

ESTUDO CINÉTICO E DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DE PETRÓLEO UTILIZANDO FIBRAS DE COCO PRÉ-TRATADAS COM LÍQUIDO IÔNICO PRÓTICO

CKM CARDOSO¹, RSG de SANTANA³, S MATEDDI¹, ITA MOREIRA^{1,4} e AKCL LOBATO^{1,2}

¹ Universidade Federal da Bahia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

² Universidade Salvador, Escola de Arquitetura, Engenharia e Tecnologia da Informação

³ Universidade Federal da Bahia, Departamento de Engenharia Ambiental

E-mail para contato: celiamaia.eng@gmail.com

RESUMO – *Este trabalho tem como objetivo analisar o uso de fibras residuais de coco (Cocos nucifera L.) pré-tratadas com Líquido Iônico Prótico (LIP) [2-HEA] [Ac] para remediar petróleo derramado no ambiente marinho a partir de uma simulação em escala laboratorial. Foram realizados pré-tratamentos químicos tradicionais (mercerização seguida da acetilação) a fim de comparar com o método inovador (LIP), e a caracterização morfológica dessas fibras utilizando o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). Foi possível observar que é necessário um tempo curto de contato entre o adsorvente e o adsorvato para ocorrer a bioadsorção, os modelos que melhor se ajustaram foi pseudo-segunda ordem (cinética) e Sips (equilíbrio de sorção). Finalmente, as fibras com LIP adsorveram 25,5% (5,37 g/g) a mais do que as fibras in natura (4,00 g/g) e 20,5% a mais que as fibras mercerizadas/acetiladas (4,27 g/g). Com base nesses resultados, as fibras tratadas com LIP possuem maior capacidade de adsorver óleo podendo substituir os métodos tradicionais de tratamento com melhor resultado ambiental por se tratar de um solvente “verde” e reutilizável.*

1. INTRODUÇÃO

A catástrofe ocorrida no Brasil em 2019 é um exemplo de acontecimentos recorrentes envolvendo o derramamento de petróleo com grande impacto para o meio ambiente e para o setor socioeconômico. Os sorventes vegetais são alternativas para serem utilizados como bioadsorventes de petróleo. Eles são formados por materiais lignocelulósicos, considerados ambientalmente melhores por serem biodegradáveis, de baixo custo, não abrasivos, além de apresentar grande capacidade de sorção (Bhardwaj & Bhaskarwar, 2018). Dentre esses materiais, destaca-se a fibra de coco principalmente devido à grande quantidade de resíduos no Brasil. Por possuírem um teor hidrofílico, são utilizados pré-tratamentos visando alterar a sua estrutura química e física, reduzindo a hidrofobicidade, modificando os poros na sua superfície e, conseqüentemente, aumentando a capacidade de sorção desses materiais (Anuzyte & Vaisis, 2018).

Dentre os pré-tratamentos existentes para fibras lignocelulósicas, os químicos são bastante

usuais, como a mercerização e acetilação. A mercerização utiliza uma solução alcalina como solvente, que reduz a agregação das fibras, tornando-a rugosa (Asadpour et al., 2016). Com as fibras desfibriladas após a mercerização, a acetilação se torna mais eficiente, utilizando ácidos que substituem os grupos hidroxilas pelo grupo acetato alterando suas características de modo a torná-las hidrofóbicas (Teli & Valia, 2013). Recentemente os LIP começaram a ser utilizados nos tratamentos de biomassa. Eles são sais orgânicos líquidos à temperatura ambiente e constituídos inteiramente por íons. Por não emitirem substâncias tóxicas são considerados ecologicamente corretos (Rocha et al., 2014) e sua utilização no pré-tratamento aumenta o tamanho dos poros e a superfície específica da fibra melhorando a sua sorção (Mohtar et al., 2017).

O presente estudo analisou o uso de fibras de coco tratadas na adsorção de óleo derramado em ambientes marinhos a fim de comparar os resultados nos métodos tradicionais de tratamento com o método inovador (LIP). O estudo da cinética e do equilíbrio da adsorção foi realizado para determinar o mecanismo limitante da adsorção, bem como a capacidade máxima de adsorção de óleo para as fibras de coco estudadas.

2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.1. Caracterização morfológica

Através da análise no MEV, foi possível observar uma grande irregularidade na superfície das fibras *in natura*, além dos poros (Figura 1a). Após os tratamentos, a fibra mercerizada/acetilada aumentou a área rugosa na seção transversal, em comparação com a fibra *in natura* (Figura 1b). A fibra com LIP, por outro lado, apresentou maior número de poros (Figura 1c), resultante da desobstrução a partir do tratamento com este solvente orgânico. Dessa forma, as fibras tratadas quimicamente possuem mais espaços disponíveis para sorção.

