

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 ácido clorídrico.

AUTORES:

Sayonara Cavalcante Bulandeira, Jucelia S. Bezerra, Erivanio S. B. dos Santos, 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 ácido clorídrico

Abstract

In addition to supplying much of the world's energy demand, petroleum is also a raw material for various products in the chemical, pharmaceutical, chemical and composite synthesis industries. However, the constant transportation and commercialization of oils via maritime modal increases the potential for spills and environmental and economic damages. This should also be considered for petroleum products, as almost 50% of leaking substances are gasoline and diesel. To mitigate such damage in these scenarios, various containment and recovery methods are used. Among them is the application of sorbent materials, which may be of synthetic or natural origin, but presenting high hydrophobicity and oleophilicity, as well as high retention and reusability. Of the natural materials, the kapok fiber has been highlighted to be superhydrophobic, oleophilic, have high buoyancy and be biodegradable, presenting as potential agents for application in spill scenarios. Thus, this work aimed to test the sorption capacity of natural fibers and then subject them to acid treatments with hydrochloric acid (HCl) to verify possible structural improvements in the material that increased its sorptive capacity. The fibers were characterized by scanning electron microscopy (SEM) for general morphology analysis and tests to measure the sweat capacity using the dripping time methodology. It was observed that at low concentrations the acid treatments did not improve in relation to the natural material, and at high concentrations there was degradation of the tubular morphological structure with reduction in the diesel retention capacity.

Introdução

O petróleo é uma das mais importantes fontes de energia e de matéria prima para diversos setores da indústria, contudo, sua exploração, transporte e armazenamento trazem grandes riscos de vazamentos e impactos ambientais severos (Annunciado *et al.* 2005).

Para evitar tais danos utilizam-se vários métodos de contenção e recuperação do óleo perdido, e uma forma eficiente é a extração com sorventes (Hubble *et al.*, 20, mas para isso é necessário que o material sorvente possua características de elevada oloefilicidade e hidrofobicidade, alta capacidade de sorção e retenção de óleo ao longo do tempo, flutuabilidade, reuso e biodegradabilidade (Al-Majed *et al.*, 2012). Vários são os materiais utilizados: orgânicos sintéticos, minerais inorgânicos ou orgânicos naturais. Os sintéticos apresentam a desvantagem de não serem biodegradáveis e são não renováveis (Banerjee *et al.*, 2006; Inagaki *et al.*, 2000), enquanto os matérias naturais podem ser serragem, fibra de coco, resíduos de folhas, sisal, esponja vegetal, fibra do fio de seda, fibras de paina, entre outros (Annunciado *et al.*, 2005).

As fibras de paina (*Chorisia speciosa*) são compostas por celulose, lignina, polissacarídeos e uma pequena quantidade de cera que revestem as fibras, tornando-as hidrofóbicas (Rijavec, 2008; Abdullah *et*

al., 2010; Zheng *et al.*, 2015). Além disso, apresentam baixa densidade e boa fluviabilidade (Dong *et al.*, 2015) mostrando condições de uso como material sorvente para remediação de cenários de derramamento de óleo.

Considerando que o potencial de sorção dos sorventes naturais ainda é mais baixo que nos sintéticos, diversos autores têm se utilizado de modificações químicas superficiais para elevar o caráter oleofílico e hidrofóbico desses materiais. Abdullah *et al.* (2010) reportaram que a paina *in natura* atingiu uma capacidade de 36,7 g/g de sorção de óleo diesel, mas quando tratada com NaOH e clorofórmio, houve danos às fibras e estas reduziram sua capacidade sorptiva. Annunciado *et al.* (2005), utilizou secagem nas fibras de paina e atingiu capacidades de sorção em petróleo de 68 a 85 g/g. Wang *et al.* (2013) revestiram a superfície de paina com polibutíleilacrilato e poliestireno, e com isso reduziu a energia superficial e aumentou a rugosidade do material. Isso conferiu ao material caráter superoleofílico e elevou em mais de 66% sua sorção de diesel. Wang *et al.* (2012) trataram a superfície de paina com diversos solventes como água, NaOH, HCl e NaClO₂ e clorofórmio. Neste trabalho, os pesquisadores notaram que o tratamento com NaClO₂ levou as fibras a uma maior capacidade sorptiva para solventes orgânicos. Wang *et al.* (2017) fabricaram fibras de paina superhidrofóbicas e superoleofílicas a partir de um método de deposição hidrotérmica de nanoagulhas de ZnO na superfície das fibras, obtendo graus de sorção de 40 a 70 g/g em águas oleosas.

