi utilizado para o pré-tratamento de 25g de fibras de coco em 2h a 80 °C. Os pré-tratamentos químicos nas fibras de coco foram realizados com auxílio de um agitador mecânico (LOPES et al., 2013). Após as reações 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 solvente na fibra. Em seguida, as amostras foram secas em uma estufa a 100°C até atingir massa constante. Após os procedimentos de pré-tratamento, as fibras foram pesadas (0,5g) e condicionadas em mini-barreiras de contenção (TNT) visando reduzir perdas de massa durante todo o experimento gravimétrico dos testes de sorção e cinética.

Caracterização do bioissorvente

As fibras de coco *in natura* e tratadas passaram pelo processo de caracterização. 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 para análise morfológica. Além disso, as fibras de coco foram direcionadas para Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTR). Esse procedimento foi conduzido no equipamento de modelo IR Prestige-21 da marca Shimatzu, com uma faixa espectral de varredura de 4000 a 400 cm⁻¹, na forma de pastilhas diluídas em brometo de potássio de pureza espectroscópica (KBr).

Teste de sorção e cinética

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), com movimentos reciprocantes que simula o ambiente marinho. O experimento foi conduzido em béqueres com 95 mL de água salina artificial e 5mL de petróleo da Bacia de Campos. A mistura foi introduzida no banho e posteriormente, acrescentou-se 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 (ANNUNCIADO; SYDENSTRICKER; AMICO, 2005).

Resultados e Discussão

Caracterização do 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 <°API< 25) (SOUSA JUNIOR e MOTHÈ, 2008). 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	Densidade API	Fluidez
	[g/mL]	[°API]	[° Celsius]
Campos	0,9225	21,7	-39

Avaliação dos pré-tratamentos do bioissorvente

Pela caracterização das fibras de coco, através das análises no MEV (Figura 1) foi possível observar a existência de poros e alterações na estrutura morfológica das fibras estudadas após os tratamentos. Na fibra mercerizada e acetilada houve redução nos poros na extremidade da fibra a partir do corte transversal (Figura 1(c)) e aumento da área rugosa na sua superfície (Figura 1(d)) em comparação com a fibra *in natura* (Figura 1(a)(b)). Já a fibra tratada com LIP apresentou uma maior quantidade de poros tanto na extremidade da fibra (Figura 1(e)), como na superfície (Figura 1(f)), em comparação com as demais fibras. Dessa maneira, as fibras com tratamento químico possuem maiores espaços disponíveis para sorção a partir dos poros e área superficial, comparado com as fibras sem tratamento.

