

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



9º CONGRESSO
Brasileiro de **P&D** em
PETRÓLEO E GÁS

Maceió, AL
de 09 a 11 de novembro
2017

Realização:



ABPG
ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE P&D EM
PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

ESTUDO CINÉTICO DA ADSORÇÃO DE ÓLEO UTILIZANDO FIBRA DE CANA-BRAVA

AUTORES:

Caroline Guimarães de Queiroz¹, Pedro Menezes Franca², Ana Cristina Morais da Silva¹, Silvana Mattedi¹

INSTITUIÇÃO:

¹ Programa de Pós-Graduação de Engenharia Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, BA, Brasil

² Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Baiano, Catu, BA, Brasil

ESTUDO CINÉTICO DA ADSORÇÃO DE ÓLEO UTILIZANDO FIBRA DE CANA-BRAVA

Abstract

Plant fibers are renewable source adsorbents that can be used to treat combustible contaminated environments. These materials are diverse, such as low cost, non-toxic, in addition to being biodegradable. This work was carried out in the kinetic study of wild cane (*Gynerium Sagittatum*) fibers in oil adsorption.

Mercerizing treatment products in fiber compared to an *in natura* fiber. The influence on the chemical modification of the fiber was observed by FTIR analysis and the aspects of surface morphology through SEM. With a chemical modification, the FTIR results show that as pertaining to hemicellulose and cellulose. These reductions were confirmed by characterizing the SEM, which showed a modification in the fiber morphology. Through TGA analysis Fiber degradation temperature bands were observed with removal of hemicellulose, cellulose and lignin components.

The kinetic study defines the time required for the saturation of the work, allowing the realization of experimental data models. For analysis, 4.5g of oil, 95g of distilled water and 0.5g of *in natura* and mercerized fiber were used. A mixture of condiments in a thermostatic climate at constant temperature of 28°C, under shaking of 180 rpm. As samples were collected at pre-defined times (1, 5, 10, 20, 30, 60, 90, 120 min) and weighed in an analytical balance. The sorption capacity was determined by the ratio of the amount of oil adsorbed as a function of the initial mass of the fiber. The experimental results were discussed correlating with the kinetic models of pseudo-first order and pseudo-second order.

Key words: adsorption, wild cane, characterization, kinetics, mercerization.

Introdução

Uma das grandes preocupações ecológicas da atualidade refere-se ao impacto ambiental causado por atividades associadas ao petróleo. As áreas próximas às instalações de processo de petróleo apresentam maior risco por concentrarem atividades de transporte, produção e distribuição. A contaminação provocada pelo consumo de derivados do petróleo, como óleos combustíveis, proveniente de embarcações, corresponde a maior parcela de petróleo introduzida no mar devido a atividades humanas, onde ocorre geralmente de forma lenta e crônica.

As regiões costeiras apresentam riscos ainda mais acentuados em função da maior concentração de instalações de operação com petróleo e volume consideravelmente superior de tráfego de navios (SOUZA FILHO, 2006; SILVA; SOUZA, 2010; SILVA; GOMES, 2012).

Os estudos para combater esses problemas têm se intensificado na área de adsorção, onde geralmente emprega-se um material adsorvente, podendo ser de origem natural ou sintética. As fibras vegetais são adsorventes de fonte renovável que representam uma alternativa promissora para a purificação de derivados do petróleo, como o óleo combustível. Fibras naturais apresentam baixo custo e são biodegradáveis, entretanto apresentam características de serem pouco hidrofóbicas quando comparadas às fibras sintéticas, a exemplo do polipropileno (NWADIOGBU et al., 2016).

Os grupos hidroxila presentes nos componentes da fibra podem ser quimicamente modificados, através de diversos tipos de tratamentos, para produzir materiais com diferentes propriedades.

A mercerização é o tratamento das fibras de celulose com solução aquosa de NaOH, alterando tanto a estrutura e morfologia da fibra quanto a conformação das cadeias de celulose. O tratamento promove mudanças na resistência da fibra e em suas propriedades de adsorção. A quantidade do material menos ordenado aumenta na fibra, resultando em uma alta capacidade de adsorção, uma vez que a mercerização proporciona um aumento na área da superfície da fibra (GURGEL, 2007).

