

REMOÇÃO DO PETRÓLEO EMULSIONADO UTILIZANDO O LÍNTER DE ALGODÃO COMO BIORSORVENTE

Maiara dos Santos Silva; Rosangela Regia Lima Vidal

Universidade Federal da Bahia. Email: rosangela.vidal@ufba.br

Resumo: O principal objetivo desse trabalho foi avaliar a capacidade da remoção do petróleo emulsionado, utilizando o línter de algodão como biossorvente. As emulsões de óleo cru em solução altamente salina foram preparadas utilizando baixíssimas concentrações iniciais de óleo cru. Os estudos de cinética e de isoterma de sorção foram avaliados em sistemas em batelada, para a dosagem do línter de algodão de 0,5 g/L, a 140 rpm e 37 °C. A cinética de sorção foi analisada variando o tempo de contato e a isoterma de sorção foi avaliada, após 4 h de contato, ambos variando a concentração inicial de óleo cru na emulsão oleosa. Os resultados de cinética de sorção mostraram que o equilíbrio foi atingido após 2 h de contato entre a biomassa e o óleo. E os de isoterma de sorção evidenciaram que a porcentagem máxima de remoção do óleo cru pelo línter de algodão foi de 60%, a partir da concentração inicial de óleo de 60 mg/L na emulsão, atribuída a presença da celulose na fibra. Os limites mais expressivos a serem descartados foram observados para as concentrações de óleo cru no equilíbrio de 24 e 31 mg/L, referentes as concentrações iniciais de óleo cru de 60 e 80 mg/L na emulsão oleosa. Esses limites estão abaixo de 42 mg/L que é o limite diário recomendado pelo CONAMA. Este resultado indica que o línter de algodão poderá ser aplicado no tratamento de águas oleosas nestas condições.

Palavras-chave: cinética, isoterma, línter de algodão, óleo cru.

1. Introdução

Um dos grandes problemas ambientais é a contaminação do meio ambiente pelo petróleo e seus derivados. O óleo é um dos principais contaminantes da água, o qual pode se apresentar de forma homogênea, como uma emulsão estável, ou heterogênea, como derramamento de óleo [1].

A resolução do CONAMA nº 393/2007 prevê a concentração máxima diária de 42 mg/L para o descarte de água produzida, e a média mensal de até 29 mg/L. Assim, as indústrias petrolíferas precisam apresentar ao Conselho Nacional do Meio Ambiente propostas que minimizem o teor de óleo e graxa descartados no meio, visando proteger a saúde humana e o meio ambiente [2].

A adsorção utilizando biomassas como adsorvente é um método simples, altamente eficiente, de fácil operação e de baixo custo. A utilização de biomassas como biossorvente está se tornando promissora para o tratamento de água oleosa, isso se deve ao seu caráter altamente hidrofóbico/oleofílico combinado com a alta porosidade que desenvolve uma força capilar em direção à absorção de óleos [3-5].

O línter de algodão é uma fibra curta presente na casca da semente do algodão sem aplicação têxtil [6]. Neste trabalho, foi avaliada a capacidade de sorção do línter de algodão em emulsões oleosas, em sistema em batelada, a partir de estudos de cinética e de isoterma de sorção, a rotação de 140 rpm, a temperatura de 37 °C, para a dosagem do línter de algodão de 0,5 g/L. As emulsões oleosas foram preparadas a baixíssimas concentrações iniciais de óleo cru em meio altamente salino. A cinética de sorção foi avaliada variando o tempo de contato (0,17 a 4 h), para duas concentrações iniciais de óleo cru (20 e 100 mg/L) na emulsão. E a isoterma de sorção foi analisada após 4 h de contato, entre a biomassa e o óleo cru, para diferentes concentrações iniciais de óleo cru (20 a 100 mg/L) na emulsão.

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

Neste trabalho foram utilizados o línter de algodão, proveniente da região de Campina Grande-PB e o petróleo que foi gentilmente cedido pela Petrobras (UO-SEAL). O petróleo leve, com grau API de 37,3 °API (15,55 °C) e densidade de 0,84 g/cm³, foi utilizado para preparar a emulsão de óleo em solução altamente salina. Todos os produtos químicos utilizados neste estudo foram usados sem tratamento prévio. Os produtos químicos utilizados foram: *n*-hexano da Impex; cloreto de sódio e cloreto de cálcio do fabricante Synth.