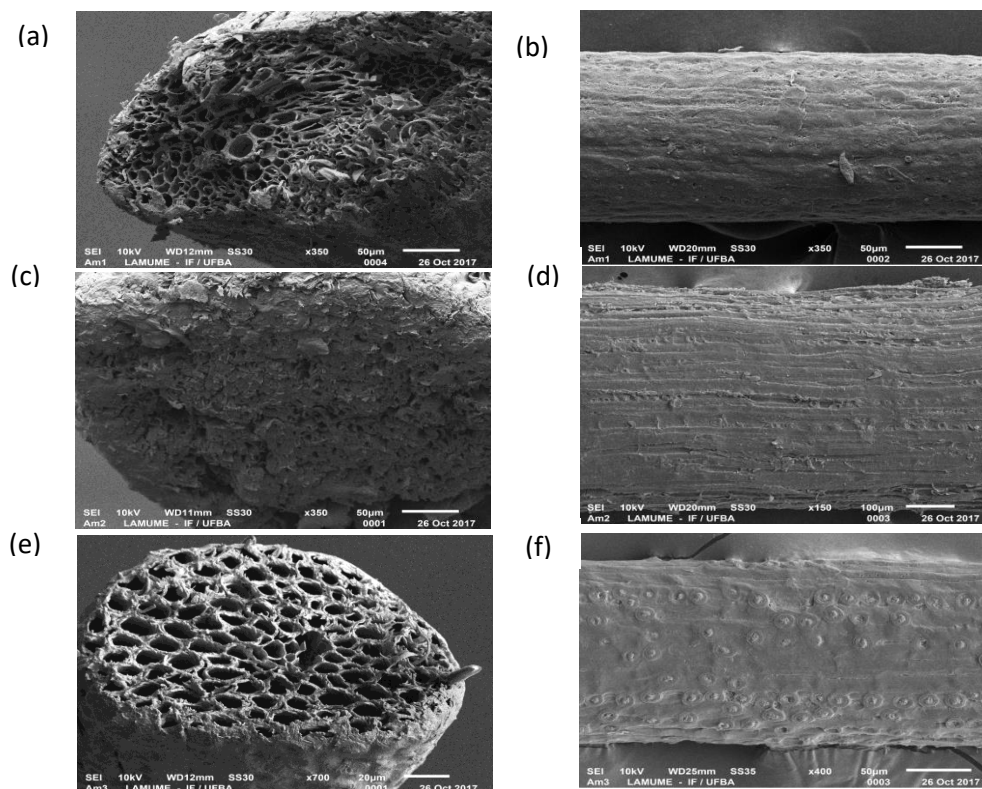


Figura 1. MEV fibra de coco (a) *in natura* extremidade (b) *in natura* superfície (c) tratada com mercerização e acetilação extremidade (d) tratada com mercerização e acetilação superfície (e) tratada com LIP extremidade (f) tratada com LIP superfície.

A Figura 2 apresenta os espectros das fibras de coco *in natura*, mercerizada/acetilada e tratadas com LIP, onde é possível verificar a modificação química realizada após os tratamentos. A comparação entre os espectros na região do infravermelho da fibra *in natura* (Figura 2(a)) e tratada com mercerização e acetilação (Figura 2(b)) mostra o aparecimento da banda 1750 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$), que representa a carboxila ligada ao grupo hidroxila após o tratamento. Também foi verificada a presença de carboxilato (1621 cm^{-1}), ácido acético ou acetato de metila (1369 cm^{-1}) e estiramento do grupo C-O (1238 cm^{-1}), que também evidenciam a acetilação realizada.

Quando se compara os espectros da fibra *in natura* (Figura 2(a)), com a fibra tratada com [2-HEA][Ac] (Figura 2(c)) não demonstram muitas diferenças. A principal delas é a redução da intensidade da banda no comprimento de onda 1036 cm^{-1} , que corresponde a uma alteração no plano de ligação das hidroxilas (OH), indicando uma mudança nas propriedades químicas da fibra de coco após a reação realizada pelo tratamento.

Todas as amostras exibiram uma banda intensa na região 3440 cm^{-1} característica do estiramento do O-H, sendo este grupo funcional característico da estrutura da lignina, celulose e hemicelulose. A presença dessa banda pode indicar que as reações dos tratamentos realizados não atingiram a totalidade da fibra, sendo necessário um grau de acetilação e tratamento com LIP maior, visando aumentar a capacidade de adsorção das fibras de coco.