A *Gynerium Sagittatum* (Aubl) Beauv, também conhecida como cana-brava, cana-flecha, entre outros, pertence à família Poaceae, a qual compreende um grande número de espécies (ORTEGA-ORTEGA et al., 2011). Segundo Paiva e Almeida (2013) e Carneiro et al. (2014) a planta é um recurso muito utilizado na produção de artesanato pelos moradores da Ilha de Maré, Bahia, Brasil, em função de sua abundância e pode ser encontrada em todo o território nacional durante todo o ano (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2011).

A escassez de pesquisas utilizando a cana-brava foi o fator motivacional para o estudo de adsorção com a fibra. Assim, este trabalho tem a finalidade de estudar a influência do tratamento da mercerização na cinética de adsorção utilizando a fibra de cana-brava.

Metodologia

Preparação do material adsorvente

A fibra de cana-brava foi doada pela comunidade de Ilha de Maré (Bahia, Brasil). Inicialmente a fibra foi triturada utilizando um moinho de facas, deixando-a com uma granulometria na faixa de 1 mm (aproximadamente 18 mesh). Em seguida, foi lavada com água destilada para remoção de impurezas e colocada para secar em estufa à 60°C por 24h.

Mercerização da cana-brava

Para o tratamento de mercerização, as fibras previamente lavadas foram tratadas com NaOH na concentração de 0,75% (m/m) por 1 hora sob agitação constante de 300 rpm. Após essa etapa, a cana-brava foi lavada com água destilada até alcançar o pH igual a 7. Em seguida, a fibra foi colocada para secar em estufa por 24h na temperatura de 60°C (THOMAS, 2011).

Caracterização da cana-brava in natura e mercerizada

A análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada com o intuito de avaliar a superfície da fibra de cana-brava *in natura* e após o tratamento de mercerização. A análise foi realizada em equipamento de marca Tescan, modelo VEGA 3 LMU. A amostra foi metalizada com ouro em um quorum modelo Q150R. Foram registradas imagens com aumentos variáveis tanto para a fibra *in natura* quanto mercerizada.

Para a análise de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), as amostras foram preparadas pela mistura do material com KBr. Os espectros de FTIR foram gravados usando um espectrômetro da Shimadzu, modelo IRAffinity- 1 com um detector de 0,5 cm⁻¹ de resolução no laboratório de caracterização de materiais, Ifbaiano, campus Catu.

Através da análise termogravimétrica (TG) e sua derivada (DTG), avaliou-se a estabilidade térmica das fibras de cana-brava *in natura* e mercerizada. A análise foi realizada utilizando uma termobalança Marca Shimadzu, Modelo TGA-50, sob atmosfera de nitrogênio, em uma faixa de temperatura de 20 a 1000 °C, usando uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM), do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia (IFBA).

Cinética da adsorção das fibras

Com a finalidade de definir o tempo médio em que a saturação do óleo é completamente atingida, foram realizados ensaios cinéticos, em duplicata, obtendo-se uma curva cinética que permite a modelagem dos dados experimentais.

O procedimento experimental foi realizado variando-se o tempo e utilizando quantidades fixas de fibra e solução água/óleo. Nos ensaios foram utilizadas 0,5g de cana-brava *in natura* e mercerizada, em 95g de água destilada e 4,5 g de óleo. Os experimentos foram realizados em um banho Dubnoff Q226M1, da Quimis, na temperatura de 28°C (± 1°C) e agitação de 180 rpm. As amostras foram retiradas do banho em tempos pré-estabelecidos (1; 5; 10; 20; 30; 60; 90 e 120 minutos) e a fibra foi coletada para pesagem. A capacidade de adsorção de óleo pela fibra foi calculada a partir da Equação 1.

$$S = \frac{(S_t - S_0)}{S_0} \quad (1)$$

Onde,

S = capacidade de sorção da fibra ($g_{\text{adsorvato}}/g_{\text{adsorvente}}$);

S_t = massa total da amostra após sorção e;

S_0 = massa inicial da fibra seca.

Resultados e Discussão

Espectros do FTIR

A Figura 1 mostra os espectros de infravermelho das fibras tratadas com NaOH e *in natura* na região de 4000 a 500 cm^{-1} . Através do FTIR foi possível identificar os principais grupos funcionais presentes no espectro, além de avaliar a modificação da superfície das fibras de acordo com o comportamento das bandas.

