

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



TÍTULO DO TRABALHO:

Avaliação da sorção de óleo por fibras de sisal tratadas quimicamente

AUTORES:

Paulo de Oliveira Segundo,
Ana Lúcia de Medeiros Lula da Mata,
Eduardo Lins de Barros Neto

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 5º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 15 a 22 de outubro de 2009, em Fortaleza-CE. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 5ºPDPETRO.

Avaliação da sorção de óleo por fibras de sisal tratadas quimicamente

Abstract

Separating the oil of the water is a constant need. Sisal fibers were used as sorbent material of oleum. The used oil was a motor oil SAE 30, whose the superficial tension is 31,82N /m and the density is 0,97 g/L. The sisal fibers were separate in 7 groups: fibers *in natura*, mercerized fibers, acetylated fibers, fibers attached with diethanolamine, fibers attached with triethanolamine, acetylated fibers attached with diethanolamine, acetylated fibers attached with triethanolamine. The fibers were immersed in the oil for 2 days. In that way, the maximum time sorption was already reached. The groups respectively reached, on average, the following percentage of grams of oil sipped by grams of fiber: 3,2g /g; 3,0g /g; 4,3g /g; 4,5g /g; 3,9g /g; 3,0g /g; 3,2g /g.

Keywords: Sisal, fibers, petroleum, sorption

1. Introdução

Segundo dados da ANP, a produção de petróleo em 2008 foi de 105.452.170m³. E a cada ano tende aumentar. Junto a produção, o transporte de combustíveis, a instalação de redes elétricas é necessária[1]. Assim, diante dessas mudanças, o impacto ambiental tornou-se mais freqüente.

Tendo em vista a constante presença de derramamentos na água, oriundos da indústria de petróleo, e a necessidade de reaproveitar esse óleo, a preocupação ambiental cresceu largamente. Vários métodos são atualmente aplicados para a purificação da água: separação gravimétrica, filtração, tratamento térmico, eletroforese, adsorção oleofílica[1].

O uso de fibras vegetais para esse fim é largamente estudado, devido ao seu baixo custo e boa biodegradabilidade.[2]. A forma que essa fibra é diversa, podendo ser usada tanto para processos de sorção com o uso de mantas e barreiras[3] ou processos de filtração[2].

A fibra de sisal possui posição de destaque. Além de ser responsável 80 milhões de dólares em divisas internas por ano e gerar mais de meio milhão de empregos por meio de sua cadeia produtiva[4], a fibra de sisal possui boas propriedades mecânicas e excelente reatividade química[5].

O sisal é uma fibra composta por: celulose, hemicelulose, lignina, extrativos, cera e umidade[3]. A lignina é um polímero amorfo de estrutura variável de acordo com a espécie da fibra. A hemicelulose é um polímero de cadeias mais curtas, porém capazes de se associar lateralmente, e de monômeros irregulares e reativos. A celulose (mais de 60% da fibra) é o polímero de suporte, responsável por muitas das propriedades de sorção[6]. Os grupos hidroxila, por exemplo, são responsáveis pela afinidade com a água[3]. Os sítios amorfos, também, são responsáveis pela maior teor de sorção da fibra.

A disposição desses componentes na fibra é determinante no processo de sorção. Sendo assim, espera-se modificar a fibra para que ela sorva porções máximas de óleo, e mínimas de água. A adição em meio alcalino (mercerização) diminui a porosidade da fibra e elimina impurezas, extrativos, ceras e boa parte da lignina[7].

A acetilação é o processo de esterificação da fibra..[8] Os grupos hidroxila reagem o grupo acetil, de tal modo que a cadeia inorgânica da fibra aumenta, aumentando o caráter hidrofóbico. A vantagem desse procedimento é o baixo custo de ácido acético, em relação a outros tratamentos.