2.2. Caracterização do línter de algodão pelo método de van Soest

O método de van Soest baseia-se no fracionamento dos componentes celulares por solubilidade em detergentes, neutro e ácido. A fibra que não se solubiliza em detergente neutro (FDN) é conhecida como parede celular composta basicamente por celulose, hemicelulose, lignina, proteína lignificada e sílica [7]. O conteúdo que não é solubilizado em detergente neutro é tratado com uma solução de detergente ácido, solubilizando principalmente a hemicelulose. Os resíduos que não solubilizam em solução de detergente ácido são chamados de fibra em detergente ácido (FDA) que são obtidos após solubilização da hemicelulose. A celulose e lignina (FDA) são tratadas com H₂SO₄ a 72%, separando a celulose da lignina [8].

2.3. Preparo da emulsão de óleo cru em solução salina

A emulsão oleosa de 100 mg/L foi obtida a partir da adição de 100 microlitros de óleo cru

em 1 L da solução salina a 55 g/L, contendo NaCl e CaCl₂ na proporção de 10:1. O sistema foi mantido sob agitação constante de 12.000 rpm, por 30 minutos, utilizando um homogeneizador Turrax T25, da IKA. Ao final desse tempo, obteve-se a formação de uma emulsão estável. As concentrações de 20, 40, 60 e 80 mg/L foram obtidas a partir da diluição da emulsão de óleo cru com concentração de 100 mg/L em solução salina.

2.4. Determinação do teor de óleo em água

O teor de óleo em água foi determinado com auxílio de uma curva de calibração de absorvância *versus* concentração inicial de óleo cru, variando a concentração inicial desse óleo de 0 a 100 mg/L. A concentração do óleo presente na fase aquosa foi determinada através de análises de absorvância, utilizando um espectrofotômetro UV-Visível da RIGOL Ultra-3560. O *n*-hexano foi utilizado como solvente na extração dos hidrocarbonetos presentes na emulsão oleosa. O comprimento de onda da fase orgânica foi 260 nm.

2.5. Experimentos de cinética e isoterma de sorção

Os experimentos de cinética e de isoterma de sorção foram avaliados em sistemas em batelada, para a dosagem do línter de algodão de 0,5 g/L, a 140 rpm e 37 °C. A cinética de sorção foi analisada variando o tempo de contato (0,17 a 4 h) e a concentração inicial de óleo cru (20 e 100 mg/L). A isoterma de sorção foi avaliada, após 4 h de contato, variando a concentração inicial de óleo cru (20, 40, 60, 80 e 100 mg/L) na emulsão oleosa.

Após o contato óleo cru-línter de algodão, o biossorvente foi removido do sistema por filtração. Em seguida, adicionou-se 5 mL de *n*-hexano em 45 mL do filtrado. O sistema foi agitado, por alguns minutos, para promover a extração da fase orgânica presente na água oleosa. Após agitação, a fase menos densa foi analisada em espectrofotômetro UV-Vis e com auxílio da curva de calibração, previamente construída, a concentração final do óleo após sorção foi calculada. Os experimentos de sorção foram realizados pelo menos três vezes. A capacidade de sorção foi determinada utilizando a equação $q = ((C_i - C_f)V)/m$, em que q é capacidade de sorção (mg/g), C_i e C_f são as concentrações de óleo (mg/L), inicial e final, respectivamente, V é o volume de água oleosa sintética (L), e m é a massa do biossorvente (g). A porcentagem da eficiência de remoção foi calculada usando a equação $\% \text{ remoção} = \left(\frac{C_i - C_f}{C_i} \right) \times 100$.

3. Resultados e discussão

3.1. Caracterização do línter de algodão pelo método de van Soest

A capacidade de sorção de uma fibra está diretamente relacionada com a sua composição química, dessa forma, o conhecimento da quantidade de cada componente presente na fibra, hemicelulose, celulose e lignina, é fundamental para uma melhor interpretação dos resultados.

Tabela 1: Composição química do línter de algodão determinada pelo método de van Soest.

