

ESTUDO DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE PETRÓLEO UTILIZANDO FIBRA DE CANA-BRAVA *IN NATURA*

K. K. A. dos Santos¹; A. P. Santos¹; C. G. de Queiroz¹; A. C. M. Silva¹; S. Mattedi

¹Escola Politécnica da Universidade Federal da Bahia (UFBA). E-mail: kalyanek.alves@gmail.com

Resumo: As fibras naturais são adsorventes viáveis para fixação de petróleo em sua superfície, de forma a reduzir o impacto ambiental causado pelo derramamento de petróleo em ambientes marinhos. Neste trabalho, utilizaram-se fibras de cana-brava *in natura* para adsorção do petróleo pois, de maneira sustentável, esses materiais são biodegradáveis, não tóxicos e de baixo custo. A cinética da adsorção foi avaliada realizando-se experimentos em banho termostático à 26°C durante 90 minutos. Foram adicionados 0,5 g do adsorvente (condicionados em mini barreiras de tecido não tecido – TNT) em béqueres de 250 mL contendo 100 mL da mistura de água e petróleo, sendo 7 mL deste último (6,0606g). Os dados experimentais de cinética obtidos para o sistema permitiram a aplicação de três modelos cinéticos: pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intraparticular. O modelo que mais se ajustou foi o pseudo-segunda ordem, alcançando um R² de 0,99947. A fibra de cana-brava *in natura* apresentou capacidade máxima de adsorção de 9,9 g de petróleo / g de adsorvente.

Palavras-chave: cinética, adsorção, fibras naturais, petróleo.

1. INTRODUÇÃO

O impacto ambiental da poluição marinha por alijamento de resíduos, principalmente oriundos de atividades associadas ao petróleo (transporte, produção e distribuição), é uma das grandes preocupações atualmente. O petróleo é de difícil remoção devido a sua estabilidade à luz, ao calor e por ter uma meia-vida de degradação longa (SANTOS *et al.*, 2007). Percebe-se, então, a importância de buscar formas de remediar a contaminação marinha por petróleo.

A adsorção tem se mostrado um tratamento eficaz para atenuar esta contaminação, com adsorvente sintético ou natural. Os mais utilizados são os sintéticos: densidade e afinidade por água baixas, resistência química e física e afinidade por óleo boas. Porém, não são biodegradáveis e são de custo elevado (WEI *et al.*, 2003), de forma oposta aos adsorventes naturais, destacando-se as fibras vegetais, opção sustentável (SANTOS *et al.*, 2007).

O foco principal deste trabalho é o estudo da cinética de adsorção de petróleo utilizando-se fibra de cana-brava *in natura* (apenas lavada), com a finalidade de determinar o tempo de contato ideal entre adsorvente e adsorvato para que ocorra a capacidade máxima de

adsorção do petróleo nas fibras. A cana-brava tem ocorrência em quase toda a América, em especial no Brasil (BRASIL, 2011) e há carência de pesquisas sobre o seu uso na área.

2. METODOLOGIA

2.1. Caracterização do petróleo

O petróleo utilizado como adsorvato no estudo foi doado pela Petrobras (UO-SEAL). O ponto de fluidez foi determinado utilizando-se um analisador de ponto de fluidez Herzog HCP 852. A massa específica (ρ) foi medida por um densímetro digital Anton Paar DMA 4500 com desvio avaliado de $0,00005 \text{ g/cm}^3$, a uma temperatura de 26°C . A viscosidade, na mesma temperatura anterior, foi determinada utilizando-se um reômetro Brookfield (DV-III). A TIAC foi definida com o uso dos dados da variação da massa específica. O seu ponto é identificado quando ocorre uma inflexão do comportamento da massa específica ao variar a temperatura de 20°C a 58°C (PINHEIRO, 2014). O grau API, representando a densidade relativa do petróleo, é encontrado pela Equação 1, onde “d” é a densidade da amostra.

$$\text{API} = (141,5/d) - 131,5 \quad (1)$$

2.2. Caracterização das fibras

A fibra de cana-brava utilizada neste estudo como adsorvente foi doada pela comunidade de artesãos de Ilha de Maré (Bahia, Brasil). Para caracterização da mesma *in natura*, realizaram-se análises de composição química, termogravimétrica (TG) e termogravimétrica derivada (DTG), além da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

A composição química do adsorvente foi determinada pelo método de Van Soest, que analisa a solubilidade das fibras em detergentes neutro (FDN) ou ácido (FDA). Quando solúveis neste último, são constituídas por celulose, lignina e parte da pectina. Quando solúveis no primeiro, são constituídas por hemicelulose e não há pectina (JESUS *et al.*, 2015).

