

TEOLI RODRIGUES ANNUNCIADO

**ESTUDO DA *Chorisia speciosa* E OUTRAS FIBRAS VEGETAIS COMO
SORVENTES PARA O SETOR DE PETRÓLEO**

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Engenharia. Área de
Concentração: Engenharia e Ciência dos
Materiais, Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Thais H. D. Sydenstricker, D.Sc.
Co-Orientador: Sandro C. Amico, Ph.D.

CURITIBA

2005

AGRADECIMENTOS

A Deus, por permanecer comigo, durante todos os momentos da minha vida, amparando-me quando tropeço e erguendo-me quando caio, garantindo-me resistência e amparo, quando preciso, e guiando-me na busca de ideais.

Aos meus pais e familiares pela compreensão durante os momentos de dedicação em que estive ausente na vida familiar.

À professora orientadora Thais Helena Demetrios Sydenstricker que sempre se fez presente, trazendo confiança, amizade e estímulo ao desenvolvimento desse trabalho.

Ao professor co-orientador Sandro Campos Amico pelo apoio incondicional, contribuindo com valiosas idéias e sugestões, o meu mais sincero agradecimento.

Ao prof. Alexandre Knesebeck por disponibilizar o Laboratório de Engenharia Química para a realização dos ensaios e pela compreensão nos breves momentos em que precisei me dedicar aos meus estudos.

Ao Engenheiro Fernando Henrique Falkiewicz, à Claudia Solange Ballão, à Valkiria Canetti Avelar e ao José Guieira P. Furquim, equipe da área de Meio Ambiente e Segurança do Trabalho da Petrosix pela atenção prestada, contribuindo com valiosos esclarecimentos durante a visita e por ceder amostras dos atuais produtos sorventes comercialmente no setor do petróleo.

Ao Júlio César da Repar por fornecer amostras de petróleo para a realização dos ensaios.

À Eliane Rodrigues, da Driana Buchas, pelo fornecimento das esponjas de *Luffa Cylindrica*, a CISAF -Nutrinus/RN pela doação do sisal e a EMBRAPA/CE pelo fornecimento das fibras de coco, meu singelo agradecimento.

Um especial agradecimento a Valcineide Oliveira de Andrade Tanobe pela amizade e grande apoio que muito acrescentou com idéias e sugestões.

Aos colegas da Pós-Graduação pelo estímulo, principalmente a Lílian Cristina Côcco pelos momentos de companheirismo.

A Dayane Wiggers, Renatha Mara Pereira Machado e Carlos E. Tammer, bolsistas entusiasmados do curso técnico de Petróleo, que muito contribuíram para a realização dos ensaios.

Ao Prof. Kestur Gundappa Satyanarayana que contribuiu com sugestões.

Ao Prof. Umberto Klock, do Laboratório de Polpa e Papel / Química da Madeira da UFPR por ceder seu laboratório para a realização das análises químicas das fibras e ao Alan Sulato de Andrade, pelo auxílio prestado durante as análises de caracterização das fibras.

Ao Prof. Moacir Kaminski e à Virginia de Luna Vassel, por disponibilizar o conjunto reo -viscosímetro Hoeppler para a caracterização da amostra do petróleo.

À Prof^a Jaísa Fernandes Soares, por disponibilizar o Laboratório de Química Bioinorgânica para ensaios complementares durante a caracterização das fibras.

Ao Prof. Gabriel Pinto de Souza do Laboratório de Análise Térmica – LACTEC pelas análises termogravimétrica.

Ao Prof. José Viriato C. Vargas pelo apoio junto ao programa de recursos humanos em petróleo e gás natural - PRH24.

A Elizete Pires e Aparecida Martins (Cida), do PIPE pela amizade e pelo apoio.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE TABELAS	viii
LISTA DE SÍMBOLOS	ix
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	x
PUBLICAÇÕES	xii
RESUMO	xiii
ABSTRACT	xiv
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 SORVENTES	4
2.1.1 Tipos de Sorventes Utilizados	5
2.2 FIBRAS VEGETAIS	6
2.2.1 Principais Constituintes das Fibras Vegetais	7
2.2.2 A Bucha Vegetal	12
2.2.3 O Sisal	14
2.2.4 A Fibra de Coco	16
2.2.5 A Serragem	17
2.2.6 A Paina	19
2.3 SORVENTES PARA O SETOR DO PETRÓLEO	21
2.3.1 O Petróleo	22
2.3.2 Derramamentos em Corpos Hídricos e Métodos de Contenção	23
2.3.3 Sorventes Sintéticos Aplicados a Derramamentos no Setor Petrolífero	27
2.3.4 Sorventes Comerciais Aplicados a Derramamentos no Setor Petrolífero	28