As fibras vegetais apresentam diferentes teores de sorção máxima em gramas de óleo por grama de fibra: rejeitos folhosos (2,95g/g), bucha vegetal (5,07g/g), fibra de coco (5,76g/g), serragem (6,52g/g), sisal (6,57g/g), paina (87,97g/g)[3]. Outro grupo de sorção de fi foi medido: capoc (61,277g/g), algodão (25,657g/g), curauá (3,119g/g) e sisal (3,783g/g).

2. Metodologia

Nesse trabalho, procurou-se fazer um estudo comparativo entre a sorção de óleo por diferentes grupos de fibras de sisal. Essas fibras foram cedidas pela indústria local de João Câmara. O óleo utilizado é o óleo de motor avermelhado SAE 30, encontrado em postos da Petrobrás.

2.1 Caracterização do óleo

Três propriedades do óleo de motor foram determinadas. Entre elas: a densidade, através do picnômetro; a viscosidade, através do reômetro; e a tensão superficial, através do tensiômetro K100.

2.2 Preparação das fibras

As fibras foram separadas em sete grupos. O primeiro grupo (InN) corresponde às fibras *in natura*, que não foram submetidas a tratamentos químicos. O segundo grupo (Merc) corresponde às fibras mercerizadas, resultantes da adição de fibras *in natura* em hidróxido de sódio a 0,5N na proporção 20g de fibra/0,5L da mistura. O terceiro grupo (Acet) corresponde às fibras acetiladas, resultantes da adição de fibras *in natura* em solução aquosa de ácido acético 4:1 (com 0,5mL de ácido sulfúrico puro) à quente (80°C) na proporção 20g de fibra/0,5L da mistura. Os dois últimos grupos foram devidamente aquecidos por 5h à 100°C para desidratar.

O quarto grupo (Di) e o quinto grupo (Tri) corresponde às fibras *in natura* adicionadas em solução aquosa 0,5 mol/L a quente (80°C) de dietanolamina e trietanolamina (com 4 gotas da solução 0,5N de NaOH) respectivamente a quente. Ambas na proporção 10g de fibra/250mL de solução. Esses grupos foram devidamente aquecidos por 5h à 100°C para desidratar. O sexto (Acet + Di) e o sétimo (Acet + Tri) grupo seguem o mesmo roteiro anterior, exceto pelo fato de que as fibras utilizadas são as acetiladas.

2.3 Caracterização das fibras

Amostras de cada grupo foram recolhidas. Foi verificada a massa específica das fibras através de um picnômetro, devidamente preenchido com água.

2.4 Testes de sorção de óleo pelas fibras

De cada grupo, foram separadas 3 amostras de 2g cada. As fibras tinham me torno de 10cm de comprimento. Elas foram adicionadas em um béquer e cobertas com o óleo até completar 150mL. Depois de 48h, as fibras foram recolhidas. Foram penduradas por 1 min para que o óleo não aderido escorra. Finalmente, elas foram pesadas.



Figura 1 – Fibras submersas em óleo

3. Resultados e Discussão

3.1 Caracterização do óleo

As propriedades do óleo estão expostas na tabela abaixo:

Tabela 1 – Propriedades do Óleo

<u>Propriedades</u>	<u>Valores</u>
Densidade	0,97 g/L
Viscosidade	235,7567 cP
Tensão Superficial	31,82N/m

O gráfico abaixo mostra a relação entre a taxa de cisalhamento e a tensão de cisalhamento, de acordo com os valores do reômetro:

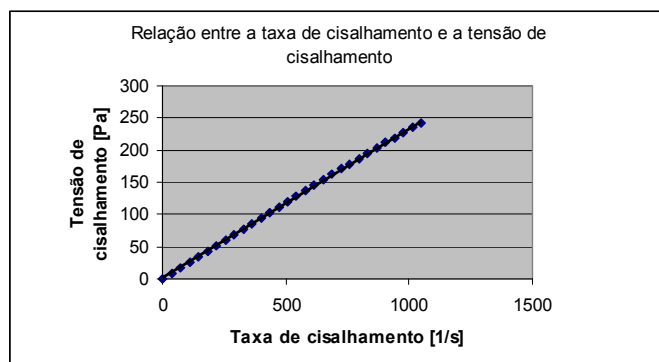


Gráfico 1 – Reometria do óleo

Assim, devido à relação das grandezas acima ser linear, o fluido é newtoniano, logo com viscosidade constante. A temperatura do sistema é 25°C.

