



REMOÇÃO DE ÓLEO DIESEL DE CORRENTES DE PETRÓLEO POR MEIO DA UTILIZAÇÃO DE ESFERAS DE QUITOSANA

D. C. Aragão¹; P. V. S. Farias¹; M. V. Farias¹; L. M. Correia¹; T. V. Carvalho²; R. S. Vieira¹

1-Grupo de Pesquisas em Separações por Adsorção, Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal do Ceará - Campus do Pici – Fortaleza- CE – Brasil

Telefone: (85) 3366-9611 – Fax: (85) 3217-1662 – Email: rodrigo@gpsa.ufc.br

2- PADETEC (Parque de Desenvolvimento Tecnológico) – Universidade Federal do Ceará Campus do Pici – Fortaleza- CE – Brasil

RESUMO: Poluentes derivados das atividades petrolíferas juntamente a metais traços estão entre os graves problemas ambientais enfrentados pela humanidade neste século. Paralelamente ao crescente acúmulo de problemas ambientais, cientistas buscam o desenvolvimento de novas técnicas de despoluição. A procura por tecnologias limpas tem se voltado para a busca de polímeros naturais para imobilização de moléculas poluentes. Nesse contexto, a quitosana é vista como uma matéria prima de grande potencial para o desenvolvimento de novas matrizes despoluidoras. Neste trabalho, esferas de quitosana, utilizadas como adsorvente, foram colocadas em soluções de óleo diesel e hexano com concentrações diferentes, seguindo-se com os ensaios de adsorção estático e suas concentrações iniciais e finais medidas num fluorímetro. Isso permitiu calcular a capacidade de adsorção das esferas e o percentual de óleo removido a partir das soluções. Os resultados de equilíbrio foram melhor descritos pelo modelo de Langmuir-Freundlich, contabilizando os efeitos de heterogeneidade do adsorvente.

PALAVRAS-CHAVE: petróleo; problemas ambientais; tecnologias limpas; quitosana.

ABSTRACT: Pollutants from petroleum activities and trace metals are among the biggest environmental problems facing the humanity in this century. In the same time to the crescent accumulation of environmental problems, scientists have been developed new techniques for depollution. Natural polymers have been used to immobilize pollutant molecules. In this context, chitosan, is a raw material with great potential for the development of new unpolluted arrays. In this work, spheres of chitosan were used as adsorbent. They were placed in solutions of diesel oil and hexane, at different concentrations, following with static adsorption experiments. The adsorption capacity of the spheres and the percentage of oil removed from the solutions were obtained. The equilibrium results were better fitted to the Langmuir-Freundlich model, accounting the heterogeneity effects of the adsorbent.

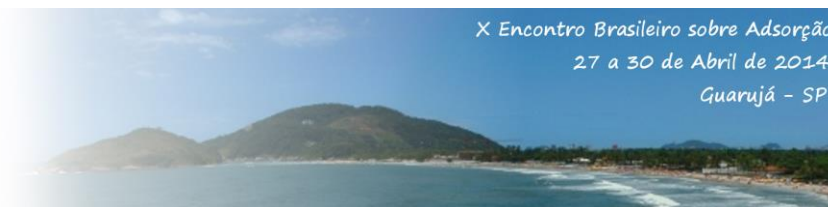
KEYWORDS: oil; environmental problems; clean technologies; chitosan.

1. INTRODUÇÃO

O petróleo e seus derivados impulsionam a economia mundial, por meio da produção de energia e da indústria petroquímica. Contudo, as atividades de extração, refinamento, estocagem e transporte representam um grande risco ambiental devido a ocorrência de vazamentos rotineiros, derramamentos acidentais ou intencionais

(SHIRAKAWA *et al.*, 2001). Os poluentes derivados dessas ações juntamente com os metais traços estão entre os graves problemas ambientais enfrentados pela humanidade neste século.

Paralelamente ao crescente acúmulo de problemas ambientais, cientistas buscam o aperfeiçoamento e o desenvolvimento de novas técnicas de despoluição.