Portanto, este trabalho tem como objetivo promover tratamentos ácidos na superfície das fibras de paina (*Chorisia speciosa*) de modo a analisar as melhores concentrações que potencializem a característica oleofílica e hidrofóbica do material.

Metodologia

As fibras de paina utilizadas para o estudo de sorção foram inicialmente condicionadas manualmente a partir do descasque e separação das fibras de suas sementes. Em seguida, as fibras foram separadas em pequenas amostras de aproximadamente 0,1 g, aferidas em balança analítica Shimadzu modelo ATX224.

Condicionamento do óleo

O óleo diesel foi adquirido em um posto de combustível em Maceió – AL, o qual foi caracterizado quinzenalmente. A densidade foi medida utilizando um densímetro digital e a viscosidade através de um viscosímetro capilar.

Tratamentos

Foram utilizadas as concentrações de 0,01, 0,1, 1,0 e 2,0 mol/L de HCl para os tratamentos realizados, em réplicas, nas fibras. A fibra foi encaixada a um suporte (Figura 1) para mantê-la submersa durante o tratamento tendo em vista sua elevada hidrofobicidade natural, e inserida no erlenmeyer contendo

200 ml da solução. Os erlenmeyers foram dispostos em mesa agitadora shaker para agitação por 50 minutos a aproximadamente 150 rpm. Após a agitação, as fibras foram lavadas três vezes com água destilada para remover impurezas restantes e correção de pH, sendo então colocadas para secagem em estufa a temperatura de 60 °C por 8 horas.

Figura 1. Suporte de fixação da paina.



Fonte: Autor (2019).

Caracterização das fibras tratadas

Foram feitas caracterização em Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) nas fibras tratadas a 0.1 e 2.0 mol/L de ácido clorídrico para verificar possíveis modificações morfológicas ocasionadas pelo aumento na concentração de tratamento da fibra.

Teste de sorção

Para teste de sorção foi desenvolvido um aparato que possibilitou o procedimento de submersão e de gotejamento da paina, conforme apresentado na Figura 2. Em um béquer acomodado em uma balança analítica, foram inseridos 100 ml de óleo diesel e aferida a sua massa inicial. A paina foi submersa no óleo por tempo de 30 minutos, e então soerguida para gotejar durante 10 minutos, de modo que fosse atingido um ponto de equilíbrio (forças gravitacionais iguais às forças superficiais do material sorvente). A partir da aferição da massa do sistema após o gotejamento, a capacidade de sorção da paina foi calculada segundo a Equação 1 abaixo:

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

Onde m_i é a massa inicial antes de ser submersa em óleo, m_f é a massa final, obtida após o gotejamento da paina, e S é a sorção.

Resultados e Discussão

Após os testes para a caracterização do óleo, a viscosidade encontrada foi de 0,843 g/cm³, em temperatura de 26° C, e a viscosidade de 3,1826 cp.

A partir dos tratamentos realizados na superfície da fibra, apresentam-se na Tabela 2 os valores de sorção média obtidos após os tratamentos em réplicas com seus respectivos desvios padrões.

Tabela 2. Sorção da fibra em óleo diesel.

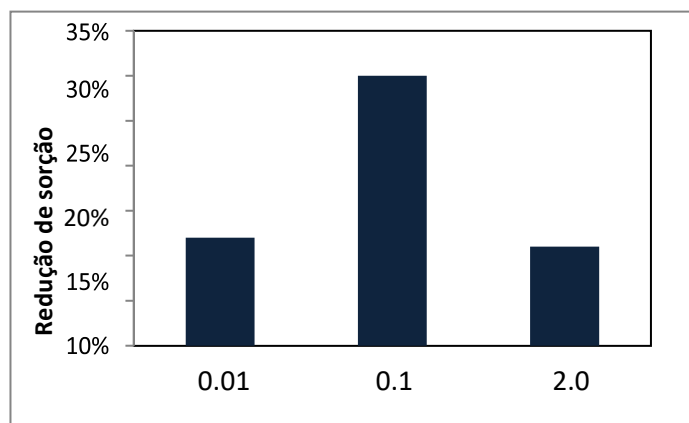
Concentração Ácida	Média de sorção	Desvio padrão
0.01 Mol/L	51 g/g	2,74
0.1 Mol/L	40,5 g/g	2,02
1.0 Mol/L	58,5 g/g	2,89
2.0 Mol/L	51,75 g/g	2,51

Fonte: Autor (2019).