As análises TG e DTG permitiram verificar a estabilidade térmica das fibras de cana-brava, por meio da apuração da influência do aquecimento na massa do adsorvente. Utilizou-se uma termobalança de marca Shimadzu, modelo TGA-50, sob atmosfera de nitrogênio, em uma faixa de temperatura de 20 a 1000°C , com uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

A análise de caracterização por MEV permitiu avaliar morfológicamente a superfície do

adsorvente. Utilizou-se um equipamento de marca Tescan, modelo VEGA 3 LMU e a amostra foi metalizada com ouro em um quorum modelo Q150R.

2.3. Preparo das fibras

Para utilização da fibra de cana-brava *in natura*, triturou-a com auxílio de um moinho de facas, deixando-a com uma granulometria de cerca de 1 mm, valor na faixa adequada para o teste de cinética de adsorção (SANTOS *et al.*, 2007). Em seguida, foi lavada com água destilada (1,5L de água para cada 50g da fibra) em um misturador, por 40 minutos, para remoção de impurezas. A água foi filtrada da mistura e colocou-se a fibra lavada para secar em estufa a 60°C por 24 horas. Após este tempo, mediu-se a massa da amostra a cada 15 minutos até obter-se uma massa constante, confirmando-se a secagem total da fibra.

2.4. Estudo da cinética

Os ensaios cinéticos de adsorção foram realizados em triplicata, obtendo-se curvas cinéticas que permitem determinar os fatores da velocidade de adsorção. Neste estudo, para simular o ambiente marinho, submeteu-se béqueres com misturas de água e petróleo e com uma porção da fibra em um banho termostático (marca Quimis, modelo Dubnoff Q226M1), sob agitação constante de 126 rpm (rotações por minuto) e temperatura de 26°C ($\pm 1^\circ\text{C}$).

Em cada béquer de 250mL, o volume da mistura de água e petróleo foi de 100 mL (7mL do óleo). A massa de fibra foi fixada em 0,5 g, acomodadas em mini-barreiras de contenção confeccionadas com tecido não tecido (TNT), com dimensão de 80 x 25 mm (Figura 1). Variou-se o tempo de contato entre adsorvente e adsorvato (5, 15, 30, 45, 60, 75 e 90 minutos).



Figura 1. Mini-barreira de contenção confeccionada com TNT

A cada experimento, media-se a massa final da mini-barreira de contenção em uma balança analítica após 24 horas. Assim, foi possível calcular a massa de petróleo sorvida pela fibra, a partir da Equação 2, onde S é a capacidade de sorção da fibra (g de adsorvato/g de adsorvente), S_t é a massa total da amostra após sorção (g) e S_o é a massa inicial da fibra (g).

$$S = (S_t - S_o) / S_o \quad (2)$$

Os dados experimentais dos ensaios foram ajustados por três modelos cinéticos: pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intraparticular. O primeiro propõe que a etapa limitante da adsorção, a que determina a velocidade global, é a difusão superficial (difusão das moléculas através do filme que envolve as partículas de adsorventes para a superfície dessas) (HO; MCKAY, 1998a). A Equação 3 representa este modelo, onde q_e é a capacidade de adsorção do soluto em equilíbrio e q_t em um tempo t , expressos em (g/g). A constante de velocidade da reação de adsorção de pseudo-primeira ordem é k_1 , em min^{-1} .

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - (k_1 \cdot t) / 2,303 \quad (3)$$

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem indica que a etapa limitante é a quimissorção (transferência de elétrons com formação de ligação entre adsorvato e adsorvente) (HO; MCKAY, 1998b). A Equação 4 representa este modelo, onde k_2 é a constante de velocidade da reação de adsorção de pseudo-segunda ordem, expressa em min^{-1} .

$$(t/q_t) = (1/k_2 \cdot q_e^2) + (t/q_e) \quad (4)$$

O modelo da difusão intraparticular propõe que a etapa limitante é a difusão superficial e/ou a interna (difusão das moléculas para o interior dos poros). A Equação 5 (FILIPPE *et al.*, 2013) representa este modelo, onde k_i é a constante da taxa de difusão intraparticular, em $\text{g/g} \cdot \text{min}^{0,5}$ e C' é uma constante representativa do efeito da camada limite na adsorção.

$$q_t = k_i \cdot t^{1/2} + C' \quad (5)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização do petróleo

As propriedades físico-químicas do petróleo estão listadas na Tabela 1.