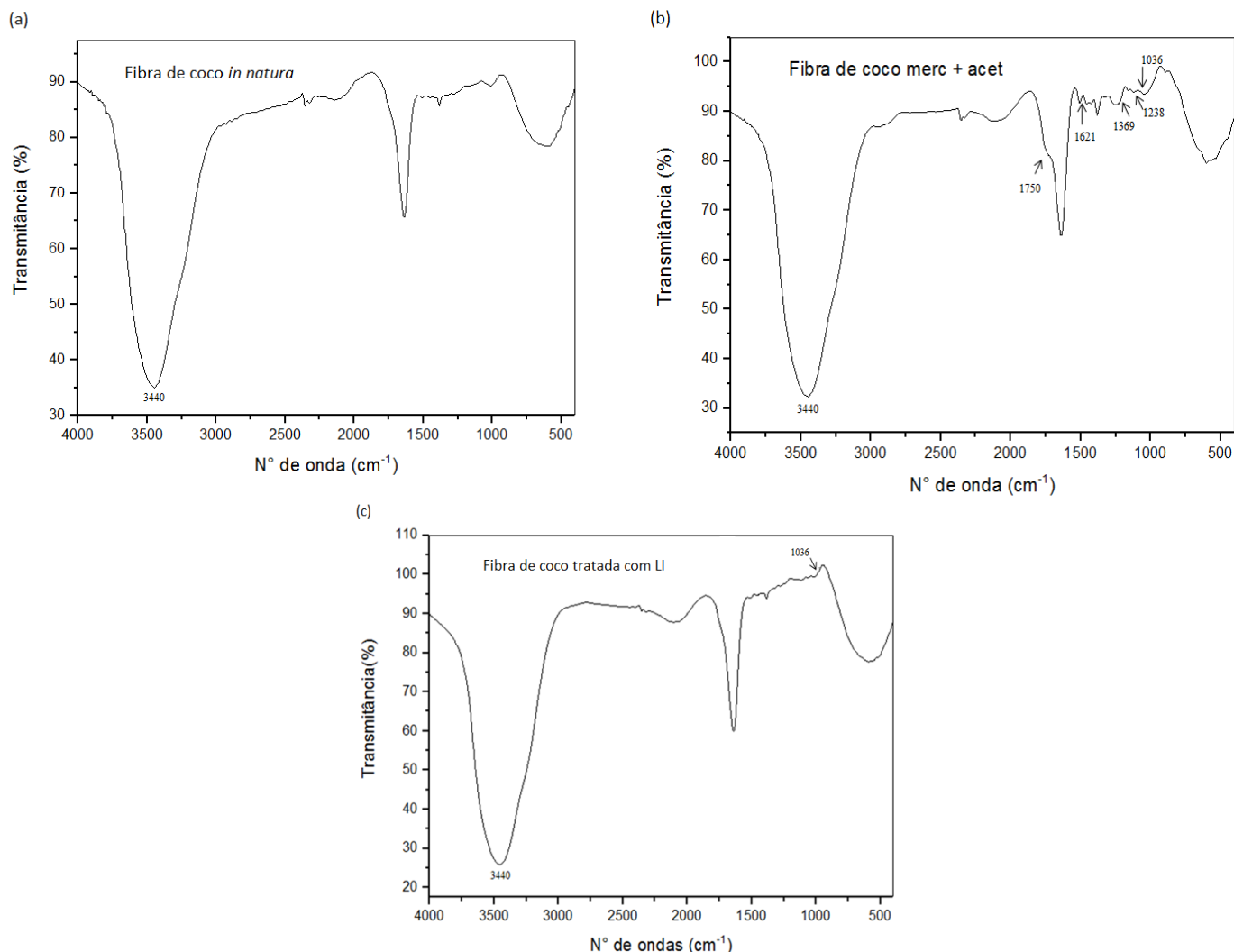


Figura 2. FTIR das fibras de coco *in natura* (a), mercerizadas e acetiladas (b) e tratadas com LIP (c).

Efeito dos bioissorvente na sorção do petróleo

No teste de sorção para fibra de coco *in natura* (Figura 3), foi possível observar que o tempo de 5 minutos foi o que mais adsorveu petróleo ($1,41\text{ g óleo/g fibra}$) e não houve uma linearidade crescente da sorção das fibras devido 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 LIP obtiveram o tempo de 5 min de maior capacidade de adsorver petróleo ($1,50\text{ g óleo/g fibra}$ e $1,58\text{ g óleo/g fibra}$, 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.

