

AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE SORÇÃO DO ÓLEO DIESEL, DA ÁGUA DESTILADA E DA ÁGUA SALINA PELA FIBRA DE MESOCARPO DE COCO

Clara S. Costa¹, Hyago M. Cavalcanti¹; Rosangela R. L. Vidal¹

¹Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Departamento de Físico-Química

Palavras-Chave: lignocelulósica, cinética de sorção, componentes líquidos

Introdução

O derramamento de óleo consiste na liberação de hidrocarbonetos de origem petrolífera no ambiente, em áreas marítimas e terrestres, resultante de acidentes ou atividades operacionais causando a contaminação de corpos hídricos ao redor do mundo e gerando impactos ambientais com efeitos prolongados (El Gheriany et al., 2020). A indústria de petróleo é a principal responsável pela poluição por óleo no meio ambiente (Rajak et al., 2018) e tem enfrentado o desafio de reduzir os compostos orgânicos em seus efluentes para atender aos requisitos estabelecidos pelos órgãos reguladores ambientais (Silva et al., 2023). Após um derramamento, é essencial realizar a remoção e limpeza da maneira mais rápida e eficiente (Sidik et al., 2012). O óleo derramado no mar passa por diversos processos biológicos, químicos e físicos, tais como: espalhamento, oxidação, foto-oxidação, dispersão, evaporação, emulsificação, dissolução, biodegradação e sedimentação (Bruno et al., 2006). Diversas técnicas são utilizadas para o manejo de derramamentos de óleo, incluindo *skimmers*, queima controlada, biorremediação e aplicação de sorventes e dispersantes. Cada uma dessas abordagens apresenta suas próprias vantagens e limitações. Por exemplo, as queimadas e a dispersão podem causar poluição secundária, gerando impacto na qualidade do ar, nos recursos hídricos e nos ecossistemas. Os *skimmers* são utilizados para recolher quantidades de petróleo em larga escala, que devem ser transportados para locais alternativos (Abdelwahab et al., 2014). Dentre essas técnicas, a adsorção é vista como uma abordagem direta e eficaz, particularmente quando se utilizam sorventes naturais de baixo custo (Lv et al., 2018). Souza et al. (2022) analisaram o desempenho da fibra de mesocarpo de coco na adsorção de óleo diesel Shel Evolux B S10 e foi sugerido que esta fibra apresenta boa eficiência de adsorção para níveis médios de contaminação por óleo derramado, sendo uma alternativa aos adsorventes sintéticos. A fibra de mesocarpo de coco é um material lignocelulósico composto em sua maioria por celulose, lignina e hemicelulose. A celulose e a hemicelulose, ambas com características hidrofílicas, interagem preferencialmente com a água (Cocero et al., 2018), o que pode limitar a absorção de óleo pela fibra. A aparente natureza hidrofóbica da fibra pode ser atribuída à presença de lignina e a uma camada de cera em sua superfície (Mishra et al., 2020). Esses componentes hidrofóbicos e oleofílicos podem tornar mais simples a captura de moléculas de óleo. O estudo da cinética de sorção é importante no tratamento de efluentes, pois oferece informações valiosas sobre o mecanismo do processo de sorção (Sidik et al., 2012). O objetivo principal deste trabalho foi avaliar a eficiência da sorção de óleo diesel, água salina e água destilada pela fibra de mesocarpo de coco, através de estudos de cinética de sorção em sistemas em batelada. O mecanismo de adsorção foi analisado por meio da aplicação de modelos cinéticos.

Material e Métodos

A fibra de mesocarpo de coco, proveniente da cidade de Ilhéus – Bahia, foi utilizada como biossorvente, referido aqui como FMC. A FMC foi previamente lavada com água destilada e seca a 60°C. Os componentes líquidos utilizados foram o óleo diesel (OD), obtido em um posto de gasolina em Salvador – Bahia, com 10 mg de enxofre/kg de óleo (S10), a água destilada (AD) e água salina (AS). A AS foi preparada com cloreto de sódio P.A.(NaCl) da Êxodo Científica e cloreto de cálcio P.A.(CaCl₂.2H₂O) da Synth, dissolvidos em AD. Os sais e o OD foram usados nos experimentos de sorção sem pré-tratamento.

Caracterização do OD

A massa específica e a viscosidade do OD foram determinadas utilizando viscosímetro Stabinger SVM 3000, conforme a norma ASTM D7042.

