

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

ESTUDO CINÉTICO DA SORÇÃO DE ÓLEO DIESEL, ÁGUA DESTILADA E ÁGUA ALTAMENTE SALINA EM LUFFA CYLINDRICA

AUTORES:

Luciana Lima Melo, Álvaro Silva Lima, Rosangela Regia Lima Vidal

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal da Bahia

ESTUDO CINÉTICO DA SORÇÃO DE ÓLEO DIESEL, ÁGUA DESTILADA E ÁGUA ALTAMENTE SALINA EM LUFFA CYLINDRICA

Resumo

A indústria petrolífera é a principal responsável pela poluição do meio ambiente. A alta demanda e importância do uso do petróleo e seus derivados em vários setores da economia desencadearam enormes impactos sobre o meio ambiente e a saúde humana. O derramamento de óleo é uma ameaça constante para ambientes marinhos e de água doce. Nesse cenário, pesquisas sobre a aplicação de materiais biodegradáveis, de baixo custo e capazes de absorver óleos em sua estrutura tem se destacado. A fibra da *Luffa cylindrica*, conhecida como bucha vegetal, é uma fibra lignocelulósica que pode ser utilizada como biossorvente na remoção do óleo diesel. O objetivo desse trabalho foi avaliar a capacidade de sorção da fibra da *L. cylindrica* na presença de óleo diesel (S10), da água destilada e da água salina (concentração de 55 g/L, contendo sais de cloreto de sódio (NaCl) e cloreto de cálcio (CaCl₂) na proporção de 10:1) a partir de estudos de cinética de sorção, em sistemas em batelada. O estudo da cinética de sorção da *L. cylindrica* foi avaliado variando o tempo de contato entre a fibra e a fase líquida (5 min a 3 h), mantendo-se constante a quantidade de fibra (0,025 g), o volume da fase líquida (30 mL), a rotação (140 rpm) e a temperatura da incubadora (35 °C). Os resultados foram obtidos por gravimetria e nas condições avaliadas mostraram que a fibra da *L. cylindrica* interage preferencialmente com água (salina ou destilada) do que com o óleo diesel, sugerindo caráter hidrofílico dessa fibra. Esse resultado corrobora com a composição química da fibra obtida pelo método van Soest (em torno de 58% de celulose, 21% de hemicelulose, ambos de caráter hidrofílico, e 13% de lignina de caráter hidrofóbico). Também foram aplicados aos dados experimentais os modelos cinéticos de primeira e segunda ordem. O modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de pseudo-segunda ordem, com valores de capacidade máxima de sorção experimental e calculado variando entre 1 e 5% e com $0,9997 \leq R^2 \leq 0,9998$, sugerindo fortes interações entre fibra-fase líquida, para os três sistemas avaliados. De acordo com os resultados obtidos, a fibra da *L. cylindrica* para ser utilizada como biossorvente de óleo, nas condições avaliadas, deve ser modificada hidrofobicamente.

Palavras-chave: *Luffa cylindrica*, óleo diesel, água destilada, água salina, sorção

Abstract

The oil industry is the leading cause of environmental pollution. The high demand and importance of oil and its derivatives in various sectors of the economy have triggered huge impacts on the environment and human health. Oil spills are a constant threat to marine and freshwater environments. This scenario highlights research into applying biodegradable, low-cost materials capable of absorbing oil in their structure. *Luffa cylindrical* fiber, known as vegetable loofah, is a lignocellulosic fiber that can be used as a biosorbent to remove diesel oil. This work aimed to evaluate the sorption capacity of *L. cylindrical* fiber in the presence of diesel oil (S10), distilled water, and saline water (concentration of 55 g/L, containing sodium chloride (NaCl) and calcium chloride (CaCl₂) salts in a 10:1 ratio) using sorption kinetics studies in batch systems. The study of *L. cylindrical* sorption kinetics was evaluated by varying the contact time between the fiber and the liquid phase (5 min to 3 h), keeping the amount of fiber (0.025 g), the volume of the liquid phase (30 mL), the rotation (140 rpm) and the temperature of the incubator (35 °C) constant. The results were obtained by gravimetry and, under the conditions evaluated, showed that the *L. cylindrical* fiber interacts preferentially with water (saline or

distilled) than with diesel oil, suggesting the hydrophilic nature of this fiber. This result corroborates the chemical composition of the fiber obtained by the van Soest method (around 58% cellulose, 21% hemicellulose, both hydrophilic and 13% hydrophobic lignin). First and second-order kinetic models were also applied to the experimental data. The model that best fitted the experimental data was the pseudo-second-order model, with maximum experimental and calculated sorption capacity values varying between 1 and 5% and with $0.9997 \leq R^2 \leq 0.9998$, suggesting strong fiber-liquid phase interactions for the three systems evaluated. According to the results obtained, in order to be used as an oil biosorbent under the conditions evaluated, the *L. cylindrical* fiber must be hydrophobically modified.