Amostra	FDN (%)	FDA (%)	Hemicelulose (%)	Celulose (%)	Lignina (%)
Línter de algodão	88,3± 1,62	68,35 ± 2,10	19,95 ± 0,48	67,34% ± 2,06	1,00 ± 0,04

O mecanismo de sorção entre material lignocelulósico e o óleo depende da presença de cera na superfície da biomassa, que favorece as interações hidrofóbicas entre óleo e a biomassa, das forças capilares, que podem ser atribuídas à presença de lúmens ocultos nas extremidades do bioissorvente, e da superfície irregular da biomassa, que pode alojar o óleo nos seus interstícios [9]. O línter de algodão é uma biomassa lignocelulósica constituída de celulose, hemicelulose e lignina, sendo a celulose (em torno de 67%) o seu principal constituinte (Tabela 1). Além disso, a presença de uma pequena camada de cera na superfície de biomassa torna os bioissorventes ainda mais hidrofóbicos [10]. O mecanismo de sorção do óleo pelo línter de algodão pode estar associado às interações hidrofóbicas atribuídas à presença de cera na superfície irregular da biomassa (adsorção) e à presença dos lúmens ocultos nas extremidades das fibras (absorção), característica da estrutura da celulose.

3.2. Cinética de sorção

A Figura 1 mostra o efeito do tempo de contato na sorção do óleo cru, presente na emulsão oleosa em solução altamente salina e a baixíssimas concentrações iniciais de óleo cru (20 e 100 mg/L), pelo línter de algodão, na dosagem de 0,5 g/L, rotação de 140 rpm e temperatura de 37 °C. A sorção de óleo cru aumenta com o tempo até o equilíbrio ser atingido e ocorreu após 2 h de contato entre o línter de algodão e o óleo cru na emulsão. No equilíbrio, ocorre a saturação da superfície do línter de algodão pelo óleo cru, não sendo mais possível a remoção do óleo pela biomassa.

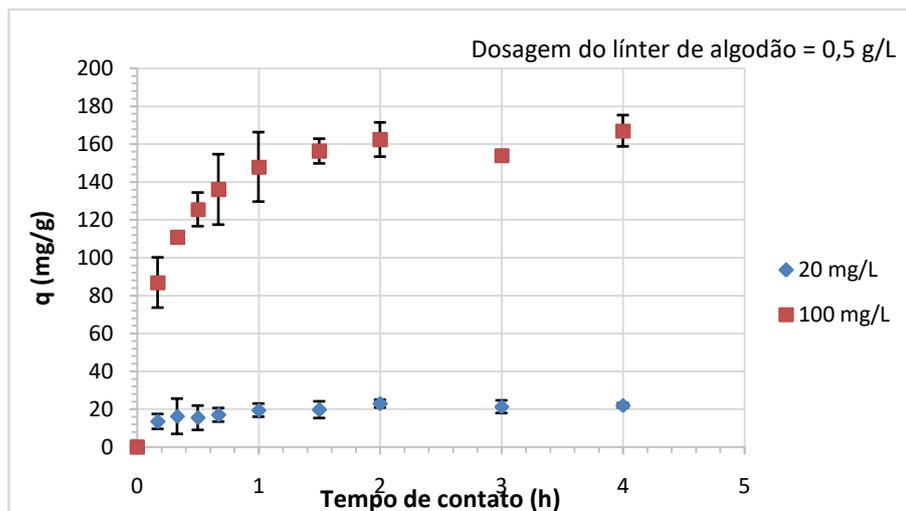


Figura 1: Capacidade de sorção do línter de algodão pelo óleo em emulsões de óleo cru em solução salina, a 20 e 100 mg/L, em função do tempo de contato, a 140 rpm e 37 °C.

3.3. Isoterma de sorção

A Tabela 2 e as Figuras 2 e 3 mostram o efeito da concentração inicial de óleo cru (C_0) e da concentração do óleo cru no equilíbrio (C_e) durante a remoção do óleo, utilizando o línter de algodão na dosagem de 0,5 g/L, tempo de contato de 4 h, rotação de 140 rpm e temperatura de 37 °C. É possível observar que a capacidade de sorção e a porcentagem de remoção aumentaram com o aumento da concentração inicial do óleo na emulsão. A maior porcentagem de remoção, em torno de 60%, foi observada para a concentração inicial de óleo a partir de 60 mg/L (Tabela 2 e Figura 3). Isso pode ter ocorrido em virtude da maior parte dos sítios de sorção já ter sido preenchido, o que impede que mais óleo cru, presente na emulsão oleosa, seja sorvido pelo línter de algodão.