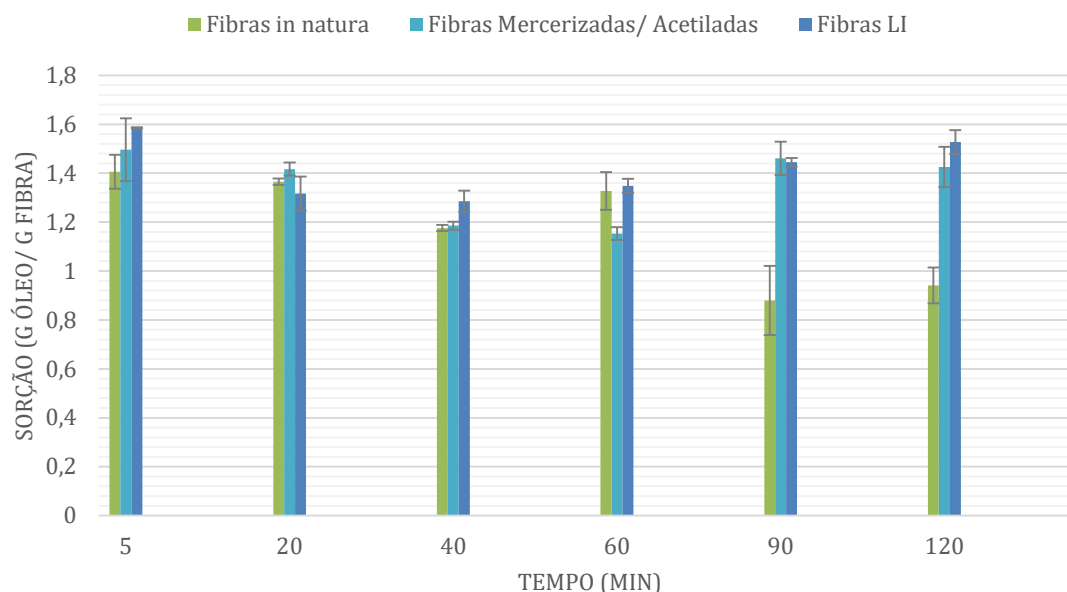


Figura 3. Sorção de petróleo das fibras de coco.

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 LIP adsorveu 10,7% a mais que a fibra *in natura* e 5,06% a mais que a fibra mercerizada e acetilada.

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 LIP obteve maior sorção de petróleo, seguida da fibra tratada por acetilação e por fim a fibra *in natura*. As análises morfológicas das fibras mostraram que, em comparação às fibras *in natura*, no que se refere aos poros das fibras de coco, a fibra tratada com LIP apresentou uma maior quantidade, já a fibra mercerizada e acetilada apresentou uma superfície mais rugosa. 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 LIP 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 LIP e não são tóxicos.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001, Laboratório NEA-LEPETRO (UFBA/IGEO) e Laboratório de Termodinâmica Aplicada para uma Ciência Sustentável (UFBA/Politécnica).

Referências Bibliográficas

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.

CABRAL, M. M. S.; ABUD, A. K. S.; ROCHA, M. S. R. S.; ALMEIDA, R. M. R. G.; GOMES, M. A. Composição da fibra da casca de coco verde in natura e após pré-tratamentos químicos. **ENGEVISTA**, v. 19, n. 1, p. 99-108, 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: 02/09/19.

LANGANGEN, O.; OLSEN, E.; STIGE, L. C.; OHLBERGER, J.; YARAGINA, N. A.; VIKEBO, F. B.; BOGSTAD, B.; STENSETH, N. C.; HJERMANN, D. O. 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.; ANDREAUS, J.; BOGEL-ŁUKASIK, R. Pre-treatment of lignocellulosic biomass using ionic liquids: Eheat straw fractionation. **Bioresource Technology**, v. 142, p. 198-208, 2013.

MOHTAR, S. S.; BUSU, T. N. Z. T. M.; NOOR, A. M. M.; SHAARI, N.; MAT, H. An ionic liquid treatment and fractionation of cellulose, hemicellulose an lignin from oil palm empty fruit bunch. **Carbohydrate Polymers**, v. 166, p. 291-299, 2017.

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.

SHAHZAD, A. Mechanical properties of lignocellulosic fiber composites. Lignocellulosic Fibre and Biomass-Based Composite Materials: Process, Properties and Applications. Woodhead Publishing in Composites Science and Engineering, p. 193-223, 2017.

SOUSA JUNIOR, C.S.; MOTHÉ, C. G. Reservas e Produção Mundial de Petróleo Pesado e Ultrapesado. **Revista Brasileira de Tecnologia e Negócios de Petróleo, Gás, Petroquímica, Química Fina e Indústria de Plásticos**, n. 57, p.76-81, 2008.