SUMÁRIO

CAPÍTULO III - MATERIAIS E MÉTODOS	32
3.1 MATERIAIS	32
3.1.1 O Petróleo e os Sorventes Comerciais	32
3.1.2 Fibras	32
3.2 MÉTODOS	33
3.2.1 Caracterização do Óleo Cru	33
3.2.2 Preparo, Classificação e Determinação da Densidade das Fibras	33
3.2.3 Flutuabilidade das Fibras	35
3.2.4 Hidrofobicidade das Fibras	35
3.2.5 Avaliação da Capacidade de Sorção de Petróleo pelas Fibras Vegetais	36
3.2.5.1 Determinação das condições de ensaio de sorção	36
3.2.5.2 Efeito da granulometria na sorção das fibras vegetais	37
3.2.5.3 Comparação de sorção de óleo pelas fibras em água doce e salgada	38
3.2.5.4 Comportamento em sorção da <i>Chorisia speciosa</i>	38
3.2.5.5 Efeito da temperatura e do pH na sorção de óleo	38
3.2.6 Teor de Água por Destilação	39
3.2.6.1 Estimativa do teor de água sorvido pelas fibras vegetais por comparação direta	40
3.2.6.2 Determinação do teor de água sorvido pela <i>Chorisia speciosa</i> por destilação	40
3.2.7 Caracterização da Fibra Vegetal	41
3.2.7.1 Determinação do teor de umidade	42
3.2.7.2 Teor de solúveis em água fria	42
3.2.7.3 Fibra livre de extrativos	43
3.2.7.4 Teor de ceras	43
3.2.7.5 Determinação da lignina	43
3.2.7.6 Determinação da holocelulose	44
3.2.7.7 Determinação da α -celulose	44
3.2.7.8 Determinação do teor de cinzas	44
3.2.8 Análise Termogravimétrica – TGA	44
3.2.9 Morfologia por Microscopia Eletrônica de Varredura	45

SUMÁRIO

CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO PETRÓLEO	46
4.2 DENSIDADE E CLASSIFICAÇÃO GRANULOMÉTRICA DAS FIBRAS	47
4.3 FLUTUOSIDADE	49
4.4 HIDROFOBICIDADE	50
4.5 AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DAS FIBRAS EM SORVEREM ÓLEO BRUTO	51
4.5.1 Determinação das Condições de Ensaio de Sorção	51
4.5.2 Efeito da Granulometria na Sorção das Fibras Vegetais	55
4.5.3 Comparação de Sorção de Óleo pelas Fibras em Água Doce e Salgada	55
4.5.4 Comportamento de Sorção da <i>Chorisia speciosa</i>	56
4.5.5 Efeito da Temperatura e do pH na Sorção da <i>Chorisia speciosa</i>	59
4.5.6 Comparação da Sorção da <i>Chorisia speciosa</i> com Alguns Produtos Comerciais	60
4.6 CAPACIDADE DE SORÇÃO DE ÁGUA PELAS FIBRAS VEGETAIS	60
4.7 NATUREZA QUÍMICA DA <i>CHORISIA SPECIOSA</i>	65
4.8 ESTABILIDADE TÉRMICA DA <i>CHORISIA SPECIOSA</i>	67
4.9 MORFOLOGIA DAS FIBRAS DE PAINA E SERRAGEM ANTES E APÓS A SORÇÃO DO ÓLEO	68
4.10 ESTIMATIVA DE CUSTOS E APLICAÇÃO	71
CAPÍTULO V - CONCLUSÕES	76
CAPÍTULO VI - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	78
CAPÍTULO VII - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	79