A procura por tecnologias limpas, menos agressivas ao meio ambiente tem se voltado para a busca de polímeros naturais para imobilização de moléculas poluentes. Nesse contexto, a quitina é vista como uma matéria prima de grande potencial para o desenvolvimento de novas tecnologias despolidoras.

A quitina, segundo polissacarídeo mais abundante na natureza, encontra-se presente em exoesqueleto de crustáceos, insetos, moluscos e fungos. A sua produção advém da carapaça dos crustáceos, que contém cerca de 15 a 25% de quitina (MATHUR e NARANG, 1990).

Polissacarídeos são macromoléculas com dezenas, centenas e até milhares de açúcares simples unidos por ligações glicosídicas do tipo β (1 \rightarrow 4) e são encontrados em plantas, animais e microrganismos, como bactérias e fungos (McMURRY, 1996).

A desacetilação da quitina leva à obtenção da quitosana, seu mais importante derivado, cuja estrutura primária é idêntica à da quitina, a não ser pelo fato que na quitosana predominam as unidades 2-amino-2-desoxi-D-glicopiranosose, conforme ilustração seguinte.

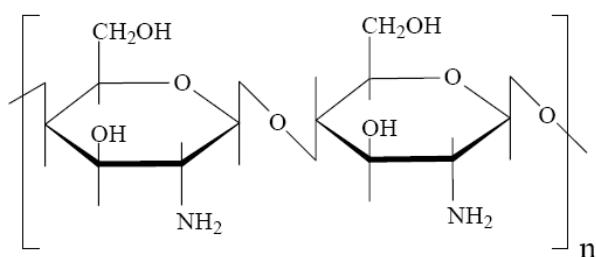


Figura 1. Estrutura química da quitosana.

A quitosana, polissacarídeo de cadeia linear, catiônico com a adição de prótons do grupo amino (NH_3^+), diferencia-se da quitina em termos de proporção de grupos aminos e quanto à solubilidade (MOURA, 2005; VARMA, DESHPANDE e KENNEDY, 2004). Por apresentar tais grupos aminos livres, permite que a quitosana aumente sua capacidade de reação com várias moléculas, tornando-se o biopolímero com maior disponibilidade de grupos pendentes, podendo ser empregada tanto nas formas de pó, esferas ou filmes (AIROLDI, 2008).

O termo quitosana abrange o conjunto de copolímeros que contém, ao menos 60% de unidades 2-amino-2-desoxi-D-glicopiranosose. Em função de suas composições distintas, os

polímeros apresentam propriedades bem diferentes. Do ponto de vista prático, é a solubilidade que permite a distinção mais simples e rápida, haja vista que quitosanas são solúveis em soluções aquosas diluídas de vários ácidos, mas a quitina não é solúvel nesses meios, sendo dissolvida apenas em poucos sistemas solventes. (AIROLDI, 2008)

Além de ser um material natural, abundante e de baixo custo, a quitosana é um ótimo adsorvente de metais pesados, pois apresenta capacidade de formar complexos com íons de metais de transição em solução aquosa e provocar a neutralização de soluções ácidas. (JANEGITZ *et al.*, 2007)

A preparação de esferas de quitosana é uma estratégia para incrementar a sua capacidade de adsorção de frações de petróleo (poluentes orgânicos), haja vista que possuem uma área superficial maior do que a quitosana em flocos. Ademais, as esferas apresentam cinéticas de adsorção mais rápidas e maior facilidade de manuseio e operação.

Neste trabalho, além da preparação de esferas, objetivou-se a determinação da concentração de equilíbrio do óleo diesel, bem como a medida da capacidade adsorviva e o percentual de remoção de óleo numa mistura diesel e hexano. Com isso, foi possível construir isotermas de adsorção do óleo e contabilizar de forma adequada os efeitos da heterogeneidade do adsorvente.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização desse estudo, utilizou-se a quitosana da empresa Polymar S/A, com grau de desacetilação (85.9 %); óleo diesel comercial e hexano, com grau de pureza (98.5 %).