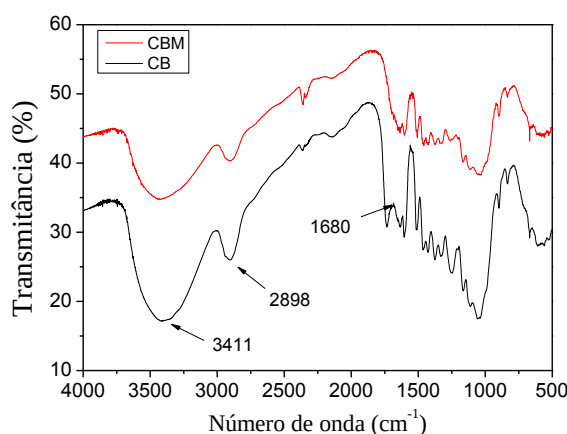


Figura 1. Espectro de FTIR das fibras de cana-brava mercerizadas (CBM) e *in natura* (CB).

Nas fibras *in natura* e mercerizada observou-se a absorção a grupos O-H (3411 cm^{-1}) e grupos C-H (2898 cm^{-1}) nas fibras, os quais estão associados à presença de celulose, hemicelulose e lignina, respectivamente. Notou-se uma redução na absorção da banda 3411 cm^{-1} para a cana-brava tratada, o que indica uma redução dos grupos O-H presentes nos principais constituintes da fibra (celulose e hemicelulose).

Foi possível observar também a absorção associada aos grupos da carbonila C=O (1680 cm^{-1}), característico da hemicelulose, desaparece nas fibras mercerizadas. Esses resultados evidenciam o tratamento da mercerização que tende a remover parte da hemicelulose e celulose. Observa-se também uma redução nas bandas em 1556 , 1485 e 1412 cm^{-1} em função da remoção de parte da lignina (SILVA et al., 2016; GURGEL, 2007).

Análise do MEV

Através da realização da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é possível avaliar as alterações na morfologia da fibra ocasionada pelo tratamento com NaOH, permitindo avaliar a eficiência do tratamento.

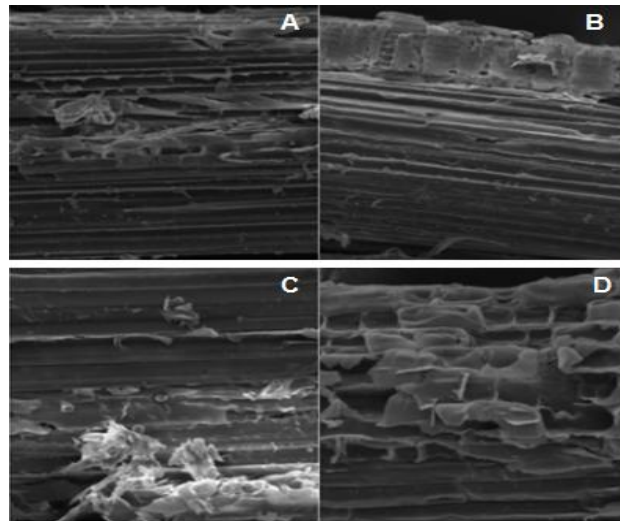


Figura 2. Fibra de cana-brava: a) *in natura* com aumento de 500x b) mercerizada com aumento de 500x c) *in natura* com aumento de 1000x d) mercerizada com aumento de 1000x

As Figuras 2(a) e (c) ilustram a fibra de cana-brava não tratada, onde nota-se uma camada lisa superficial, a qual está provavelmente relacionada à presença de componentes como parênquimas, extrativos, ceras e outros resíduos graxos. (JESUS et al., 2015).

As Figuras 2(b) e (d) ilustram a fibra de cana-brava tratada, onde observa-se uma alteração em parte da estrutura da fibra após ser submetida ao tratamento, notando-se um aumento na sua rugosidade e deixando a superfície com aspecto mais poroso.

Para Zimmermann et al. (2013) o tratamento alcalino proporciona a extração de hemicelulose, lignina, ceras e óleos de baixo peso molecular da estrutura da fibra.

A alteração apenas em parte da estrutura das fibras, observadas nas Figuras 2(b) e (d), pode ter ocorrido devido a baixa concentração da base (0,75% NaOH) e um tempo curto de contato (90 minutos) no tratamento.

Platenik et al. (2012) utilizando o MEV, avaliou as alterações provocadas na superfície das fibras com o tratamento alcalino, em função das variações de concentração e tempo de contato. Notaram que para baixas concentrações e tempos curtos (1 e 3 h) de contato não foi possível modificar a cristalinidade e a estrutura da fibra. Foi observado que existe um tempo de contato e concentração ótimos para remoção da lignina da fibra, deixando a celulose mais exposta.