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Estrutura Química da Molécula da Celulose_____	7
Figura 2.2 – Pontes de Hidrogênio nas Moléculas de Celulose_____	8
Figura 2.3 – Expansão/Contração das Cadeias de Celulose Através da Absorção/Dessorção de Água_____	10
Figura 2.4 – Obtenção de Fibras de Sisal_____	15
Figura 2.5 – Produto Final Fabricado a Partir de Látex Reforçado com Fibras de Coco_____	17
Figura 2.6 – Aplicação da Serragem em Pó_____	17
Figura 2.7 – Foto da <i>Chorisia speciosa</i> (paineira rosa) Situado à Rua Kennedy, Curitiba/PR_____	19
Figura 2.8 – Fruto da Paineira: (a) Cápsula Globulosa Verde, (b) Florescimento da Árvore, e (c) Maturação do Fruto_____	20
Figura 2.9 – Principais Elementos de uma Barreira de Contenção Padrão_____	25
Figura 3.1 – Fibras testadas: (a) Sisal; (b) Bucha Vegetal; (c) Serragem; (d) Rejeitos Folhosos; (e) Fibra de Coco e (f) Paina_____	32
Figura 3.2 – Densímetro Automático DMA 4500_____	35
Figura 3.3 – Conjunto Banho Termostático_____	39
Figura 3.4 – (a) Esquema de Montagem para a Determinação do Teor de Água por Destilação ASTM D95-83; (b) Porção de Água Retida pelo Coletor e (c) Porção da Amostra Sendo Destilada_____	41
Figura 4.1 - Curva da Viscosidade em Várias Temperaturas Linearizado_____	47
Figura 4.2 - Distribuição Granulométrica das Fibras Vegetais_____	48
Figura 4.3 – Óleo Sorvido pelas Fibras Vegetais em Diferentes Tempos de Sorção a 20°C em Sistema Estático_____	52
Figura 4.4 - Óleo Sorvido pelas Fibras Vegetais em Diferentes Tempos de Sorção a 20°C em Sistema Agitado_____	53
Figura 4.5 - Comparação de Sorção Entre as Águas Deionizada e Salgada_____	56
Figura 4.6 - Taxa de Sorção da <i>C. speciosa</i> em Diferentes Tempos a 20°C_____	57
Figura 4.7 - Taxa de Sorção da <i>Chorisia speciosa</i> em até 60 min a 20°C_____	58
Figura 4.8 - Evolução da Sorção ao Longo do Tempo_____	62
Figura 4.9 – Comportamento Termogravimétrico da <i>Chorisia speciosa</i> _____	67

LISTA DE FIGURAS

- Figura 4.10** – Fotos em microscopia eletrônica de varredura (MEV) das fibras de *Chorisia speciosa* (a) Ampliação 80 X, fibra in natura; (b) Ampliação 80 X, a fibra após ter sorvido o óleo; (c) Ampliação 500 X, fibra in natura e (d) Ampliação 500 X, fibra após ter sorvido o óleo..... 69
- Figura 4.11** - Fotos em microscopia eletrônica de varredura (MEV) das fibras de Serragem (a) Ampliação 80 X, fibra in natura; (b) Ampliação 80 X, a fibra após ter sorvido o óleo; (c) Ampliação 500 X, fibra in natura e (d) Ampliação 500 X, fibra após ter sorvido o óleo.....70
- Figura 4.12** – Teste com fibras de paina em corpo hídrico simulado (a) em forma de manta (b) em forma de barreira de sorção..... 71

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Vantagens e Desvantagens quanto ao uso da Serragem_____	18
Tabela 2.2 – Concentração das diversas formas apresentadas pelo óleo em um típico efluente de refinaria_____	23
Tabela 4.1 – Densidade do óleo em diferentes temperaturas_____	46
Tabela 4.2 – Viscosidade do óleo em diferentes temperaturas_____	46
Tabela 4.3 - Densidade dos Materiais Fibrosos_____	47
Tabela 4.4 - Flutuosidade de Várias Fibras em Diversos Meios Aquosos e Condições Experimentais _____	49
Tabela 4.5 - Hidrofobicidade das Fibras em Diferentes Meios Aquosos _____	51
Tabela 4.6 - Percentual de sorção Atingido por Diversos Tempos em Relação à Sorção em 24 horas – Estático_____	53
Tabela 4.7 - Percentual de Sorção Atingido por Diversos Tempos em Relação à Sorção em 24 horas - Dinâmico_____	54
Tabela 4.8 - Sorção de Óleo após 60 Minutos para Várias Fibras em Diferentes Faixas Granulométricas_____	55
Tabela 4.9 – Sorção da <i>Chorisia Speciosa</i> em Diferentes Condições de Temperatura e pH por 60 Minutos em Sistema Estático_____	59
Tabela 4.10 - Sorção da <i>Chorisia Sp eciosa</i> em até 60 min a 20°C Comparado com Outros Produtos Comerciais_____	60
Tabela 4.11 - Teor de Água Retida pelas Fibras de Paina_____	61
Tabela 4.12 – Teor de Água Sorvido pelas Diversas Fibras_____	63
Tabela 4.13 – Composição da Paina comparada às Diversas Fibras Vegetais_____	65
Tabela 4.14 – Teor de Ceras Apresentado por Diversas Fibras Vegetais_____	66
Tabela 4.15 - Comparação de Custo x Benefício entre Diversas Fibras _____	74