3.1. Preparação das Esferas de Quitosana

Para a preparação das esferas, 30g de quitosana em pó (Polymar S/A) foram pesadas e dissolvidas em 950mL de água destilada. Deixou-se essa solução sob agitação por aproximadamente 1 hora em um agitador mecânico. Passado esse tempo, ainda sob agitação, adicionou-se 50mL de ácido acético (CH_3COOH), obtendo, dessa forma, uma solução 5% (v/v) de ácido acético e quitosana.

Quando a solução encontrou-se completamente solubilizada, aproximadamente 4



horas após a adição do ácido, retirou-se essa solução do agitador.

Preparou-se então 1L de uma solução de hidróxido de amônio (NH₄OH) 50% (v/v) a qual era utilizada como solução coagulante. A solução de quitosana era gotejada através da utilização de uma bomba peristáltica na solução coagulante e assim, obtinha-se a formação das esferas de quitosana, permanecendo por 24 horas. De acordo com a Figura 2 é possível perceber o esquema utilizado para produção das esferas de quitosana.

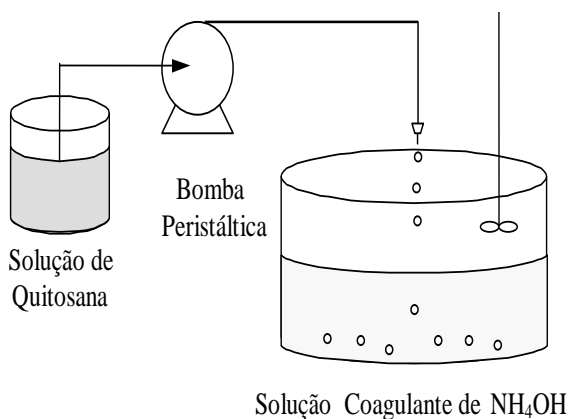


Figura 2. Representação esquemática da produção das esferas de quitosana.

Passado esse período de tempo, as esferas passaram por um processo de lavagem utilizando água destilada até que fosse atingido um pH igual a 7. Em seguida, as esferas foram colocadas na estufa por um tempo de 72 h/ 80°C.

3.2. Testes de Capacidade de Adsorção

O meio orgânico poluente que foi utilizado nessa atividade foi o óleo diesel. O equipamento utilizado para efetuar a leitura das concentrações antes e após o ensaio de adsorção foi o fluorímetro (Fluorochek II). Tal equipamento, no entanto, só realizava leituras de concentrações de até 100 ppm, sendo necessário diluições quando utilizava-se concentrações maiores, como para os experimentos de concentração até 340 ppm.

Desse modo, para que o ensaio de adsorção pudesse ser realizado com sucesso, primeiro o óleo diesel puro foi diluído no solvente hexano (CH₃(CH₂)₄CH₃) até uma concentração de 100 ppm para o preparo de uma solução-mãe e, a partir dessa concentração, sucessivas diluições de 20 em 20 ppm foram realizadas.

Essas soluções diluídas eram colocadas dentro de frascos numerados conforme mostrados no Quadro 1 a seguir:

Frasco	Volume Hexano (mL)	Volume Óleo Diesel 100 ppm (mL)	Fator de Conversão
1	9,50	0,50	20,00
2	8,75	1,25	8,00
3	8,50	1,50	6,66
4	8,25	1,75	5,71
5	8,0	2,00	5,00

Quadro 1. Proporção volumétrica de óleo e hexano para o teste de adsorção.

O fator de conversão de cada uma dessas diluições foi calculado conforme a Equação (01):

$$f = \frac{V_{\text{solução diluída (total)}} \text{ (mL)}}{V_{\text{óleo diesel na diluição}} \text{ (mL)}} \quad (01)$$

Preparadas as diluições, foi retirada uma alíquota de 3mL de cada um desses frascos e colocada em tubo de ensaio de vidro. Nesse instante o trabalho foi realizado em duplicata: os tubos com numeração 1.1 e 1.2 possuíam alíquotas do frasco 1; os com numeração 2.1 e 2.2 possuíam do frasco 2, e assim sucessivamente, conforme mostrado no Quadro 2, mais adiante. A cada tubo de ensaio foram colocados aproximadamente 0,3g de esferas de quitosana secas.