Análise termogravimétrica (TGA)

As Figuras 3(a) e (b) representam as curvas termogravimétricas (TGA/DTGA) da fibra de cana-brava *in natura* e mercerizada.

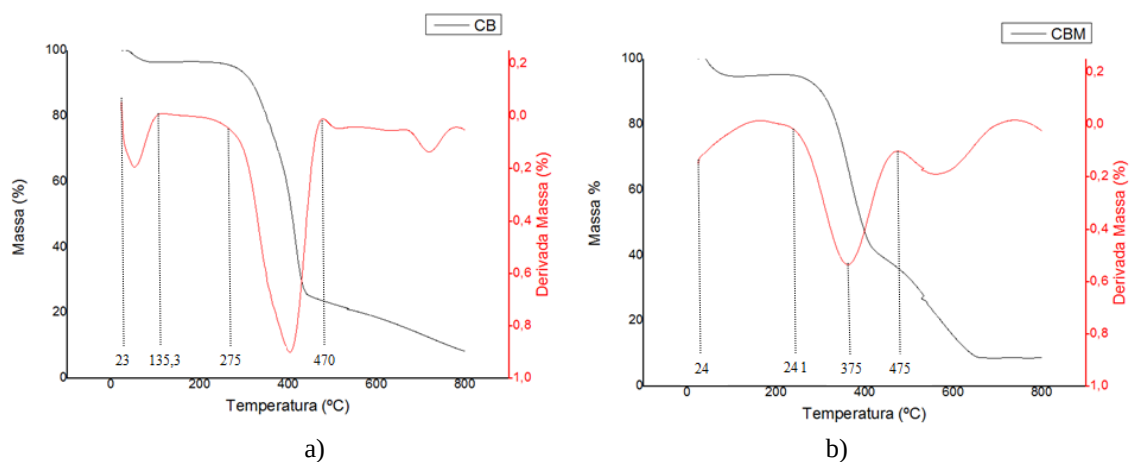


Figura 3. Curvas TG/DTG da fibra de cana-brava: a) *in natura* b) mercerizada

Observa-se na Figura 3(a) que ocorreu uma perda de massa de aproximadamente 6% na faixa de temperatura de 23 a 135,3 °C, que se deve à perda de umidade. Observa-se também que a fibra apresentou uma estabilidade térmica até aproximadamente 275°C, onde se dá início ao processo de degradação. Ao atingir uma temperatura de 470°C, obteve-se uma perda de massa de aproximadamente 75%.

Na Figura 3(b) observa-se que a temperatura inicial de degradação da fibra mercerizada foi de 241°C iniciando 34°C a menos que a temperatura inicial de degradação da fibra *in natura*. Esse resultado evidencia uma menor estabilidade térmica da fibra mercerizada em relação a fibra *in natura*.

Observando-se a curva de DTG Figura 3(a), temos a presença de 2 picos distintos indicando a ocorrência de duas etapas na degradação térmica da fibra. O primeiro pico é referente à decomposição predominantemente de componentes da hemicelulose, e observa-se que na faixa de temperatura de 275 a 400 °C. O segundo pico é atribuído à degradação dos componentes da celulose, e verifica-se que o pico se inicia em 400 °C e finaliza em cerca de 470 °C.

Na Figura 3(b) o primeiro pico ocorre na faixa de temperatura de 241 a 375°C, enquanto o segundo pico ocorre na faixa de temperatura de 375 a 475°C. Os resultados obtidos evidenciam que o tratamento de mercerização da fibra de cana-brava antecipou o início do processo de decomposição da hemicelulose e celulose. Para Yang et al. (2007), o comportamento de decomposição da lignina apresenta uma ampla faixa de temperatura, variando de 100°C até 806°C, e ocorre de maneira sobreposta a degradação da hemicelulose e celulose.

Cinética de adsorção

A Figura 4 representa as curvas da cinética de adsorção de óleo, onde nota-se que há um aumento na capacidade de adsorção das fibras em função do tempo de contato com a mistura até atingir a saturação. No entanto, pode-se observar que não houve diferença no tempo médio para atingir o equilíbrio (90 minutos) entre a fibra *in natura* para a fibra tratada com NaOH.