LISTA DE SÍMBOLOS

S – Sorção

S₀ – Massa Seca o Material Sorvente

S_t - Massa Total das Amostras Sorvidas

F(%) - Flutuosidade

H(%) - Hidrofobicidade

m_f – Massa de Material Flutuante

m_h - Material Transferido para a Fase Orgânica

m₀ - Massa Inicial

U% - Teor de Umidade

A – Massa Úmida

B – Massa Seca

Ca – Cálcio

K – Potássio

Mg – Magnésio

Na – Sódio

N₂ – Gás Nitrogênio

O₂ – Oxigênio

OH – Hidroxila

Si – Silício

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

- ABCP** – Associação Técnica Brasileira de Celulose e Papel
- ABNT** – Associação Brasileira de Normas Técnicas
- ASTM** – American Society for Testing and Materials
- CHS** – Corpo Hídrico Simulado
- Cp** – Centipoise (Unidade de Medida para a Viscosidade)
- CELL-U-SORB** – Marca de Absorvente Comercial de Celulose
- DEMEC** – Departamento de Engenharia Mecânica
- DP** – Desvio Padrão
- EPA** - U.S. Environmental Protection Agency
- ECOSORB** – Empresa que Comercializa Turfa como Sorvente Industrial
- ELCOSORB** - Empresa que Comercializa Turfa Finlandesa como Sorvente
- ESALQ** – Escola Superior de Agricultura “Luiz e Queiroz”
- H₂O** - Água
- H₂SO₄** – Ácido Sulfúrico
- HCL** – Ácido Clorídrico
- IPT** – Instituto de Pesquisa e Tecnologia
- IPEF** – Instituto de Pesquisa Florestal
- KALLFELZ** - Empresa gaúcha que comercializa Turfa
- KOH** – Hidróxido de Potássio
- LABENGE** – Laboratório de Engenharia Química
- LACAUT** – Laboratório de Análise de Combustíveis Automotivos
- LACTEC** – Instituto para Tecnologia para o Desenvolvimento
- MEV** – Microscopia Eletrônica de Varredura
- NaOH** – Hidróxido de Sódio
- PEAT SORB** - Marca de um Sorvente Comercial à Base de Turfa Canadense
- pH** – Potencial Hidrogeniônico
- PP** – Polipropileno
- PS** – Poliestireno
- PU** – Poliuretano
- NBR** – Normas Brasileiras
- NOAA** - National Oceanic and Atmospheric Administration

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

PETROBRÁS – Petróleo Brasileiro S. A.

PETROSIX - Petróleo Brasileiro S. A./ Unidade de Xisto

REPAR – Refinaria Presidente Getúlio Vargas - Paraná

RIOMUDAS – Rio Mudas, Sítio Palpunha

SPHAG SORB - Empresa que Comercializa Turfa Canadense como Sorvente Industrial

SUPERSORB - Marca Registrada do Sorvente Industrial (Turfa Nacional) Comercializada