Tabela 1. Propriedades físicas do petróleo

Ponto de Fluidez (°C)	30 ± 3
ρ (g.cm-3)	0,87020 ± 0,00001
Viscosidade (cp)	14,8 ± 1%
TIAC (°C)	36 ± 0,01
°API	31,11

3.2. Caracterização das fibras

A composição química da fibra de cana-brava *in natura* está apresentada na Tabela 2.

Tabela 2. Composição química da fibra de cana brava *in natura*

Celulose	59,83%
Hemicelulose	20,67%
Lignina	11,07%
Outros	8,43%

Observa-se que a fibra estudada apresenta em maior porcentagem estruturas hidrofílicas em sua constituição (celulose e hemicelulose) em comparação às oleofílicas (lignina). As curvas das análises termogravimétricas (TG e DTG) estão representadas na curva da Figura 2.

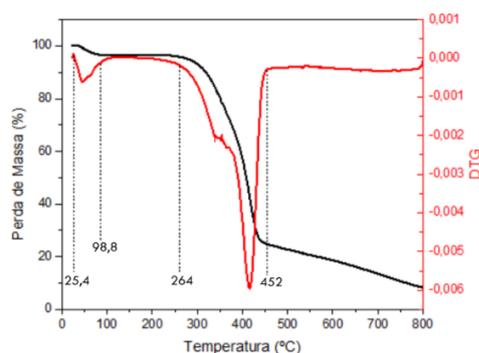


Figura 2. Curvas termogravimétricas da fibra de cana-brava *in natura*

Observa-se que, em decorrência do aquecimento de 25,4 a 98,8°C, ocorreu uma perda

de umidade. Observa-se também que a degradação da fibra (componentes de hemicelulose e celulose) ocorre entre 264°C e 452°C.

Por meio da análise por MEV, obteve-se uma micrografia, da superfície da fibra (Figura 3). Observa-se então uma camada lisa, provavelmente relacionada à presença de componentes como parênquimas, extrativos, ceras e outros resíduos graxos (JESUS *et al.*, 2015).

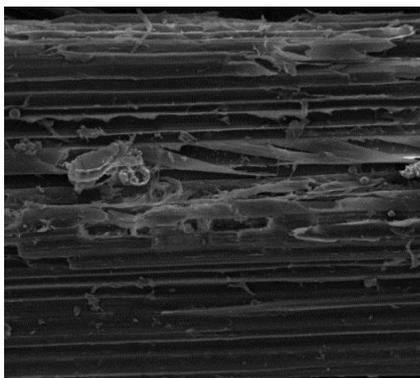


Figura 3. Micrografia da fibra de cana-brava *in natura* (ampliação de 500x)

3.3. Cinética de adsorção

Os dados experimentais para a cinética de sorção encontram-se na Figura 4.

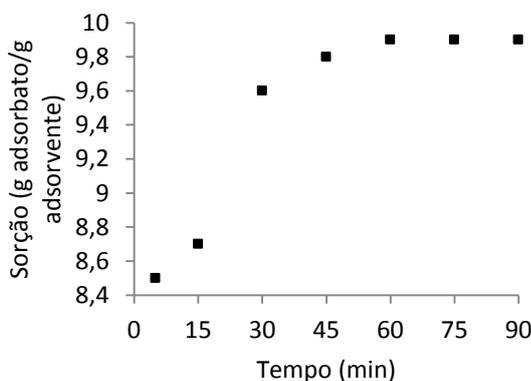


Figura 4. Dados experimentais para a cinética de adsorção

O tempo médio para atingir o equilíbrio foi de 60 minutos, a partir de então a capacidade de sorção mantém-se constante em 9,9 g de petróleo/g de adsorvente, sendo a máxima. Este resultado é melhor que para outras fibras *in natura* nas mesmas condições: a fibra da casca de arroz apresenta capacidade de 5,12 (CAMPELO, 2013) e a fibra de algodão

apresenta 0,09 (FERREIRA, 2009), expressos em g de petróleo/g de sorvente.

As curvas cinéticas de adsorção de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e de difusão intraparticular, encontram-se nas Figuras 5, 6 e 7, respectivamente.