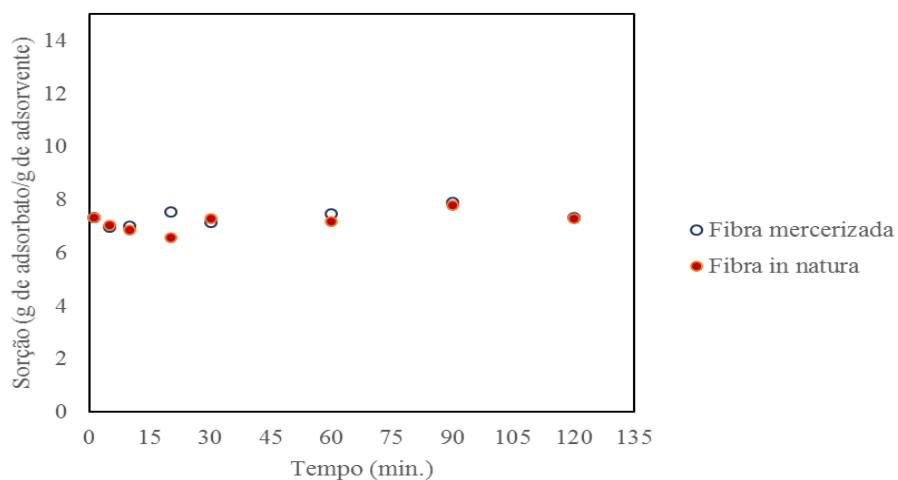


Figura 4. Cinética de adsorção do óleo utilizando as fibras de cana-brava

No estudo cinético de adsorção, utilizando fibra de cana-brava *in natura* e mercerizada, foram aplicados aos dados experimentais, os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, com a finalidade de avaliar a adsorção de óleo pelas fibras. Os parâmetros foram ajustados através de equações lineares dos modelos.

Na Figura 5 e Figura 6 são apresentadas as curvas da cinética de adsorção do óleo pelas fibras *in natura* e mercerizada pelos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Na Tabela 1 é possível observar através dos coeficientes de correlação (R^2) que o modelo de pseudo-segunda ordem, para ambas as fibras, se ajustou melhor aos dados experimentais, obtendo valores de R^2 próximos a 1.

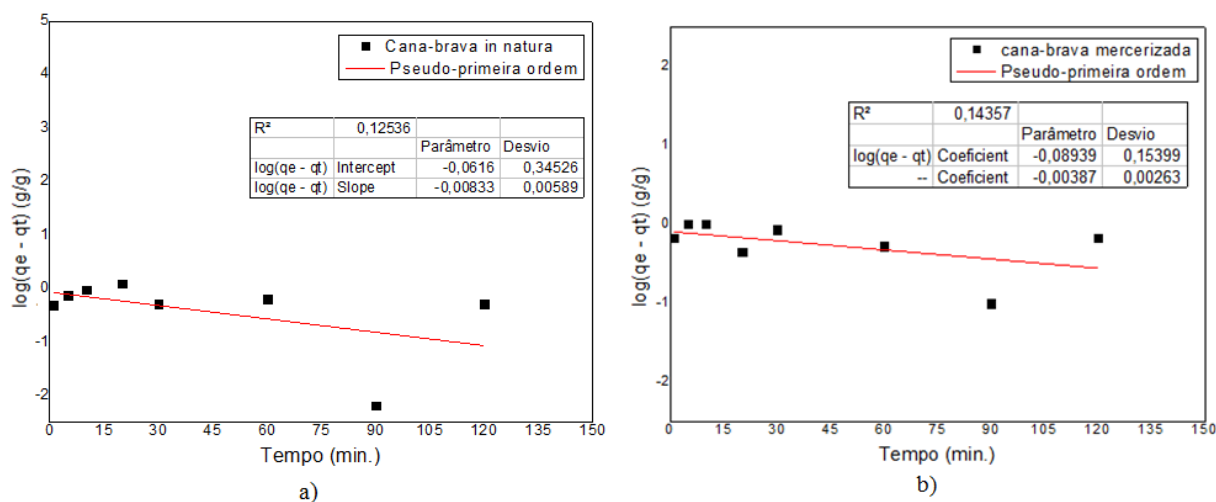


Figura 5. Cinética de adsorção - modelo de pseudo-primeira ordem: a) Fibra de cana-brava *in natura*, b) Fibra de cana-brava mercerizada