TAPPI – Technical Association of Pulp and Paper Industry

UFPR – Universidade Federal do Paraná

PUBLICAÇÕES

- ANNUNCIADO, T. R.; AMICO, S. C.; SYDENSTRICKER, T. H. D. **Fibras Vegetais Utilizadas como Sorventes no Setor do Petróleo.** Anais do XVI CBECIMAT, 28 de novembro a 2 de dezembro /2004. Porto Alegre – RS.
- ANNUNCIADO, T. R.; AMICO, S. C.; SYDENSTRICKER, T. H. D. **Vegetable Fibers Used as Sorbents in the Petroleum Sector.** Anais do X Internacional Macromolecular Colloquium, 2005. Gramado – RS.
- WIGGERS, D; ANNUNCIADO, T. R.; AMICO, S. C.; SYDENSTRICKER, T. H. D. **Fibras Vegetais Utilizadas como Sorventes no Setor do Petróleo.** Anais do 4º RAA, 29 de setembro/ 2004. Curitiba - PR.
- ANNUNCIADO, T. R.; AMICO, S. C.; SYDENSTRICKER, T. H. D. Experimental investigation of various vegetable fibers as sorbent materials for oil spills. **Marine Pollution Bulletin** (aceito).
- ANNUNCIADO, T. R.; AMICO, S. C.; SYDENSTRICKER, T. H. D. A Thorough Investigation Into Silk -Floss Fibers as a Sorbent Material for Oil Spills. **Marine Pollution Bulletin** (submetido).
- ANNUNCIADO, T. R.; AMICO, S. C.; SYDENSTRICKER, T. H. D. **Avaliação da Capacidade de Sorção de Óleo Cru de Diferentes Fibras Vegetais.** III Congresso Brasileiro de P&D EM PETRÓLEO E GÁS NATURAL, 2005. Salvador - BA (submetido).
- ANNUNCIADO, T. R.; AMICO, S. C.; SYDENSTRICKER, T. H. D. **Utilização da Fibra de Pina (*Chorisia speciosa*) como Sorvente de Óleo Cru Parte I: Avaliação da Capacidade de Sorção .** III Congresso Brasileiro de P&D EM PETRÓLEO E GÁS NATURAL, 2005. Salvador - BA (submetido).
- ANNUNCIADO, T. R.; AMICO, S. C.; SYDENSTRICKER, T. H. D. **Utilização da Fibra de Pina (*Chorisia speciosa*) como Sorvente de Óleo Cru Parte II: Caracterização da Fibra X Capacidade de Sorção .** III Congresso Brasileiro de P&D EM PETRÓLEO E GÁS NATURAL, 2005. Salvador - BA (submetido).

RESUMO

Derramamento de óleo em águas constitui uma grande preocupação global e vários processos físicos, químicos e biológicos vêm sendo usados para recuperar, remover ou degradar a poluição de óleo. Tais derramamentos não só representam uma grande perda de óleo como também um grande efeito negativo ao meio ambiente. A água poluída por óleo afeta a aeração e a iluminação do curso d'água devido à formação de um filme de óleo insolúvel na sua superfície, levando a efeitos negativos na fauna e na flora, além de inutilizar dezenas, ou até centenas de metros cúbicos de água para o consumo humano. Vários sistemas comerciais vêm sendo desenvolvidos para o controle desses derramamentos, incluindo o uso de sorventes. O objetivo deste trabalho foi utilizar materiais vegetais como sorventes alternativos de baixo custo para a remoção do óleo cru de derramamento em águas. Seis tipos de sorventes vegetais foram avaliados: *Chorisia speciosa* St. Hill conhecido por paina, *Luffa cylindrica* (esponja vegetal), serragem, sisal (*Agave sisalana*), fibra de coco (*Cocos nucifera*), e resíduos vegetais. As fibras vegetais foram moídas, homogeneizadas e classificadas e grande parte dos ensaios foram realizados com a faixa granulométrica de 850 µm a 1700 µm. Os testes de sorção foram realizados em água deionizada e em água marinha artificialmente preparada, em diferentes temperaturas (5 a 50°C) e condições de pH (5 a 8), e em sistema estático e agitado. A quantidade de água simultaneamente sorvida pelas fibras foi investigada em testes de destilação do sorvente impregnado de óleo e por testes de sorção na ausência de água. A capacidade de sorção das diferentes fibras seguiu a tendência geral: Paina > Sisal e Serragem > Coco > Bucha vegetal > rejeitos folhosos, e a capacidade de sorção aumentou com a redução da granulometria. A paina mostrou uma rápida e excelente capacidade de sorção, alcançando 85 g de óleo/g de sorvente, que foi justificada com base em micrografias e no elevado grau de hidrofobicidade desta fibra. Testes de Flutuabilidade e densidade foram também realizados para avaliar a adequação das fibras para a aplicação pretendida.