Como comparação, foi utilizada a sorção da fibra in natura por teste *dripping time*, a qual alcançou uma média de aproximadamente 58 g/g em óleo diesel. Como pode ser visto na Tabela 2, observou-se que o tratamento ocasionou redução na capacidade sorptiva da paina, exceto para as amostras tratadas a 1.0 mol/L, estas não tiveram sua capacidade reduzida, no entanto o aumento na sorção foi de apenas 0,9 %.

As fibras tratadas em meio ácido nas concentrações de 0.01; 0.1e 2.0 mol/l, tiveram um sua capacidade sorptiva reduzida a aproximadamente 12%; 30% e 11% respectivamente conforme mostra a Figura 3 a seguir:

Figura 3. Redução da capacidade sorptiva da fibra tratada.

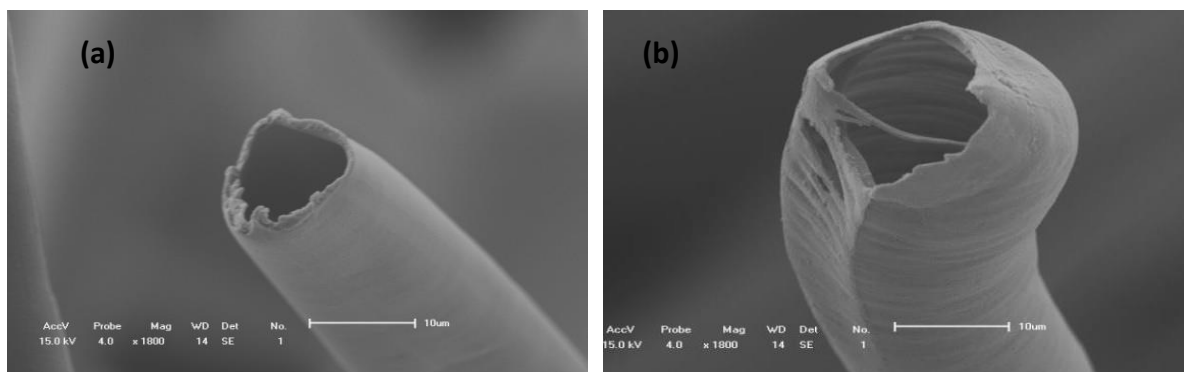


Fonte: Autor (2019)

Conforme afirma Wang, J., Zheng e Wang, A. (2012), o tratamento realizado com o ácido Clorídrico proporciona a fibra uma superfície rugosa, indicando que houve possível remoção parcial da cera vegetal o que facilita a aderência do óleo na estrutura. No entanto, como foi observado, os tratamentos mostraram-se maléficos para sorção da paina e, de acordo com Abdullah, Rahmah e Man (2010), a cera presente na superfície da fibra pode não ser um fator primário que afeta a sorção de óleo na fibra, alguns outros fatores como o lúmen, torções, rugosidade e porosidade são características que também podem afetar a sorptividade e a retenção de óleo na fibra.

Segundo Abdullah, Rahmah e Man (2010), os espaços vazios dentro da estrutura tubular afetam a capacidade de sorção da fibra através do aumento da sua porosidade, de modo que, em concordância com Dong, Wang e Xu (2014), se for gerado um aumento de porosidade no lúmen haverá o aumento da capacidade sorptiva.

Figura 4. Análise em MEV. (a) Fibra tratada a 0.1 mol/L. (b) Fibra tratada a 2.0 mol/L.



Fonte: Autor (2019).