A porcentagem máxima de 60% de remoção de óleo pelo línter de algodão pode ser atribuída, principalmente, a celulose (67%), o principal constituinte da fibra (Tabela 1). Esse resultado indica que o mecanismo de sorção do óleo pelo línter de algodão é fortemente influenciado pela presença dos lúmens ocios na celulose, promovendo a remoção do óleo por forças capilares, e em menor intensidade, pela superfície irregular da fibra, podendo alojar o óleo nos seus interstícios (absorção) ou pela presença de uma pequena camada de cera na superfície da biomassa (adsorção), favorecendo as interações hidrofóbicas óleo cru-cera, ou seja, entre hidrocarbonetos.

Tabela 2: Efeito da concentração inicial de óleo cru na eficiência de sorção e na remoção do óleo, utilizando o líter de algodão na dosagem de 0,5 g/L, tempo de contato de 4 h, a 140 rpm e 37 °C.

Co (mg/L)	Ce (mg/L)	qe (mg/g)	Remoção de óleo(%)	Desvio Padrão	
				qe (mg/g)	Remoção de óleo(%)
20	17	7	17	0,62	1,39
40	26	22	34	3,78	4,22
60	24	29	60	0,56	0,38
80	31	39	61	0,52	0,26
100	47	92	57	4,68	1,44

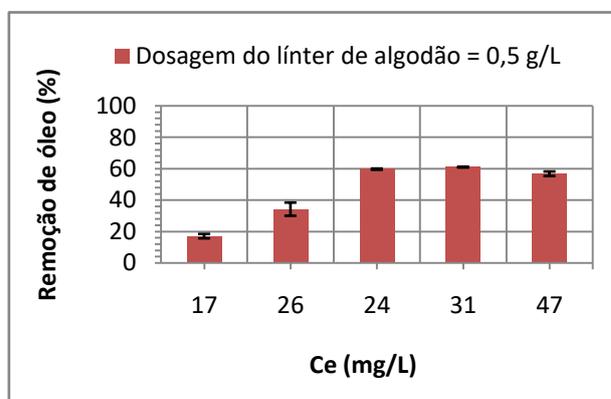
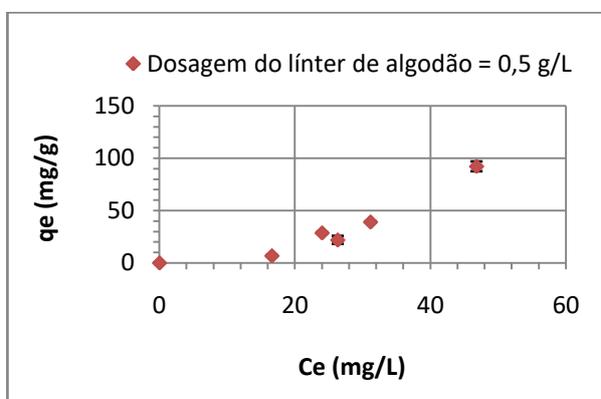


Figura 2: Capacidade de sorção do óleo cru no equilíbrio pelo líter de algodão, presente na emulsão, em função da concentração do óleo cru no equilíbrio, a 140 rpm e 37 °C.

Figura 3: Percentagem de remoção do óleo cru, presente na emulsão, pelo líter de algodão em função da concentração do óleo cru no equilíbrio, a 140 rpm e 37 °C.

Com relação aos valores de desvio padrão, um baixo desvio indica que os dados tendem estar próximo da média ou do valor esperado, já um alto desvio indica que os dados estão espalhados por uma ampla faixa de valores, ou seja, oscilam bastante. Os valores de desvio padrão (Tabela 2) mostram a dificuldade de se trabalhar em um sistema bastante heterogêneo, como é o caso do petróleo que é composto de uma mistura de hidrocarbonetos, em que os valores de desvio padrão oscilam, uns estando próximo e outros mais distantes do valor médio.

Os valores de concentração do óleo cru no equilíbrio (Ce) (Tabela 2), referentes as concentrações iniciais de 20 a 80 mg/L, estão dentro do limite de descarte mensal exigido pelo CONAMA, que é de 42 mg/L. Os valores de concentração do óleo cru no equilíbrio mais

expressivos foram observados para as concentrações iniciais de óleo de 60 e 80 mg/L (Tabela 2), estando abaixo do valor limite mensal de descarte recomendado pelo CONAMA. Este resultado aponta o línter de algodão como uma biomassa promissora a ser utilizada em tratamento de emulsões oleosas, nas condições avaliadas neste estudo.