Composição química da FMC

A composição química da FMC foi determinada pelo método de van Soest. A percentagem de hemicelulose, celulose e lignina foi obtida a partir das Equações 1, 2 e 3, respectivamente (Silva et al.,2023). Em que FDA e FDN referem-se a porcentagem da fibra solúvel em detergentes ácido e neutro, respectivamente, L indica a porcentagem de lignina na amostra, m_{L+C} é massa da lignina e cadinho, m_c é a massa do cadinho e m_i é massa inicial de FMC.

$$\% \text{ Hemicelulose} = \% \text{ FDN} - \% \text{ FDA} \quad (\text{Eq. 1}); \quad \% \text{ Celulose} = \% \text{ FDA} - \% \text{ L} \quad (\text{Eq. 2});$$

$$\% \text{ Lignina} = \frac{m_{L+C} - m_c}{m_i} \times 100 \quad (\text{Eq. 3})$$

Cinética de sorção

A cinética de sorção da FMC na presença de OD, AS e AD foi verificada em batelada e os resultados foram obtidos por gravimetria. Os experimentos cinéticos ocorreram variando o tempo de contato de 10min a 3 h, mantendo constantes a quantidade de FMC (0,025 g), o volume do componente líquido (30 mL), a rotação do shaker (140 rpm) e a temperatura (35 °C). Os experimentos foram realizados em triplicata. Cerca de 0,025 g da FMC foi adicionada em tubo Falcon com volume de 50 mL, contendo 30 mL de cada componente líquido (OD, AS ou AD). Em seguida, os tubos Falcon foram postos em um Shaker (Tecnal, TE-420) horizontalmente, a fim de promover maior interação entre a fibra e o componente líquido. Após o tempo de contato, as FMCs foram drenadas em média por 30 min, utilizando peneiras de aço inox com aberturas de 5 mm. A capacidade de sorção (g de óleo/g de fibra) de cada componente líquido pela FMC, no tempo t, foi obtida através da Equação 4.

$$qt = \frac{(\text{massa final} - \text{massa inicial})}{\text{massa inicial}} \quad (\text{Eq. 4})$$

O caráter de hidrofobicidade da FMC foi observado a partir dos dados de cinética de sorção de cada componente líquido pela FMC. O mecanismo de sorção foi avaliado a partir da aplicação dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO), utilizando as equações linearizadas (Equações 5 e 6), respectivamente, aos dados experimentais. Em que qt e qmax são as capacidades de sorção de cada componente líquido no

tempo t e no equilíbrio cinético, respectivamente; $k_1(1/h)$ e $k_2(g/g.h)$ são as constantes cinéticas para os modelos de PPO e PSO, respectivamente (Silva et al.,2023).

$$\log(q_{max} - q_t) = \log q_{max,calc} - \frac{K_1}{2,303} t \quad (\text{Eq. 5});$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_{máx,calc}^2} + \frac{1}{q_{max,calc}} t \quad (\text{Eq. 6})$$

Resultados e Discussão

A massa específica e a viscosidade aparente do OD dependem da temperatura (Tabela 1). Quando maior for a temperatura menor será o valor da massa específica e da viscosidade aparente.

Tabela 1. Massa específica e viscosidade aparente do OD em diferentes temperaturas

Temperatura (°C)	Massa específica (g/cm ³)	Viscosidade aparente (mPa.s)
25	0,832	3,25
35	0,825	2,59
45	0,818	2,11

De acordo com o método de van Soest, a FMC é construída por 28,18% de lignina, 17,29% de hemicelulose e 33,58% de celulose, com 79,06% de FDN e 61,77% de FDA. A lignina possui caráter hidrofóbico e a celulose e a hemicelulose são de caráter hidrofílico.