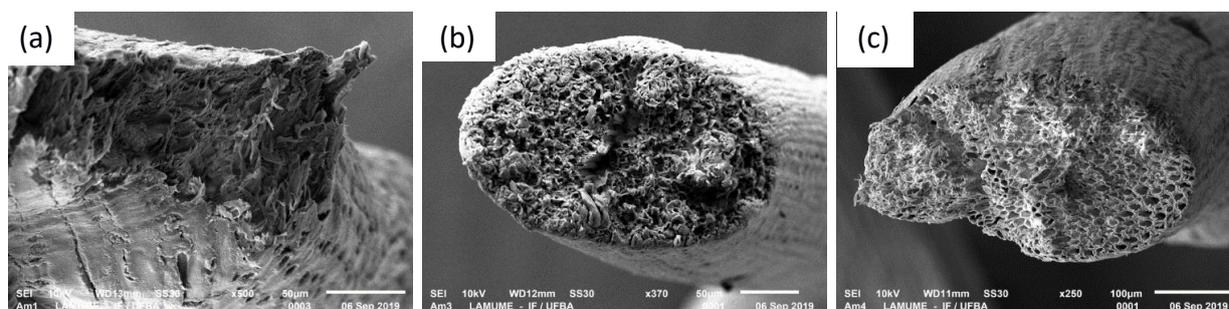


Figura 1- MEV fibra de coco (a) *in natura*, (b) mercerizada/acetilada e (c) LIP.

2.2. Teste de cinética e de equilíbrio de sorção

Os resultados cinéticos das fibras estão expressos na Figura 2a. Em todas as fibras estudadas (fibra *in natura*, mercerizada/acetilada e com LIP) o comportamento cinético foi bem semelhante. Houve uma sorção acentuada até os 5 minutos e em seguida a sorção permanece constante (de acordo com o teste de Tukey), exceto para fibra *in natura* que houve uma pequena dessorção em 90min resultante da interferência da hidrodinâmica simulada. Esse comportamento constante

ocorre, pois, a quantidade inicial de poros e superfície disponível nas fibras são ocupados ao longo do tempo, reduzindo a disponibilidade e consequentemente a capacidade de sorção. A partir desses resultados, o tempo de 5 minutos possui eficiência mais significativa na adsorção, sendo necessário um tempo mínimo de contato entre o material adsorvente e o petróleo para remover petróleo em ambiente marinho.

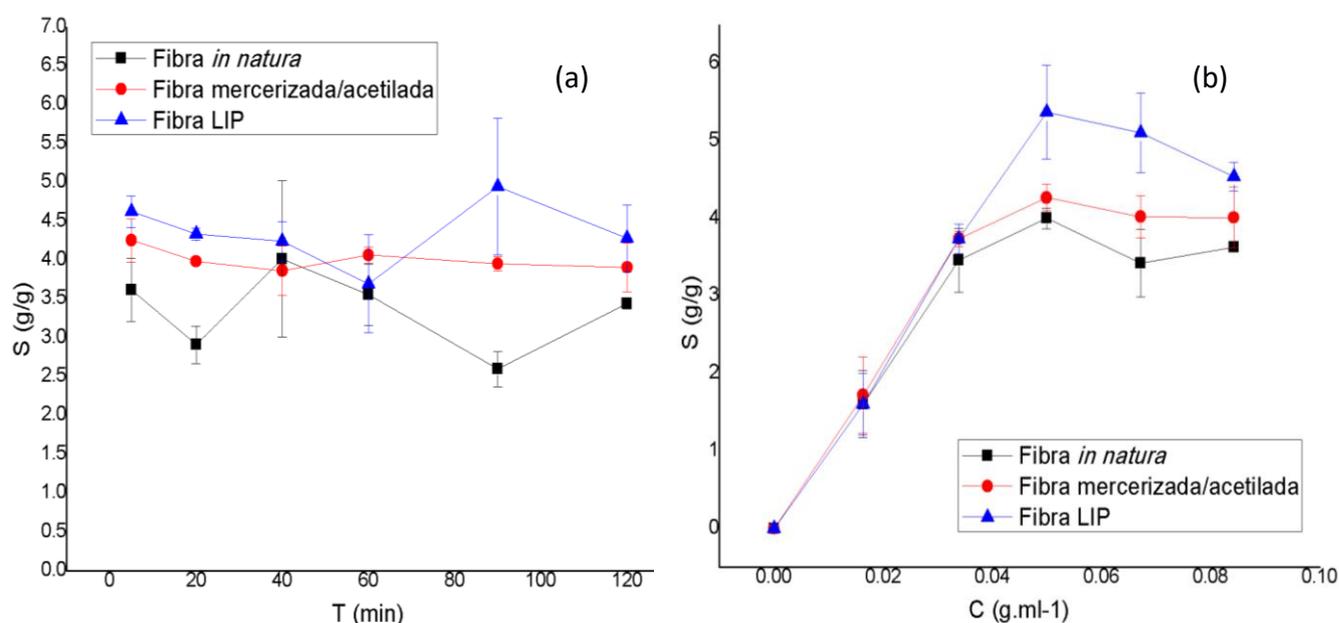


Figura 2- Comportamento cinético (a) e de equilíbrio de sorção (b) das fibras de coco.