Keywords: *Luffa cylindrical*, diesel oil, distilled water, saline water, sorption

Introdução

A intensificação da exploração de petróleo acompanhado de frequentes derramamentos de óleo tem modificado muitos ecossistemas. A alta demanda e importância do uso de óleos em vários setores da economia desencadearam enormes impactos sobre o meio ambiente e a saúde humana. Segundo dados da *International Tanker Owners Pollution Federation* (ITOPF, 2023), o volume total de óleo perdido para o meio ambiente em derramamentos de petróleo em 2022 foi de aproximadamente 15.000 toneladas. De acordo com as pesquisas, 48% desses óleos derramados são combustíveis derivados de petróleo. No Canadá, 36% dos acidentes com derramamentos são provenientes de combustíveis, sendo 11% referem-se à gasolina e 25% ao óleo diesel (DONG et al., 2014). No Brasil, dados da ANP mostram que em 2022 houve 62 incidentes em atividades de petróleo *offshore*, com o derramamento de 217 mil litros de óleo no mar. Os incidentes ocorridos nas plataformas de produção e sonda marítima são os responsáveis por mais de 90% dos eventos comunicados à ANP, enquanto os incidentes ocorridos em campos terrestres representam cerca de 3,85%, sondas terrestres 1,45%, e dutos 0,28% (ANP, 2015). O derramamento de óleo é uma ameaça constante para ambientes marinhos e de água doce, e embora o crescimento global no comércio de petróleo possa implicar no aumento dos riscos, a tendência decrescente nos derrames de petróleo continua, mesmo com a ampliação da produção, transporte e derivados de petróleo em todo o mundo. Os efeitos negativos do derramamento de óleo permanecem no meio ambiente por longos períodos e podem afetar diretamente as estações de água potável ao redor da área atingida (AL-MAJED et al., 2012; EL GHERIANY et al., 2020). Os acidentes trazem consequências a longo e curto prazo, afetando a fauna e flora, economia e turismo da região afetada.

Desse modo, é notório a importância das pesquisas, novas tecnologias e processos para encontrar soluções de remediação da área atingida pelo derramamento do óleo. Os métodos mais utilizados pelas empresas envolvem diversas técnicas mecânicas, químicas, físicas e biológicas, como queima *in situ*, *skimmers*, dispersantes e materiais sorventes (ABDELWAHAB et al., 2014). Entretanto, alguns métodos causam danos adicionais, podendo gerar impactos ainda maiores que os do próprio óleo, como, por exemplo, a emissão de gases poluentes liberados pela queima *in situ* e o aumento do risco a vida marinha causado pela toxicidade dos dispersantes químicos (CETESB, 2021). Entre as alternativas de remoção de óleo proveniente de vazamentos, aquela que emprega sorvente natural (biossorventes) como opção, é apontada como sendo eficiente, econômica e ecologicamente correta, dado que os óleos derramados podem ser adsorvidos adequadamente sem poluição secundária (ZHENG et al., 2016). Os sorventes naturais de base agrícola são degradáveis, não tóxicos, baratos e, geralmente, abundantes na natureza (VAISIS, ANUZYTE, 2018). Alguns estudos utilizaram a *L. cylindrica* (bucha vegetal) na remoção de corantes, íons metálicos, metais pesados, hidrocarbonetos e óleos, devido à sua estrutura

altamente porosa e ótima estabilidade mecânica para uso repetidos (ABDELWAHAB, 2014; BASTOS, 2018). Entretanto, as fibras lignocelulósicas possuem na sua estrutura celulose, hemicelulose e lignina (MUJTABA et al., 2023) que podem interagir tanto com a água como com o óleo. O objetivo desse trabalho foi avaliar a capacidade de sorção da fibra da *L. cylindrica* na presença de óleo diesel (S10), da água destilada e da água altamente salina a partir de estudos de cinética de sorção, em sistemas em batelada. E verificar qual modelo cinético melhor descreve o mecanismo de sorção fibra-fase líquida.