É importante lembrar que quanto menor a quantidade de óleo na emulsão, mais difícil é a sua remoção. As concentrações de óleo cru nas emulsões utilizadas neste trabalho estão bem abaixo daquelas encontradas na literatura [11,12]. Por esta razão, os resultados obtidos aqui são bastante promissores, visando a aplicação do línter de algodão como bioissorvente de óleo cru em emulsões, com baixíssimas concentrações de óleo (20 a 80 mg/L) em meio altamente salino, ou seja, no tratamento de água oleosa. Além disso, a quantidade de óleo a ser descartado também satisfaz o limite de descarte de óleo imposto pelo CONAMA.

4. Conclusões

A cinética de sorção mostrou que o tempo de equilíbrio ocorreu logo após 2 h de contato. A isoterma de sorção evidenciou que a porcentagem máxima de remoção do óleo ficou em torno de 60%, para concentrações de óleo a partir de 60 mg/L, devido, principalmente, à presença da celulose na fibra. Também foi observado que as concentrações de equilíbrio, de 20 a 80 mg/L de óleo inicial, estão abaixo do valor permitido (42 mg/L) para descarte estabelecido pelo CONAMA. A utilização do línter de algodão como biomassa bioissorvente para remoção do óleo cru em solução salina é consequência das características estruturais e da composição química da fibra. O mecanismo de sorção é fortemente influenciado pela presença de celulose no línter de algodão, sendo atribuído a ação capilar promovida pela presença de lúmens ocios da celulose nas extremidades da fibra. Com base nos resultados obtidos, o línter de algodão se mostrou um bioissorvente bastante eficiente na remoção de óleo, em sistemas contendo baixíssimas concentrações iniciais de óleo cru na emulsão altamente salina, podendo ser utilizado no tratamento de águas oleosas.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPQ-UFBA pela bolsa concedida.

Referências

- [1] Nag, A. Utilization of charred sawdust as an adsorbent of dyes, toxic salts and oil from water, *Process Safety Environ. Prot: Trans. Inst. Chem. Eng. Part B* 73 (1995) 299–306.
- [2] Resolução CONAMA N° 393/2007 - "Dispõe sobre o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural, e dá outras providências" (2007) 72-73.
- [3] Cheu, S.C., Kong, H., Song, S.T., Johari, K., Saman, N., Yunus, M.A.C., Mat. H. Separation of dissolved oil from aqueous solution by sorption onto acetylated lignocellulosic biomass-equilibrium, kinetics and mechanism studies. *J. Environ. Chem. Eng.* 4 (2016) 864-881.
- [4] Likon, M., Remskar, M., Ducman, V., Svegl, F. Populus seed fibers as a natural source for production of oil super absorbents. *J. Environ. Manage.* 114 (2013) 158-167.
- [5] Rubio, J., Ribeiro, T.H., Smith, R.W. A dried hydrophobic aquaphyte as an oil filter for oil/water emulsions, *Spill Sci. Technol. Bull.* 8 (2003) 483–489.
- [6] Sczostak, A. Cotton linters: An alternative cellulosic raw material. *Macromol. Symp.*, 280 (2009) 45–53.
- [7] Batista, L.A.R., Souza, G.B., Nogueira, A.R.A., Sumi, L.M., Método alternativo para a determinação de fibra em detergente neutro e detergente ácido. EMBRAPA, ISSN 15180271 (1999).
- [8] van Soest, P.J., Wine, R.H. Determination of lignin and cellulose in acid detergent fiber with permanganate. *J. Assoc. Official Agr. Chem.* 51 (1968) 780-785.
- [9] Ansari, I. A., East, G. C., Johnson, D. J. Structure–Property Relationships in Natural Cellulosic Fibres. Part III: Flax—an Oil Sorbent. *J. Text.* (2009) 1-15.
- [10] Wang, J., Zheng, Y., Wang, A. Effect of kapok fiber treated with various solvents on oil absorbency. *Ind Crops and Prod* 40 (2012) 178–184.
- [11] Adam, S.H., Sidik, S.M., Jalil, A.A., Triwahyono, S., Satar, M.A.H., Hameed, B.H. Modified oil palm leaves adsorbent with enhanced hydrophobicity for crude oil removal. *Chem. Eng. J.* 203 (2012) 9–18.
- [12] El-Anadouli, B.E., Sokker, H.H., El-Sawy, N.M., Hassan, M.A. Adsorption of crude oil from aqueous solution by hydrogel of chitosan based polyacrylamide prepared by radiation induced graft polymerization. *J. Hazard. Mater.* 190 (2011) 359–365.