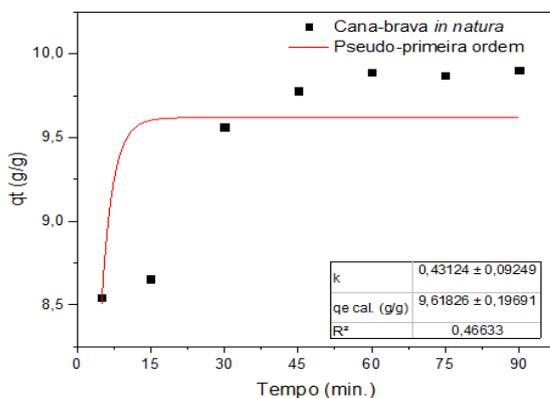


Figura 5. Curva cinética de adsorção para o modelo de pseudo-primeira ordem

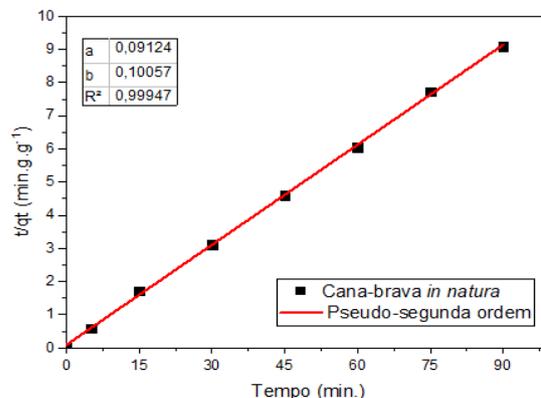


Figura 6. Curva cinética de adsorção para o modelo de pseudo-segunda ordem

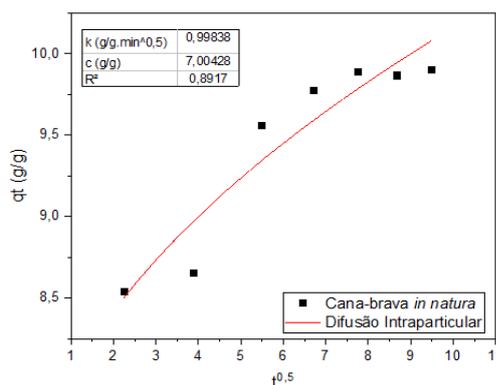


Figura 7. Curva cinética de adsorção para o modelo difusão intraparticular

O modelo de pseudo-segunda ordem foi o melhor ajustado ($R^2 = 0,99947$): quanto mais próximo de 1 é este coeficiente, mais ajustada está a curva aos dados experimentais.

4. CONCLUSÕES

A fibra de cana-brava *in natura* mostrou-se efetiva como adsorvente na remoção de petróleo, apresentando capacidade de sorção máxima de 9,9 g de petróleo/g de adsorvente, resultado melhor frente a outras fibras. Quanto aos modelos cinéticos, o de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais. Logo, a etapa limitante do

processo de adsorção é a quimissorção.

5. AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo à Pesquisa no Estado da Bahia (FAPESB), à Secretaria de Ciência, Tecnologia e Inovação (SECTI) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ), pelo apoio financeiro. À Petrobras (UO-SEAL) e à comunidade da Ilha de Maré, pelos materiais doados. Ao Laboratório de Petróleo e Gás (LAPEG), ao Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM), do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia (IFBA) e ao SENAI CIMATEC, pelas análises.

6. REFERÊNCIAS

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Espécies Nativas da Flora Brasileira de Valor Econômico Atual ou Potencial Plantas para o Futuro - Região Sul**. Brasília – DF: 2011.

CAMPELO, K. A. **Teste de adsorção do petróleo utilizando a quitina, quitosana e outras fibras naturais**. Monografia (Licenciatura em Química) – Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, 2013.

FERREIRA, T. R. **Teste de adsorção do petróleo utilizando a quitina, quitosana e outras fibras naturais**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

FILIPE, O. M. S.; COSTA, C. A. E.; VIDAL, M. M.; SANTOS, E. B. H. Influence of soil copper content on the kinetics of thiram adsorption and on thiram leachability from soils. **Chemosphere**, v. 90, n. 2, p. 432 – 440, 2013.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v.34, n.5, p. 451-465, 1998a.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. **Chemical Engineering Journal**, v. 70, p. 115-124, 1998b.

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**, v. 76, p. 61, 2015.

PINHEIRO, S. B. **Caracterização e estudo termodinâmico de petróleos de campos maduros**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2014.

SANTOS, E. G.; ALSINA, O. L. S.; SILVA, F. L. H. Desempenho de biomassas na adsorção de hidrocarbonetos leves em efluentes aquosos. **Química Nova**, v. 30, n.2, p. 327-331, 2007.