Metodologia

Materiais

A fibra vegetal da *Luffa cylindrica* utilizada nesse estudo foi colhida no interior do município de Anagé/BA. Após coletada, a amostra foi lavada com água destilada e seca em estufa a 80°C por 24 h. Com auxílio de um moinho de facas, a fibra foi triturada e, posteriormente, acondicionada em um recipiente de vidro vedado. As amostras de óleo diesel comercial (S10) foi adquirida em posto de gasolina na cidade de Salvador- BA. Os sais utilizados no preparo da água salina foram cloreto de sódio P.A. (NaCl), da Êxodo Científica, e cloreto de cálcio P.A. (CaCl₂.2H₂O), da Synth.

Métodos

Caracterização do óleo diesel.

A massa específica e viscosidade aparente da amostra de óleo diesel foram determinadas em diferentes temperaturas utilizando viscosímetro Stabinger SVM 3000, da Anton Paar, de acordo com a norma-ASTM D7042. O teor de água no óleo diesel foi determinado utilizando Karl Fischer seguindo a norma ASTM D6304. A presença de biodiesel no óleo diesel foi determinada de acordo com a norma EM 14078.

Caracterização da *Luffa cylindrica*

A análise dos componentes da fibra da *L. cylindrica* foi obtida pelo método van Soest. A partir dessa análise foi possível conhecer os constituintes menos solúveis da parede celular e a quantidade de celulose, hemicelulose e lignina presente na fibra.

Cinética de sorção

O estudo da cinética de sorção de óleo diesel (OD), água destilada (AD) e água salina (AS) pela fibra da *L. cylindrica* foi avaliado em sistemas em batelada. Os experimentos foram realizados em triplicata e os resultados obtidos por gravimetria. Os experimentos cinéticos ocorreram variando o tempo de contato entre a fibra e a fase líquida (5 min a 3 h), mantendo-se constante a quantidade de fibra (0,025 g), o volume da fase líquida (30 mL), a rotação (140 rpm) e a temperatura da incubadora (35 °C). Em um tubo Falcon com capacidade de 50 mL foram adicionados cerca de 0,025 g de fibra em 30 mL de OD, AD ou AS. Os tubos foram colocados na posição horizontal, dentro do Shaker da Tecnal (incubadora), modelo TE-420, para promover melhor interação fibra-fase líquida. A água salina com concentração 55 g/L, previamente preparada, contém sais de cloreto de sódio (NaCl) e cloreto de cálcio (CaCl₂) na proporção de 10:1. Após o tempo de contato, as fibras foram filtradas com auxílio de peneira de aço inox com “mesh” de 5 mm por, aproximadamente, 20 minutos. O valor da capacidade de sorção foi determinado a partir do balanço de massa mostrado na Equação 1, em que qt (em g da fase líquida/g

de fibra) é capacidade de sorção do contaminante pela fibra no tempo t , m_f (em g) é a massa final da fibra após sorção da fase líquida e m_i (em g) é a massa inicial da fibra, lavada e seca, antes da sorção.

$$qt = \frac{(m_f - m_i)}{m_i} (1)$$

Os modelos de pseudo primeira-ordem e pseudo segunda-ordem foram empregados com o intuito de verificar qual modelo cinético descreve o mecanismo de sorção fibra-fase líquida (OD ou AD ou AS). Os parâmetros cinéticos: capacidade de sorção máxima calculada ($q_{max,calc}$), k_1 (constante cinética de primeira ordem) e k_2 (constante cinética de segunda ordem) foram obtidos a partir das equações linearizadas dos modelos de pseudo primeira e segunda ordens, Equações 2 e 3, respectivamente.

$$\text{Log}(q_{max,calc} - q_{max}) = \text{Log}(q_{max,calc}) - \frac{K_1}{2,203} (2)$$

$$\frac{1}{q_{max}} = \frac{1}{K_2 q_{max,calc}^2} + \frac{t}{q_{max,calc}} (3)$$

Em que $q_{max,calc}$ e q_{max} (g/g) são as capacidades de sorção máximas, calculada e experimental, do OD ou AD ou AS pela fibra no tempo t (5min-3h), respectivamente. E k_1 (h^{-1}) e k_2 ($g \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$) são as constantes cinéticas para o modelo cinético de pseudo primeira-ordem e pseudo segunda-ordem, respectivamente.