Com isso, os tubos foram colocados em um agitador rotativo, onde permaneceram por um período de 4 horas. Passado esse tempo, eles foram acoplados em um suporte para tubos e esperou-se mais algum tempo até que houvesse total decantação das esferas.

Por fim, as esferas foram retiradas dos tubos e a solução de óleo diesel foi levada para a análise da concentração de óleo diesel remanescente, utilizando o Fluorímetro.

3.3. Avaliação da Capacidade de Adsorção no Equilíbrio (Q_e)

A capacidade de adsorção das esferas de quitosana e o percentual de remoção de óleo nas soluções podem ser calculados, respectivamente segundo as Equações (02) e (03) seguintes:

$$Q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (02)$$

$$R\% = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} 100 \quad (03)$$

Onde:

Q_e = Capacidade de adsorção (mg/g)

C_o = Concentração inicial de óleo (ppm)

C_e = Concentração final ou concentração de equilíbrio (ppm)

V = Volume da solução (L)

m = massa de esferas de quitosana seca (g)

$R\%$ = percentual de remoção de óleo

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Utilizando-se das Equações (02) e (03), pode-se construir o Quadro 2 seguinte, que nos apresenta, além dos dados fixados anteriormente – volume da diluição, massa das esferas e fator de conversão – os valores de concentração encontrados durante o estudo no Fluorímetro e ainda os resultados de capacidade adsorptiva e percentual de remoção de óleo.

		C_o (ppm)	C_{eq} (ppm)	Q_e (mg/g)	R %
Frasco 1	1	3	2	0,197	33,3
	2	3	2	0,198	33,3
Frasco 2	3	15	10	0,399	33,3
	4	15	10	0,399	33,3
Frasco 3	5	25	17	0,532	32,0
	6	25	17	0,531	32,0
Frasco 4	7	43	32	0,623	25,5
	8	43	32	0,626	25,5
Frasco 5	9	58	45	0,645	22,4
	10	58	45	0,649	22,4

Quadro 2. Capacidade de adsorção e percentual de remoção do óleo.

Com os resultados encontrados e expostos no Quadro 2, foi possível construir a isoterma de Adsorção Q_e (mg/g) versus C_{eq} (ppm). Esse gráfico nos mostra que após atingir uma determinada

concentração, as esferas atingem sua capacidade adsorptiva máxima, tornando-se praticamente constante. Esses dados experimentais foram descritos por dois modelos de adsorção: Langmuir e Langmuir-Freundlich, conforme descrevem as equações abaixo:

$$q = \frac{Q_{m\acute{a}x} K_L C_{eq}}{1 + (K_L C_{eq})} \quad (04)$$

Em que q (mg/g) é a quantidade da espécie adsorvida por grama de adsorvente, C_{eq} (ppm) é a concentração de equilíbrio do adsorbato na solução, $Q_{m\acute{a}x}$ (mg/g) é capacidade máxima do adsorvente para formação da monocamada, e K_L (L/mg) é a constante de adsorção de Langmuir e está relacionada à energia de adsorção e seu valor indica se a adsorção é ou não favorável. Quanto maior K_L , maior é a afinidade do adsorvente pelo adsorbato.

$$q = \frac{Q_{m\acute{a}x} (K_{LF} C_{eq})^b}{1 + (K_{LF} C_{eq})^b} \quad (05)$$

Em que K_{LF} (L/mg) é a constante de adsorção de Langmuir-Freundlich e b é a constante de heterogeneidade de Langmuir-Freundlich.

A partir dos dados encontrados, foi possível construir a Tabela 1 e a Isoterma apresentada logo a seguir, na Figura 3.