3.1 Caracterização das fibras

As fibras mercerizadas tornaram-se levemente alaranjadas, em relação às fibras *in natura*. Enquanto as fibras acetiladas tornaram-se mais brancas. As que entraram em aderência com o grupo metilamina ganharam uma coloração marrom e odor característico, principalmente a que entrou em

contato com a metilamina. As fibras previamente acetiladas, quando seguidas do tratamento com metilamina, também mudaram de cor, só que mais suavemente.



Figura 2 – Fibra aderida com a dietanolamina (esq.) e com trietanolamina (dir.)

As massas específicas obtidas estão expostas na tabela abaixo:

Tabela 2 – Massa específica das fibras utilizadas

<u>Fibras</u>	<u>Massa específica</u>
InN	1,68g/mL
Merc	1,48g/mL
Acet	1,11g/mL
Di	1,25g/mL
Tri	1,80g/mL
Acet + Di	1,46g/mL
Acet + Tri	1,56g/mL

A massa específica do sisal utilizado é relativamente mais alto que os valores encontrados na literatura: 1,26g/mL[10], 1,45g/mL[5] e 1,03g/mL[5]. A degradação da lignina e ceras com a mercerização possivelmente foi responsável pela diminuição da massa específica. O ácido não degrada de forma intensa com a fibra, conforme foi verificado experimentalmente o fato da solução ácida mudar levemente a cor, ao passo que a solução alcalina muda fortemente a cor. Embora isso ocorra, o acoplamento do grupo acetil possivelmente reduz a densidade.

Conforme esperado, as fibras com adesão da trimetilamina obtiveram maior massa específica que com a adesão da dimetilamina, pois a massa molar do grupo exerce influência.

3.3 Testes de sorção de óleo pelas fibras

As massas iniciais (2g) das amostras, após a sorção ficaram com as seguintes massas finais:

Tabela 3 – Sorção após 2 dias em submersão nas fibras

InN	Merc	Acet	Di	Tri	Acet + Di	Acet + Tri
-----	------	------	----	-----	-----------	------------

8,5g	7,8g	11,2g	10,3g	9,9g	7,4g	9,6g
7,9g	7,9g	9,8g	12,2g	9,5g	8,3g	7,6g
8,5g	8,3g	10,6g	11,1g	10,0g	8,3g	7,8g

Tabela 4 – Sorção média em g de óleo/g fibra

InN	Merc	Acet	Dim	Tri	Acet + Di	Acet + Tri
3,2g /g	3,0g /g	4,3g /g	4,5g /g	3,9g /g	3,0g /g	3,2g /g

As fibras *in natura* de fato sorvem na faixa prevista pela literatura, mesmo, nesse caso, quando o óleo utilizado não é o petróleo, e sim o óleo de motor. As fibras, quando mercerizadas, sorvem ligeiramente menos. Isso possivelmente ocorre devido a remoção de ceras da superfície, visto que por serem composta de produtos orgânicos facilita a adesão do óleo na superfície, e consequentemente maior sorção. Outro fator que poderia contribuir para menor sorção é redução da porosidade, quando a fibra é mercerizada[7]. Nesse caso, o óleo seria sorvido em poucos sítios ativos.

As fibras acetiladas apresentaram melhor performance que as fibras *in natura*, uma vez que os sítios polares (hidroxilas) tenderiam a diminuir com a acetilação. Nesse caso, os grupos acetil acoplariam na cauda celulósica. Esses grupos tendem a diminuir o momento polar da fibra, o que resulta em maior afinidade por óleo.