Resultados e Discussão

Os valores de massa específica e de viscosidade aparente do óleo diesel são apresentados na Tabela 1. Esses valores sofrem influência da temperatura. Isso ocorre porque à medida que a essa grandeza física aumenta, a massa específica e a viscosidade aparente diminuem, devido ao aumento da energia cinética das moléculas do óleo, reduzindo a resistência ao fluxo. O óleo diesel utilizado nesse estudo possui teor de água de 117 mg/Kg e teor de biodiesel foi de 11,7% v/v.

Tabela 1: Massa específica e viscosidade aparente do óleo diesel em diferentes temperaturas.

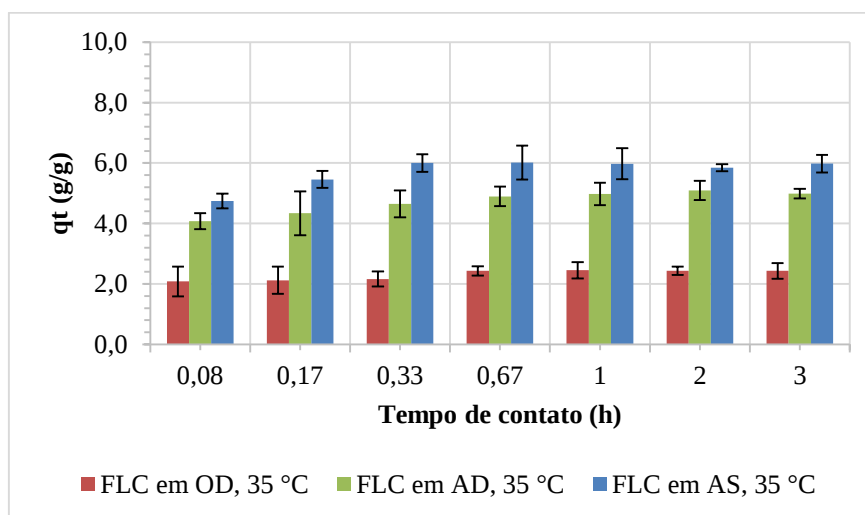
Temperatura (°C)	Massa específica (g/cm ³)	Viscosidade aparente (mPa.s)
25	0,8322	3,2508
35	0,8251	2,5857
45	0,8179	2,1092

A bucha vegetal é uma fibra lignocelulósica, e a depender da maturação e do tipo de solo, pode apresentar variação nos teores dos constituintes químicos. Fatores como a espécie, variedade, tipo de solo, condições climáticas diferenciam umas fibras das outras, porém independentemente da região de origem, a celulose é sempre o componente majoritário (SIQUEIRA, 2010). A fibra da *L. cylindrica* possui na sua composição 58% de celulose, 21% de hemicelulose e 12,6% de lignina, com 92% de FDN (fibra insolúvel em detergente neutro) e 71% de FDA (fibra insolúvel em detergente ácido).

O comportamento cinético da fibra da *L. cylindrica* (FLC) em óleo diesel (OD), água destilada (AD) e água salina (AS) é mostrado na Figura 1. A capacidade de sorção (qt) das fases líquidas aumentam com o aumento do tempo de contato, até equilíbrio cinético ser atingido. É possível observar

que o equilíbrio ocorreu em torno de 0,67 h (40 min), para os três sistemas avaliados. E que a FLC interage preferencialmente com a AS ($q_t \text{ max} = 6,02 \pm 0,53$) e AD ($q_t \text{ máx} = 5,10 \pm 0,32$) do que com o OD ($q_t = 2,45 \pm 0,27$), sugerindo caráter hidrofílico dessa fibra. Entretanto, a FLC interage tanto com água (salina ou destilada) como o óleo. Esse resultado corrobora com a composição química da fibra obtida pelo método van Soest (em torno de 58% de celulose, 21% de hemicelulose, ambos de caráter hidrofílico, e 13% de lignina de caráter hidrofóbico).

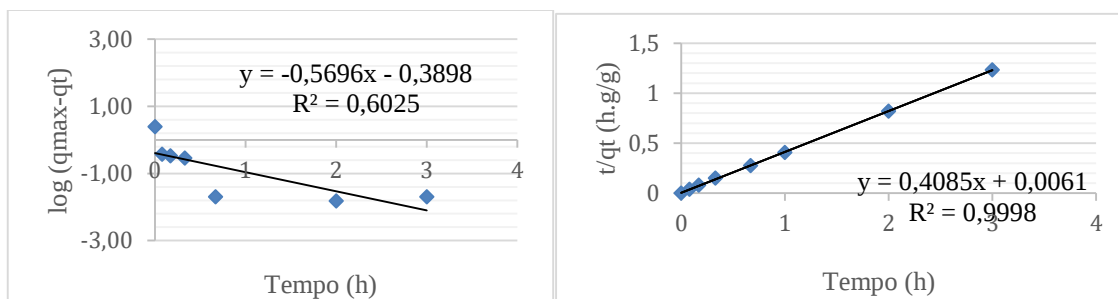
Figura 1: Cinética de sorção da fibra da *L. cylindrica* (FLC) na presença de óleo diesel, água salina ou água destilada, a 35°C.