Palavras-chaves: Fibras Vegetais, Sorção, Derramamento e Petróleo.

ABSTRACT

Oil spill in waters are a major global concern and various physical, chemical and biological processes have been used to recover, remove or degrade oil pollution. Such spills not only represent a great loss of oil but also have a major negative effect on the environment. Pollution by oil affects aeration and illumination of the water stream due to the formation of an insoluble oil film on its surface, leading to negative effects on natural fauna and flora, not to mention dozens, or even hundreds of cubic meters of still water rendered useless for human intake. Various commercial systems have been developed to control these spills, including the use of sorbents. The aim of this work was to use natural materials as low cost alternative sorbents for the removal of crude oil from water. Six types of vegetable sorbents were used, namely: mixed leaves residues, *Luffa cylindrica* (sponge-gourd), Coir fibers (*Cocos nucifera*), mixed sawdust, sisal (*Agave sisalana*) and *Chorisia speciosa* St. Hill known as silk floss. The vegetable fibers were milled, mixed and classified and the sorption tests mostly used fibers of a granulometric size range of 850 μm – 1700 μm . Sorption tests were conducted in deionized and artificial marine water medium, at different temperatures (5 – 50°C) and water pH (from 5 to 8), with and without agitation. Water intake by the fibers was investigated by tests in dry conditions and distillation of the impregnated sorbent. The sorption capacity of the fibers followed the general trend: Silk floss > Sisal and Sawdust > Coir fiber > Sponge gourd > Leaves residues, and the sorption capacity was shown to increase by reducing granulometry. The silk floss showed a very fast and high oil sorption capacity of approximately 85 g oil/g sorbent and this was explained in the view of micrographs and fiber degree of hydrophobicity. Specific gravity measurements and buoyancy tests were also used to evaluate the suitability of the fibers for the intended application.

Key-words: Vegetable Fibers, Sorption, Spills and Crude Oil.

CAPÍTULO I. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Derramamentos em águas ou em terras constituem uma grande preocupação em todos os países do mundo. Tais derramamentos não só representam uma grande perda de óleo, mas também um grande impacto negativo na flora, na fauna e na saúde humana. (RIBEIRO e RUBIO, 2000).

A poluição das águas por óleos representa um percentual elevado nos problemas por contaminantes orgânicos uma vez que os combustíveis fósseis, como o petróleo e seus subprodutos, prejudicam a aeração e a iluminação natural de cursos d'água, devido à formação de um filme insolúvel na superfície, produzindo efeitos nocivos na fauna e flora. Além disso, o derrame de poucas gramas de óleo acarreta na inutilização de dezenas, ou até centenas, de metros cúbicos de água para consumo humano (ROSA e RUBIO, 2003; CORSEUIL e MARINS, 1997).

Quando o óleo é derramado em um meio marinho, está sujeito a diversos processos incluindo espalhamento, evaporação, dissolução, fotólise, biodegradação e formação de emulsão água-óleo. Todos estes processos influenciam na escolha da medida defensiva para um determinado derramamento. Processos mecânicos, físicos, químicos e biológicos podem ser usados para recuperar, remover ou degradar o óleo. Todavia, recuperação mecânica do óleo por sorventes é uma das mais empregadas ao derramamento em ambiente marinho mais utilizadas (WEI et al, 2003; RIBEIRO e RUBIO, 2000).

Os materiais sorventes podem estar disponíveis na forma de particulados secos ou empacotados em forma de: barreiras, travesseiros, mantas e almofadas. O uso de cada formato disponível para estes mesmos sorventes varia conforme a situação do derramamento, ou seja, sorventes na forma de almofadas, e travesseiros são aplicados em derramamentos terrestres, enquanto que os mesmos materiais sorventes em forma de mantas e barreiras são recomendados durante a mitigação em corpos hídricos. Uma análise ampla dos diferentes tipos de sorventes disponíveis para a remediação de óleo abrange minerais inorgânicos, sintéticos orgânicos e produtos vegetais orgânicos.

Materiais inorgânicos que permitem a sorção e a recuperação de óleo pesado, como a grafite esfoliada, vêm sendo estudados devido à sua alta capacidade de sorção (acima de 83 g de óleo pesado por g de sorvente), apesar do seu alto custo (TOYODA and INAGAKI, 2003; TOYODA et al., 2000).