Os parâmetros cinéticos foram calculados a partir da regressão não-linear para cada um dos modelos estudados (pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem). Os valores de R^2 foram maiores para o modelo de pseudo-segunda ordem confirmando que ele se ajusta melhor aos dados experimentais. Esse melhor ajuste também está relacionado pela proximidade obtida pelos valores de q_e (capacidades de adsorção do soluto em equilíbrio) experimentais com os valores de q_e calculados. Com o modelo de pseudo-segunda ordem definido, o mecanismo limitante do processo global de adsorção do petróleo é a quimissorção, envolvendo transferência de elétrons com formação de forças covalentes entre adsorvato e adsorvente.

Com os resultados obtidos através do equilíbrio de adsorção de petróleo com as fibras de coco *in natura*, mercerizadas/acetiladas e LIP (Figura 2b) foi possível observar que em todas as fibras estudadas o equilíbrio foi atingido na concentração de aproximadamente 0,05 g.mL⁻¹ com a sorção de 4,00 g/g para a fibra de coco *in natura*, 4,27 g/g para a fibra mercerizada/acetilada e 5,37 g/g para a fibra com LIP. Logo, a fibra com LIP adsorve 20,5% a mais que a fibra de coco mercerizada/acetilada e 25,5% a mais que a fibra *in natura*. Os resultados de sorção da fibra de coco com LIP é eficiente em relação a sorção encontradas em outros estudos: a fibra de bananeira, com 4,5 g/g adsorvida (El-Din et al., 2018), a fibra de palma adsorvendo 5,31 g/g (Abdelwahab et al., 2017), a fibra de coco *in natura* com 0,58 g/g (Khan et al., 2004) e a fibra de coco mercerizada/acetilada com sorção de 1,50 g/g (Cardoso et al., 2018).

Os resultados experimentais do equilíbrio de adsorção foram correlacionados utilizando os modelos de Langmuir, Freundlich e Sips e os parâmetros foram ajustados através das equações não lineares dos modelos. O modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais de equilíbrio foi a isoterma de Sips para todas as fibras estudadas, de acordo com os valores encontrados pelo coeficiente de correlação. Logo, quando aplicado em baixas concentrações de petróleo, a adsorção da fibra de coco se reduz a isoterma de Freundlich (multicamadas), enquanto, à altas concentrações, o modelo prevê uma capacidade de adsorção em monocamadas (Langmuir).

3. CONCLUSÃO

A fibra com LIP obteve maior sorção de petróleo, seguida da fibra mercerizada/acetilada e fibra *in natura*. O modelo cinético que melhor ajustou aos dados experimentais foi o pseudo-segunda ordem. Além disso, os dados experimentais apresentaram maior correlação com o modelo Sips para todas as fibras estudadas. Logo, a substituição dos métodos tradicionais de tratamento pelos LIP é promissora, pois os LIP são ambientalmente favoráveis por se tratar de um solvente “verde” e reutilizável.

4. AGRADECIMENTO

Os autores agradecem o apoio financeiro do Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – PRH-ANP e do Projeto REBICOP.

5. REFERÊNCIAS

- ABDELWAHAB, O, NASR, SM, THABET, WM. Palm fibers and modified palm fibers adsorbents for different oils. *Alexand. Eng. J.*, v. 56, n. 4, p. 749–755, 2017.
- ANUZYTE, E, VAISIS, V. Natural oil sorbents modification methods for hydrophobicity improvement. *Energ. Proc.*, v. 147, p. 295–300, 2018.
- ASADPOUR, R, SAPARI, NB, ISA, MH, KAKOOEI, S. Acetylation of oil palm empty fruit bunch fiber as an adsorbent for removal of crude oil. *Environ. Sci. and Pollut. Res.*, v. 70, p. 1220–1228, 2016.
- BHARDWAJ, N, BHASKARWAR, AN. A review on sorbent devices for oil-spill control. *Environ. Pollut.*, v. 243, p. 1758–1771, 2018.
- CARDOSO, CKM, CARDOSO, RPG, CAVALCANTE, BMN, MOREIRA, ITA, LOBATO, AKCL. Adsorção de petróleo derramado em ambientes marinhos através de fibras naturais residuais tratadas. *III Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis*, n. 83, 2018.
- EL-DIN, AG, AMER, AA, MALSH, G, HUSSEIN, M. Study on the use of banana peels for oil spill removal. *Alexand. Eng. J.*, v. 57, n. 3, p. 2061–2068, 2018.
- KHAN, E, VIROJNAGUD, W, RATPUKDI, T. Use of biomass sorbents for oil removal from gas station runoff. *Chemosphere*, v. 57, p. 681–689, 2004.
- MOHTAR, SS, BUSU, TNZT, NOOR, AM, SHAARI, N, MAT, H. An ionic liquid treatment and fractionation of cellulose, hemicellulose and lignin from oil palm empty fruit bunch. *Carbohy. Polym.*, v. 166, p. 291–299, 2017.
- ROCHA, EGA, DA COSTA, AC, AZNAR, M. Use of protic ionic liquids as biomass pretreatment for lignocellulosic ethanol production. *Chem. Eng. Trans.*, v. 37, p. 397–402, 2014.
- TELI, MD, VALIA, SP. Acetylation of banana fibre to improve oil absorbency. *Carbohy. Polym.*, v. 92, n. 1, p. 328–333, 2013.