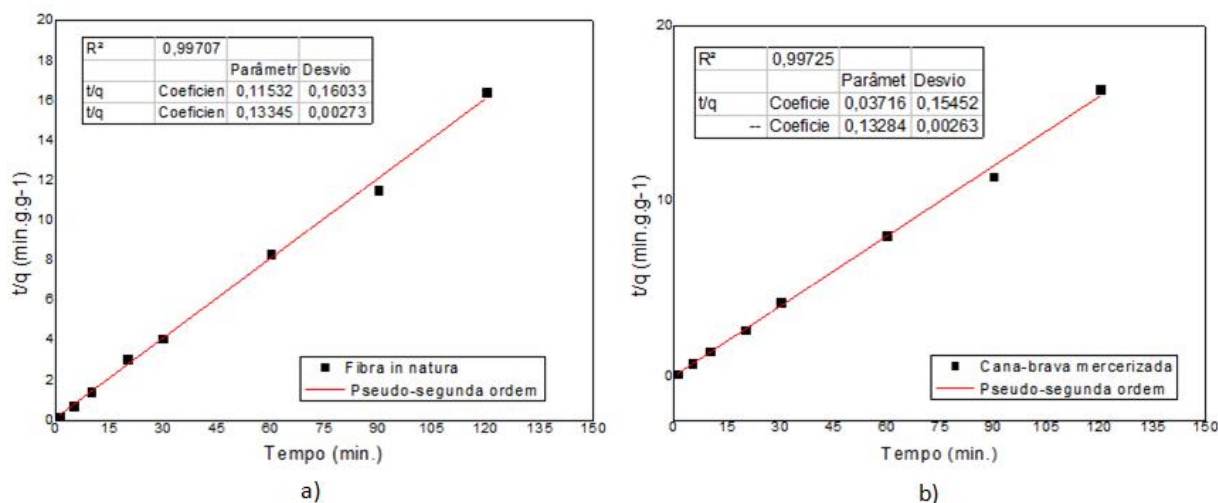


Figura 6. Cinética de adsorção - modelo de pseudo-segunda ordem: a) Fibra de cana-brava *in natura*, b) Fibra de cana-brava mercerizada.

Tabela 1 – Parâmetros cinéticos e coeficientes de correlação

Pseudo-primeira ordem								
	Coeficiente linear	Desvio	Coeficiente angular	Desvio	q_{exp} (g/g)	q_{cal} (g/g)	k_1 (min ⁻¹)	R^2
Cana-brava <i>in natura</i>	-0,0616	0,34526	-0,00833	0,00589	7,813	0,86776074	0,019184	0,1254
Cana-brava mercerizada	-0,08939	0,15399	-0,00387	0,00263	7,9006931	0,813973	0,0089126	0,1436
Pseudo-segunda ordem								
	Coeficiente linear	Desvio	Coeficiente angular	Desvio	q_{exp} (g/g)	q_{cal} (g/g)	k_2 (min ⁻¹)	R^2
Cana-brava <i>in natura</i>	0,11532	0,16033	0,13345	0,00273	7,813	7,49344324	0,1544303	0,9971
Cana-brava mercerizada	0,03716	0,15452	0,13284	0,00263	7,9006931	7,52785306	0,474878	0,9973

Conclusões

O tratamento da fibra de cana-brava por mercerização provocou alteração na sua estrutura superficial, devido à solubilização principalmente de lignina e hemicelulose, podendo esse efeito ser evidenciado através do MEV. Na análise de Microscopia Eletrônica de Varredura observou-se uma alteração em parte da estrutura da fibra após ser submetida ao tratamento, notando-se um aumento na sua rugosidade e uma superfície com aspecto mais poroso. A análise do FTIR permitiu verificar uma diminuição das bandas relacionadas à lignina, hemicelulose e celulose para a fibra mercerizada, o que indica a influência do tratamento com NaOH.

De acordo com os resultados obtidos na análise termogravimétrica (TG) e sua derivada (DTG) foi possível avaliar a estabilidade térmica das fibras de cana-brava in natura e mercerizada. Notou-se que a fibra mercerizada apresentou uma menor estabilidade térmica em relação a fibra in natura, iniciando seu processo de decomposição de hemicelulose e celulose em faixas de temperaturas menores.