A partir das análises em MEV da Figura 4, pôde ser observado o efeito causado na estrutura tubular da fibra pelo tratamento ácido em baixa e alta concentração. Na Figura 4(a) é possível notar a presença de uma superfície com rugosidade moderada, mantendo a integridade da estrutura da fibra, enquanto na Figura 4(b) observou-se que o aumento na concentração ácida gerou degeneração da superfície parafínica da fibra. Conforme Liu e Wang (2011), os tratamentos realizados nas fibras, proporcionam maior força de ruptura aos fios quando utilizados em concentrações adequadas, no entanto, a concentrações altas há degradação da celulose e danificação na resistência da fibra de modo a afetar negativamente a sua capacidade de sorção.

Conclusões

Nesse trabalho foram analisadas a capacidade de sorção da fibra de paina tratada em diferentes concentrações de ácido clorídrico, através do teste *dripping time*. Os resultados obtidos mostraram que os

tratamentos químicos realizados na superfície da fibra não favoreceram ao seu melhoramento sorptivo, pois os tratamentos ocasionaram reduções na capacidade de sorção da fibra em relação aquelas que não foram tratadas. Por isso, o uso HCl para ativação ácida na superfície da fibra de paina não é indicado quando se busca aumentar a sorção da fibra em óleo através deste, sendo preferível assim a utilização da paina *in natura*.

Agradecimentos

Os autores agradecem à UFAL pela ajuda financeira.

Referências Bibliográficas

- ABDULLAH, M. A.; RAHMAH, A. U.; MAN, Z. (2010). “Physicochemical and sorption characteristics of Malaysian Ceiba Pentandra (L.) Gaertn. as natural oil sorbent”. Journal of Hazardous Materials. Vol 177, p. 683-691.
- ANNUNCIADO, T. R; AMICO, S. C; SYDENSTRICKER, T. H. D. Utilização da fibra de paina (*chorisia speciosa*) como sorvente de óleo cru. Parte II: Caracterização da fibra X capacidade de sorção. Instituto de Petróleo e Gás –IBP, 2005.
- AL-MAJED, A. A.; ADEBAYO, A. R.; HOSSAIN, M. E. (2012). “A sustainable approach to controlling oil spills”. Journal of Environmental Management. Vol 113, p. 213-227.
- DONG, T; WANG, F; XU, G. Theoretical and experimental study on the oil sorption behavior of kapok assemblies. Industrial crops and products, vol. 61, 325-330, 2014.
- DONG, T.; WANG, F.; GUANGBIAO, X. (2015). “Sorption kinetics and mechanism of various oils into kapok assembly”. Marine Pollution Bulletin. Vol 91, p. 230-237.
- 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.
- LIU, J; WANG, F. Influence of mercerization on micro-structure and properties of kapok blended yarns with different blending ratios. Journal of engineered fiber and fabrics, v. 6, 2011.
- MOTTA, A. R. P; BORGES, C. P; KIPERSTOK, A. ESQUERRE, K. P. Utilização de coalescedor com leito de resinas de trocas catiônicas para pré-tratamento de óleo emulsionado em efluentes líquidos. EngSanit Ambient, v. 20, 235-242, 2015.
- RIJAVEC, T. (2008). “Kapok in technical textiles. Tekstilec”. Vol 51, p. 319-331.
- ROTAR, O. V; ISKRIZHITSKAYA, D. V; ISKRIZHITSKY, A. A; ORESHINA, A. A. Cleanup of water surface from oil spills using natural sorbent materials. Procedia Chemistry, vol. 10, 145- 150, 2014.
- SOOD, M; DWIVEDI, G. Effect of fiber treatment on flexural properties of natural fiber reinforced composites: A review. Egyptian journal of petroleum, vol. 27, 775-783, 2018.

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS

WAHI, R; CHUAH, L. A; CHOONG, T. S. Y; NGAINI, Z; NOUROUZI, M. M. Oil removal from aqueous state by natural fibrous sorbent: Na overview. Separation and purification technology, vol. 113, 51-63, 2013.

WANG, J; ZHENG, Y; WANG, A. Effect of kapok fiber treated with various solvents on oil absorbency. Industrial crops and products, vol. 40, 178-184, 2012.

ZHENG, Y.; WANG, J.; ZHU, Y.; WANG, A. (2015). "Research and application of kapok fiber as an absorbing material: A mini review". Journal of Environmental Sciences. Vol 27, p. 21-32.