CHOI e CHOI (1992) estudaram a capacidade de adsorção em diferentes materiais sorventes, perlita expandida, um mineral abundante na Grécia, fibras celulósicas e PP não tecido. A perlita mostrou uma baixa capacidade de sorção, aproximadamente 2.5-3.5 g óleo/g sorvente, indicado em caso de substituição completa ou parcial de sorventes sintéticos comerciais mais caros quando for usada em derramamentos próximos das jazidas de perlita (SETTI et al., 1999).

Polímeros sintéticos, como o polipropileno (PP), são considerados materiais sorventes ideais para a recuperação de derramamento devido à sua baixa densidade, baixa sorção de água e excelente resistência física e química. Contudo, a sua principal desvantagem consiste em ser um produto oriundo de fonte não renovável.

Algumas das fibras sintéticas, após terem sido utilizadas durante combate ao derramamento, resultam em uma nova problemática quanto à disposição final, que nem sempre pode ser resolvida através de reaproveitamento energético em função de gases tóxicos liberados após a queima.

As fibras vegetais são ecologicamente mais amigáveis, apresentando densidades próximas das dos polímeros sintéticos ou até mesmo menores, podendo apresentar maior capacidade de sorção a um baixo custo (WEI et al., 2003). Entretanto, a alta sorção de água tem sido apontada como a principal desvantagem das fibras vegetais na literatura.

Sorventes naturais como queratina, quitosana e quitina são capazes de adsorver grande quantidade de óleo pesado e aumentar a taxa de biodegradação dos n-alcenos. SETTI et al. (1999) relatou que em presença de sorventes naturais a biodegradação dos n-alcenos ocorre completamente em sete dias e em sua ausência, requer quarenta dias.

Na realidade, diversos estudos de propriedades de sorventes naturais e baratos, como os derivados agrícola ou outros tipos de fibras naturais vêm crescendo. Por exemplo, SINGH et al. (1993) consideraram a palha de cevada, cortiça, casca de amendoim, cabelo humano, resíduo de pneu e turfa como materiais sorventes promissores.

Grande maioria dos sorventes comerciais industriais atualmente disponíveis no mercado são importados e caros. Vários sistemas comerciais vêm sendo desenvolvidos para o controle desses derramamentos, incluindo o uso de fibras vegetais como sorventes, como é o caso do uso da *Salvinia herzogii* (turfa nacional), o único produto nacional disponível.

Diversos materiais sorventes não convencionais têm sido objeto de estudo para a remoção de contaminantes orgânicos. Esses sorventes alternativos devem apresentar características adequadas para sua utilização em escala industrial, tais como: alta capacidade de sorção, abundância e baixo custo (NUNES et al., 2002).

Nesta dissertação foi feito um esforço no sentido de buscar materiais vegetais eficientes, abundantes e de baixo custo para utilização como sorventes para o setor do petróleo. A proposta foi a investigação da utilização de seis diferentes fibras, a *Chorisia speciosa* St. Hill conhecido por paina, a *Luffa cylindrica* (esponja vegetal), a serragem, o sisal (*Agave sisalana*), a fibra de coco (*Cocos nucifera*) e fibras de resíduos folhosos como materiais sorventes para a mitigação de derramamentos de óleo em meio aquoso e seco. Este trabalho foi o primeiro da linha de pesquisa “Desenvolvimento de Materiais Sorventes para o Setor do Petróleo” na UFPR. Assim, as condições de ensaio dos testes de sorção, a caracterização dos materiais sorventes, a avaliação da sua eficiência e a infraestrutura para a realização desta dissertação foram determinadas e/ou montadas de acordo com as exigências do tema.

CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 SORVENTES

Sorventes (do latim “sorber”) são materiais que têm a capacidade de se encharcar de líquido (SCHEER, 2002). Os mecanismos de sorção dos materiais sorventes são absorção e adsorção, que podem atuar separadamente ou em conjunto. Absorventes são materiais em que o óleo penetra nos poros da sua estrutura. Adsorventes atraem o óleo para sua superfície, mas não permitem que penetrem no seu interior.