A cinética de sorção dos componentes líquidos (OD, AD e AS) pela FMC é mostrada na Figura 1. É possível observar que a capacidade de sorção dos componentes líquidos pela FMC aumenta com o tempo de contato, até o equilíbrio ser alcançado. O mecanismo de sorção ocorreu em duas etapas, uma etapa rápida, nos primeiros minutos de contato, e outra lenta (1 a 3 h em OD ou AD; 0,67 h (40 min) a 3 h em AS). Durante a etapa rápida, os sítios de sorção na fibra estão livres para sorção do componente líquido. Já na etapa lenta, os sítios de sorção diminuem, dificultando a interação componente líquido - fibra. Nesta etapa, a capacidade de sorção do componente líquido pela fibra aumenta lentamente até o patamar de equilíbrio ser observado (Lv et al., 2018). Na presença de AD, o equilíbrio foi atingido primeiro (a partir de 0,17 h ou 10 min), seguido por OD (a partir de 0,67 h ou 40 min) e por AS (a partir de 2 h). Os valores de capacidade de sorção máxima em AS, em AD e em OD foram de $3,13 \pm 0,22$ g/g, $2,89 \pm 0,27$ g/g e $1,70 \pm 0,36$ g/g, respectivamente. Estes resultados sugerem que a FMC interage com AS, AD e OD, mas, preferencialmente com o AD e AS, possivelmente, devido à presença de celulose e hemicelulose na fibra de caráter hidrofílico. Ao se comparar os valores máximos de capacidade de sorção da fibra em AS e em AD, observa-se um valor de q_t um pouco maior em AS, provavelmente, devido à grande quantidade de sais presente nesta água. As moléculas de sais hidratados são mais pesadas do que as moléculas de água destilada (na ausência de sais).

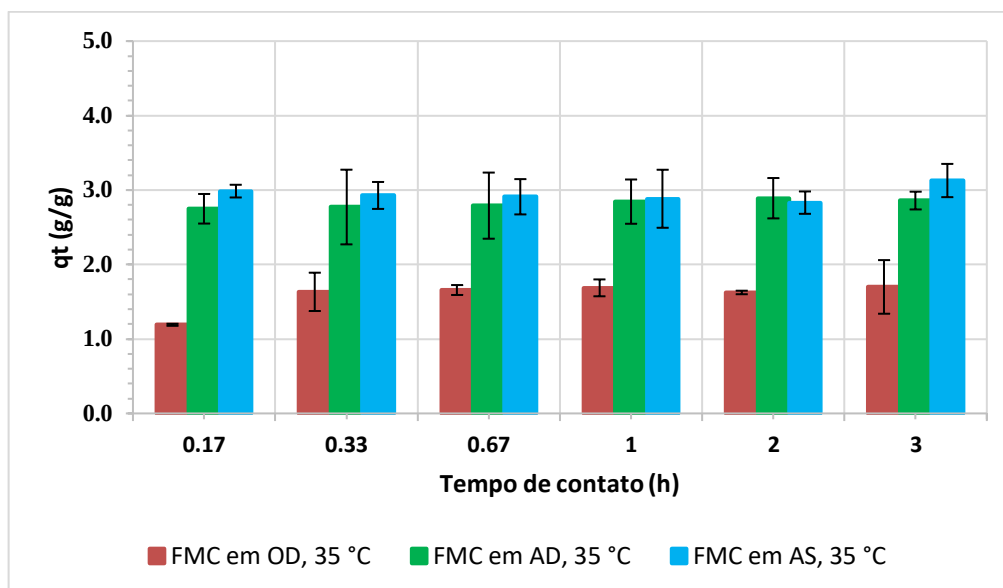


Figura 1: Capacidade de sorção dos componentes líquidos (AD, AS e OD) pela FMC em função do tempo de contato, a 35 °C (308 K).

As capacidades de sorção dos componentes líquidos (OD, AS ou AD) pela FMC (Figura 1), obtidos a partir dos experimentos de cinética de sorção, permitem identificar a seletividade da FMC (biossorvente) com relação ao OD e a água (salina ou destilada). As capacidades de sorção da AD e AS pela FMC foram maiores do que aquelas em OD, indicando que a FMC interage preferencialmente com a água. Esse comportamento foi observado desde o início do contato (Figura 1). Este resultado sugere que a FMC interage tanto com água quanto com óleo, mas exibiu maior afinidade pela água (destilada ou salina), indicando o caráter hidrofílico da fibra. Além disso, este resultado corrobora com a porcentagem dos constituintes na FMC determinada pelo método de van Soest, em que foi observado maior teor dos constituintes de caráter hidrofílico (33,58% de celulose e 17,29% de hemicelulose) comparado ao de caráter hidrofóbico (28,18% de lignina).

Os dados experimentais cinéticos foram avaliados a partir de modelos cinéticos PPO e PSO (Tabela 3). É possível observar que o modelo PSO foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, uma vez que os valores de $q_{max,calc}$ se aproximam dos valores de $q_{max,exp}$, com valor de R^2 mais próximo de 1. Esse resultado sugere que a interação entre FMC com os componentes líquidos é do tipo pseudo-química, atribuída a forte interação com a superfície da fibra.

Tabela 3: Dados de cinética de sorção dos componentes puros (OD, AD e AS) pela FMC, para os modelos cinéticos PPO e PSO, respectivamente, e do volume do sorbato de cada sistema utilizado, a 308 K.