As fibras aderidas ao grupo amina, de fato, sorvem melhor que a fibra *in natura*, principalmente com a dietanolamina. A coloração mais forte da fibra associada a essa amina é um indício que a eficiência de adesão da trietanolamina é mais fraca. Uma causa para isso pode ser o impedimento estérico que os três átomos de nitrogênio exerce.

A fibra aderida a dietanolamina ofereceu o melhor resultado de sorção, embora o grupo amina seja polar, só que mais fracamente que o grupo hidroxila. O aumento da porosidade ou a facilitação do processo de sorção por capilaridade são hipóteses aplicáveis nesse sentido.

Os tratamentos duplos não trazem benefício à fibra *in natura*. Uma hipótese para isso é o preenchimento dos poros disponíveis para a sorção, por excesso de radicais orgânicos.

4. Conclusões

Os tratamentos químicos utilizados, embora não potencializem em grande escala as propriedades de sorção, são úteis para conhecer a química da fibra e como ela pode ser projetada no futuro. O raciocínio desses tratamentos pode ser aplicado a outras fibras, visto que os componentes (celulose, lignina, hemicelulose...) são similares nos tecidos vegetais.

As fibras mercerizadas dificultam ligeiramente a sorção de óleo. As fibras acetiladas ou associadas com dietanolamina favorecem de forma razoável a sorção. A acetilação, seguida da substituição pela amina, não favorece a sorção de óleo.

5. Agradecimentos

Agradecemos ao NUPEG pelas eventuais ajudas no decorrer do trabalho, do Laboratório de Tensoativos, à ANP pelo financiamento do projeto, a Edmilson da indústria de João Câmara pela concessão das fibras e a todos que contribuíram direta ou indiretamente nesse projeto. Obrigado!

6. Referências Bibliográficas

¹REIS, J.C.; *Environmental Control in Petroleum Engineering*; Gulf Publishing Company: Texas, 1996.

²HUANG, Xiaofeng., LIM, Teik-Thye. *Performance and mechanism of a hydrophobic-oleophilic kapok filter for oil/water separation*. School of Civil and Environmental Engineering, Nanyang Technological University, Singapore, 2005.

³ANNUNCIADO, Teoli Rodrigues. *Estudo da Chorisia Speciosa e outras fibras vegetais como sorventes para o setor de petróleo*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

⁴SUINAGA, Fábio Akiyoshi., SILVA, Odilon Reny Ribeiro Ferreira da., COUTINHO, Wirton Macedo. *Cultivo de Sisal na Região Semi-Árida do Nordeste Brasileiro*. Campina Grande, PB, 2006.

⁵LI, Yan., MAI, Yiu-Wing., YE, Lin. *Sisal fibre and its composites: a review of recent developments*. Centre for Advanced Materials Technology (CAMT), Department of Mechanical & Mechatronic Engineering J07, The University of Sydney, Sydney, Australia, 2000.

⁶KLOCK, Umberto., MUÑIZ, Graciela Inez Bolzon., HERMANDEZ, José Anzaldo. ANDRADE, Alan Sulato. *Química da Madeira*. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

⁷BISANDA, E. T. N. *The Effect of Alkali Treatment on the Adhesion Characteristics of Sisal Fibres*. University of Dar es Salaam, Tanzania, 2000.

⁸MARTINS, Maria Alice. *Fibra de Sisal: Mercerização, Acetilação e Aplicação em Compósitos de Pneu Triturado*. Unicamp, Campinas, 2001.

⁹FERREIRA, Tatiana Ribeiro., MARINHO, G.S. *Estudo da Sorção de Petróleo por Fibras Vegetais*. Mens Agitat, 2008.

¹⁰MOCHNACZ, Sandro. *Preparação e caracterização de fibras de sisal (Agave sisalana) para utilização em compósitos poliméricos*. Dissertação de mestrado, UFPR, Curitiba, 2003