Tabela 1. Resultados dos modelos de Langmuir e Langmuir-Freundlich

Parâmetro	Langmuir	Langmuir-Freundlich
$Q_{m\acute{a}x}$ (mg g ⁻¹)	0,7513	0,9077
K_L (L mg ⁻¹)	7,2614	-
K_{LF} (L mg ⁻¹)	-	6,2891
R^2	0,9801	0,9902
b	-	0,7403

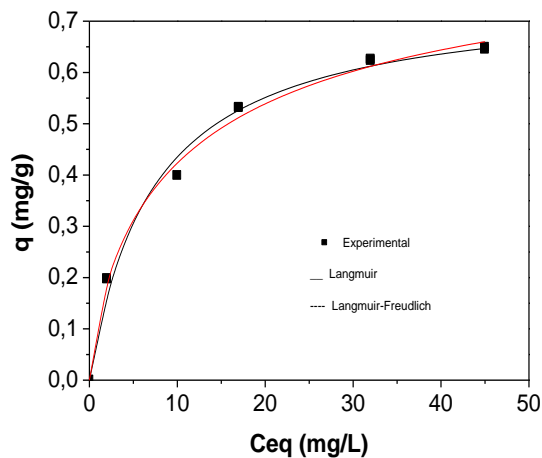


Figura 3. Isotermas construídas com base nos modelos de Langmuir e Langmuir-Freundlich.

Embora os dados experimentais de adsorção puderem ser descritos pela Isoterma de Langmuir, pode-se perceber que os resultados foram melhor descritos pelo modelo de Langmuir-Freundlich, uma vez que neste modelo foi encontrado um maior valor do coeficiente de correlação (R^2), contabilizando, portanto, de forma mais adequada os efeitos de heterogeneidade do adsorvente.

5. CONCLUSÃO

Após um estudo sobre as características e potencialidades da quitosana, pode-se perceber que suas formas apresentadas em pó ou em flocos possuem algumas desvantagens, como a baixa área superficial e a solubilidade em meio ácido. As microesferas de quitosana, em contrapartida, funcionam como estratégia para incrementar a capacidade de adsorção da quitosana, haja vista que elas possuem uma área superficial 100 vezes maior do que nas outras formas. Ademais, apresentam rápida cinética de adsorção e um fácil manuseio.

A partir desses resultados pode-se observar a potencialidade de utilizar esferas de quitosana para despoluição de correntes de petróleo, seja em derramamento, em efluentes industriais. Estudos ainda devem ser conduzidos, objetivando maximizar esse potencial de remoção.

6. REFERÊNCIAS

AIROLDI, C. A relevante potencialidade dos centros básicos nitrogenados disponíveis em polímeros inorgânicos e biopolímeros na remoção catiônica. *Química Nova*, v. 31, n. 1, p.144-153, 2008.

JANEGITZ, B. C.; LOURENÇÃO, B. C.; LUPETTI, K. O. E FATIBELLO-FILHO, O. Desenvolvimento de um método empregando quitosana para remoção de íons metálicos de águas residuárias. *Química Nova*, v. 30, n. 4, p. 879-884, 2007.

MATHUR, N.K. e N, C.K. Chitin and Chitosan, Versatile Polysaccharides from Marine Animals. *Journal of Chemical Education*, v. 67, n. 11, p. 938, 1990.

MCMURRY, J. *Química Orgânica*. 4º ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.1997. 576p.

MOURA, C.; MUSZINSKI, P.; SCHMIDT, C.; ALMEIDA, J e PINTO,L.; Quitina e quitosana produzidas a partir de resíduos de camarão e siri: Avaliação do processo em escala piloto. *Revista de Ciências Exatas e Engenharias*. v. 15, n. 1, p. 7-17, 2005.

SANTOS, J. E. **Preparação, caracterização e estudos termoanalíticos de bases de Schiff biopoliméricas e seus complexos de cobre**. 2004. 124f. Tese (Doutorado em Ciências – Área Química Analítica) - Departamento de Química, Universidade federal de São Carlos, São Carlos.

SHIRAKAWA, M. A.; JONH, V. N.; CINCOTTO, M. A.; GAMBALE, V. Contaminação da água Subterrânea por Hidrocarbonetos de Petróleo e Conseqüentemente Biodeterioração de Concerto Projetado em Túnel. **In: _____ Biodegradação: Contribuição do II Workshop sobre Biodegradação**. Campinas, SP, Brasil 13-20 de junho, Empraba Meio Ambiente, 2001.