Observou-se na cinética de adsorção da fibra de cana-brava um aumento na capacidade de adsorção em função do tempo de contato com a mistura até que se atinja a saturação. O tempo médio de equilíbrio obtido foi de 90 minutos para a fibra in natura e mercerizada. Através dos modelos aplicados de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, com os parâmetros ajustados através de equações lineares dos modelos, foram obtidos os coeficientes de correlação (R^2), obtendo-se um melhor ajuste dos dados experimentais pelo modelo de pseudo-segunda ordem.

Os resultados obtidos mostram que o tratamento de mercerização não deve ser aplicado de forma isolada para utilização da fibra de cana-brava em processos de adsorção. Uma alternativa pode ser utilizar a mercerização como um pré-tratamento seguido, por exemplo, de um tratamento de acetilação.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao apoio do IF Baiano - Catu e IFBA pela disponibilidade de realizar as análises, à UFBA e ao PPEQ.

Referências Bibliográficas

- BRASIL. Ministério do meio ambiente. Espécies nativas da flora brasileira de valor econômico atual ou potencial. Brasília, 2011.
- Carneiro, F. F.; Pessoa, V. M.; Soares, R. A. S. Análise do contexto ilha de maré. Observatório da política de saúde integral das populações do campo e da floresta. Universidade de Brasília, Brasília, 2014.
- Gurgel, L. V. A. Mercerização e modificação química de celulose e bagaço de cana-de-açúcar com anidrido succínico e trietilenotetramina: Preparação de novos materiais quelantes para a adsorção de Pb (II), Cd (II), Cr (VI) e Cu (II). Dissertação de Mestrado, Instituto de Ciências Exatas e Biológicas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2007.
- Jesus, M. S.; Sousa, T. B.; Mori, F. A.; Guimarães, B. M. R. Fibras vegetais com potencial reforço de compósitos poliméricos analisados a partir da microscopia eletrônica de varredura - MEV. *O papel*, 76 (2015), 61.
- Nwadiogbu, J. O.; Ajiwe, V. I. E.; Okoye, P. A. C. Removal of crude oil from aqueous medium by sorption on hydrophobic corncobs: Equilibrium and kinetic studies. *Journal of Taibah University for Science* 10 (2016), 56-63.
- Ortega, R. E. O.; Herrera, J. D. B.; Negrete, J. L. M. Acumulación de mercurio (Hg) por caña flecha (*Gynerium sagittatum*) (Aubl) Beauv. in vitro. *Rev. Colomb. Biotecnol.* 13 (2011), 33-41, 2011.

- Paiva, A. S.; Almeida, R. O. Aspectos de conhecimentos tradicionais sobre plantas como referencia para desenvolvimento de abordagem didática multicultural. *9º Atas do encontro nacional de pesquisa em educação em ciências*, Águas de Lindóia, 2013.
- Platenik, G.; Albinante, S. R.; Pacheco, E. B. A. V.; Visconte, L. L. Y. *XXXIII Jornada Giulio Massarani de Iniciação Científica, Artística e Cultural*, Rio de Janeiro, 2012.
- Silva, F. L. B. M.; Gonçalves, A. P. B.; Carvalho, R. F.; José, N. M. *Brazilian Conference on Composite Materials*, BCCM3, Gramado, 2016.
- Silva, J. S.; Souza, P. L. Avaliação de impacto ambiental e capacidade de suporte do porto e embarcações em Fernando de Noronha. *48º Sociedade brasileira de economia, administração e sociologia rural*, Campo Grande, 2010.
- Silva, O. R.; Gomes, M. B. M. Impactos das atividades portuárias no sistema estuarino de Santos. *Revista Metropolitana de Sustentabilidade*, 2 (2012), 64-81.
- Souza Filho, A. M. Planos nacionais de contingência para atendimento a derramamento de óleo: análise da experiência de países representativos das Américas para implantação no caso do Brasil. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.
- Thomas, N. I. R. Influência de tratamentos superficiais em fibras de licuri na aderência interfacial do compósito com matriz poliéster. Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2011.
- Yang, H.; Yan, R.; Chen, H.; Zheng, C.; Lee, D. H. Characteristics of Hemicellulose, Cellulose and Lignin. *Energy & Fuels*, v. 80, p. 1781-1788, 2007.
- Zimmerman, M. V. G.; Turella, T. C.; Zattera, A. J. Influência do tratamento química da fibra de bananeira em compósitos de poli(etileno-co-acetato de vinila) com e sem Agente de Expansão. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* 71 (2013).