Modelo cinético	Sorbato	V ^a (mL)	q _{max} ^b (g/g)	q _{max,calc} ^c (g/g)	K ₁ ^d (1/h)	R ²
PPO	OD	30	1,70	0,14	0,08	0,0026

	AS	30	2,89	0,34	0,14	0,0190
	AD	30	3,13	0,32	0,53	0,1283
	Sorbato	V^a	q_{max}^b	q_{max,calc}^c	K₂^d	R²
		(mL)	(g/g)	(g/g)	(g/g.h)	
PSO	OD	30	1,70	1,70	21,63	0,9989
	AS	30	2,89	3,06	10,90	0,9960
	AD	30	3,13	2,87	43,36	0,9999

^aV = Volume do sorbato;

^bq_{max} = Capacidade de sorção máxima experimental;

^cq_{max,calc} = Capacidade de sorção máxima calculada;

^dk₁ e k₂ = Constantes cinética de PPO e PSO, respectivamente

Conclusões

Os resultados de cinética de sorção dos componentes líquidos (OD, AD e AS) pela FMC nas condições avaliadas neste trabalho, mostraram que a FMC interage tanto com a água quanto com o óleo. Contudo, a capacidade de adsorção foi superior para a AD e AS em comparação com o OD, sugerindo que a FMC apresenta uma maior afinidade pela água. Esse comportamento evidenciou o caráter hidrofílico dessa fibra, corroborando com a composição da fibra determinada pelo método de van Soest.

Os dados indicaram que o modelo cinético pseudo-segunda ordem se ajustou melhor aos dados experimentais, para os sistemas avaliados (FMC na presença do OD, AD e AS), sugerindo que o mecanismo de sorção é governado pelas fortes interações entre a superfície da fibra e cada componente líquido, do tipo pseudo-química.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq-IC/UFBA pela bolsa de Iniciação Científica, e ao projeto USINA pelo suporte financeiro.

Referências

- ABDEWAHAB, O. Assessment of raw luffa as a natural hollow oleophilic fibrous sorbent for oil spill cleanup. Alex Eng J 53, 213-218, 2014.
- Bruno A.P.V. Poluição por petróleo nos ambientes marinhos e costeiros. Marinho, PPORPNOS; Costeiro, E. PRÓ REITORIA DE PÓS – GRADUAÇÃO E PESQUISA CURSO DE LICENCIATURA EM CIÊNCIAS BIOLÓGICAS, 2006.
- COCERO, M. J.; CABEZA, A.; ABAD, N.; ADAMOVIC, T.; VAQUERIZO, L.; MARTINEZ, C. M.; PAZO-CEPEDA, M. V. Understanding biomass fractionation in subcritical & supercritical water. J Supercrit Fluids, 133, 550-565, 2018.
- EL GHERIANY IA, EL SAQA FA, AMER AEA, HUSSEIN M. Oil spill sorption capacity of raw and thermally modified orange peel waste. Alex Eng J 59, 925-932, 2020.
- LV, N., WANG, X., PENG, S., ZHANG, H., LUO, L. Study of the kinetics and equilibrium of the adsorption of oils onto hydrophobic jute fiber modified via the sol-gel method. International journal of environmental research and public health, 15(5), 969, 2018.



MISHRA L., BASU G. Coconut fibre: its structure, properties and applications. Handbook of Natural Fibres 1(2): 231-255, 2020.

RAJAK VK, KUMAR S, THOMBRE NV, MANDAL A. Synthesis of activated charcoal from saw-dust and characterization for adsorptive separation of oil from oil-in-water emulsion. Chem Eng Commun 205(7), 897-913, 2018.

SIDIK SM, JALIL AA, TRIWAHYONO S, ADAM SH, SATAR MAH, Hameed BH (2012). Modified oil palm leaves adsorbent with enhanced hydrophobicity for crude oil removal. Chem Eng J 203, 9-18, 2012.

SILVA, M. S., FRETU, R., VIDAL, R. R. L. Cotton linter as biosorbent: removal study of highly diluted crude oil-in-saline water emulsion. International Journal of Environmental Science and Technology, 20(2), 2111-2126, 2023.

SOUZA L., VÉLEZ H.A.V., LEITE P.H.C. (2022). Cinética de adsorción de diesel por bioadsorbentes de fibra in natura de coco (cocos nucifera). Revista ION, 35: 117-131, 2022.