A Figura 2 apresenta os modelos cinéticos para o de pseudo primeira-ordem (PPO) (a) e pseudo segunda-ordem (PSO) (b) aplicados aos dados experimentais da cinética de sorção das fases líquidas (OD, AD e AS), respectivamente, pela FLC.

A Tabela 2 mostra os valores dos parâmetros cinéticos para cada modelo cinético (PPO e PSO). É possível observar que o modelo de PSO foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, com valores de $q \text{ máx, cal}$ bem próximos dos valores de $q_{\text{máx, exp}}$, em cada fase líquida avaliada, e com coeficiente de correlação R^2 entre 0,9997 e 0,9998, ou seja, mais próximo de 1. Esse modelo sugere fortes interações entre fibra-fase líquida.

Figura 2- (a) Modelo cinético Pseudo primeira-ordem e (b) Pseudo segunda-ordem para a FLC em OD, AD e AS, respectivamente.



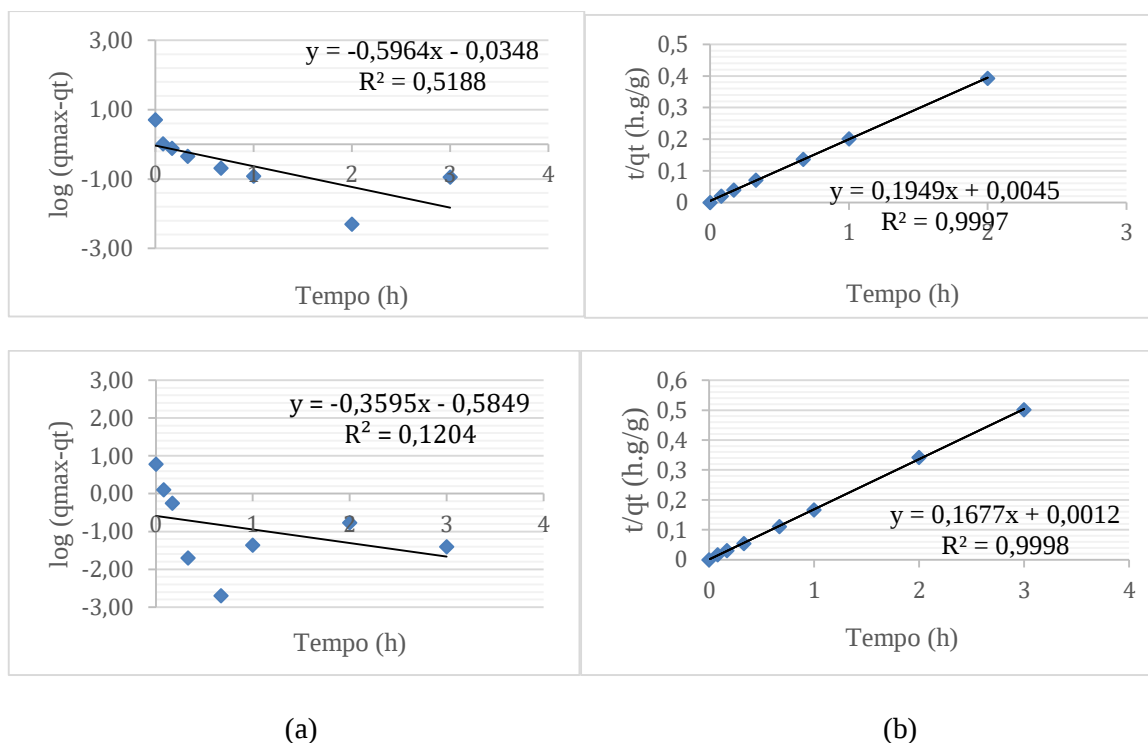


Tabela 2: Dados cinéticos obtidos a partir dos modelos cinéticos de PPO e PPS para a FLC em OD, AD e AS, respectivamente.

Amostra	Vol (mL)	PPO			PSO		
		q_{max} (g/g)	k_1 (h)	R^2	$q_{max,calc}$ (g/g)	k_2 (g/g.h)	R^2
FLC-OD	30	0,41	1,31	0,6025	2,45	27,36	0,9998
FLC-AD	30	0,92	1,37	0,5188	5,13	8,44	0,9997
FLC-AS	30	0,26	0,83	0,1204	5,96	23,44	0,9998

Conclusões

Neste estudo, foi avaliada a capacidade de sorção da fibra da *L. cylindrica* na presença de óleo diesel (S10), da água destilada e da água altamente salina a partir dos estudos de cinética de sorção, em sistemas em batelada. Os resultados mostraram que a capacidade de sorção (q_t) foi maior em meio aquoso do que na presença de óleo diesel, provavelmente, devido à presença de maiores constituintes hidrofílicos na fibra da *L. cylindrica*. Não houve grande diferença na capacidade de sorção da fibra na presença e na ausência de sais. O modelo cinético que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o pseudo segunda-ordem, sugerindo fortes interações entre fibra-fase líquida, para os três sistemas avaliados. Os resultados desse estudo mostram que a fibra da *L. cylindrica* para ser utilizada como bio-sorvente de óleo, nas condições avaliadas, deve ser modificada hidrofobicamente.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro do Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (PRH/ANP – PRH36/UFBA), suportado com recursos provenientes do investimento de empresas petrolíferas qualificadas na Cláusula de PD&I da Resolução ANP no 50/2015.

Referências Bibliográficas

ABDELWAHAB, O. Assessment of raw luffa as a natural hollow oleophilic fibrous sorbent for oil spill cleanup. *Alexandria Engineering Journal*, v. 53, n. 1, p. 213–218, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2013.11.001>

AL-MAJED, A. A.; ADEBAYO, A. R.; HOSSAIN, M. E. A sustainable approach to controlling oil spills. *Journal of environmental management*, v. 113, p. 213–227, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.07.034>

ANP. Relatório anual de segurança operacional das atividades de exploração e produção de petróleo e gás natural. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/exploracao-e-producao-de-oleo-e-gas/seguranca-operacional/arq/raso/2014-relatorio-anual-seguranca-operacional.pdf>>. Acesso em: 02 nov. 2023.

ANUZYTE, E.; VAISIS, V. Natural oil sorbents modification methods for hydrophobicity improvement. *Energy procedia*, v. 147, p. 295–300, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2018.07.095>

BASTOS, P.C. Caracterização do biossorbente *Luffa Cylindrica* in natura e funcionalizado e seu uso na remoção de eteraminas de soluções aquosas. Disponível em: <https://bdtd.ibict.br/vufind/Record/UFMG_36f84f13365187503845894ce5018571>. Acesso em: 25 ago. 2023.

CETESB. Limpeza de ambientes costeiros. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/emergencias-quimicas/tipos-de-acidentes/vazamentos-de-oleo/acoes-de-resposta/limpeza-de-ambientes-costeiros/>>. Acesso em: 21 ago. 2023.

DONG, T.; WANG, F.; XU, G. Theoretical and experimental study on the oil sorption behavior of kapok assemblies. *Industrial crops and products*, v. 61, p. 325–330, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.07.020>

EL GHERIANY, I. A. et al. Oil spill sorption capacity of raw and thermally modified orange peel waste. *Alexandria Engineering Journal*, v. 59, n. 2, p. 925–932, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2020.03.024>

ITOPF. Tanker spill statistics 2022. Disponível em: <<https://www.itopf.org/news-events/news/tanker-spill-statistics-2022>>. Acesso em: 18 ago. 2023.

MUJTABA, M., FRACETO, L., FAZELI, M., MUKHERJEE, S., SAVASSA, S. M., DE MEDEIROS, G. A., ... & VILAPLANA, F. Lignocellulosic biomass from agricultural waste to the circular economy: A review with focus on biofuels, biocomposites and bioplastics. *Journal of Cleaner Production*, 136815 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.136815>

SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. *Luffa cylindrica* as a lignocellulosic source of fiber, microfibrillated cellulose, and cellulose nanocrystals. *Bioresources*, v. 5, n. 2, p. 727–740, 2010. doi:10.15376/biores.5.2.727-740

ZHENG, Y. et al. Potential of *Calotropis gigantea* fiber as an absorbent for removal of oil from water. *Industrial crops and products*, v. 83, p. 387–390, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.01.009>