Segundo a definição da Agência Americana de Proteção Ambiental (EPA, 2005) absorventes são materiais que captam e retém o líquido de forma distribuída através da sua estrutura molecular causando um inchamento do sólido em 50% do seu volume inicial ou mais quando exposto em pelo menos 70% de excesso do fluído. Adsorventes são materiais insolúveis que são cobertos pelo líquido na sua superfície, incluindo poros e capilares, sem o inchamento do sólido quando exposto em excesso de líquido acima de 50% (EPA, 2005).

A adsorção passou a ser uma alternativa que pode resolver sérios problemas de poluentes diluídos em efluentes líquidos, incluindo a área petroquímica. Os adsorventes podem ser usados uma vez e descartados ou, como é mais comum, empregados várias vezes após regeneração. O principal requisito para um processo adsorvente econômico é um adsorvente com altos valores de seletividade, capacidade e tempo de vida. Os adsorventes naturais vêm ganhando mais força e campo na recuperação de diversos materiais (SCHEER, 2002).

SCHNEIDER e RUBIO (2003) em seus estudos de sorção do óleo livre ou emulsificado em folhas secas de uma biomassa conhecida por *Salvinia* sp., observou que o mecanismo se dá por adsorção, onde o óleo adere à interface da planta devido à sua estrutura hidrofóbica e por absorção (difusão) do óleo no interior dos poros vazios da biomassa, por capilaridade. Este fenômeno é conhecido como interpenetração na fase sólida, processo decorrente da alta porosidade do material.

2.1.1 Tipos de Sorventes Utilizados

Os sorventes podem ser classificados em sintéticos ou naturais. Características desejáveis para materiais sorventes incluem facilidade de aplicação, alta taxa de sorção e boa capacidade de retenção de óleo.

Sorventes sintéticos como poliuretanos, polietileno, fibras de polipropileno e de poliamida, apesar do relativo alto custo de obtenção e não biodegradabilidade têm sido utilizados com algumas vantagens em caso de reaproveitamento de resíduo de um determinado processo de fabricação (aproveitamento de espumas de poliuretano excedentes da fabricação de colchões, por exemplo) além de absorver até 70 vezes seu peso em óleo e, em alguns casos, poderem ser limpos e reutilizados. São considerados como adsorventes de líquidos na sua superfície (como uma esponja).

Sorventes naturais são materiais extraídos da própria natureza e são classificados em sorventes naturais inorgânicos ou orgânicos. Os sorventes naturais foram os primeiros a serem empregados em controle de derramamentos de materiais perigosos, principalmente o petróleo. Possuem vantagens como o custo baixo e a abundância na natureza e desvantagens como baixo grau de absorção, maior mão-de-obra para sua utilização e maior volume se comparados a sorventes sintéticos.

Sorventes inorgânicos naturais são produtos minerais normalmente extraídos da terra e incluem: argila, perlita, areia, silicatos expandidos (vidro), mica expandida (vermiculita), cinza vulcânica etc. São materiais de relativamente baixo custo e abundantes, podendo absorver de 4 a 20 vezes do seu peso em óleo. Estes materiais não são considerados biodegradáveis.

Sorventes orgânicos naturais são geralmente conhecidos como aqueles provenientes de materiais presentes na natureza à base de carbono, tais como: palha, sabugo de milho, serragem, fibra de papel, algodão, turfa e outros. Esses materiais à base de fibras vegetais apresentam baixo custo de produção devido à sua abundância, em geral, podem ser reaproveitados ou incinerados em fornos sem produção de gases tóxicos, podem absorver de 3 a 15 vezes o seu peso em óleo e são biodegradáveis.

2.2 FIBRAS VEGETAIS

As fibras naturais se caracterizam pela sua diversidade e características inerentes à sua origem, sendo classificadas em origem animal, como a lã e a seda, vegetal, como o linho, juta, ramí, sisal, algodão, entre outras (SAHEB e JOG, 1999) e mineral como o asbesto e a zeólita.

A escolha adequada de sorventes naturais usados em tratamentos de derramamentos superficiais depende da hidrofobicidade, capacidade de sorção, Flutuabilidade, biodegradabilidade, capacidade de recuperação etc. que variam em função da composição química e morfologia desses materiais.

As fibras vegetais são agrupadas em cinco tipos, dependendo da parte e do tipo de vegetal do qual foi retirada, podem ser classificadas como:

(YOUNG, 1997).

1. Fibras de Gramíneas: retiradas das hastes das plantas monocotiledôneas, tendo como exemplo os cereais (trigo, aveia, cevada, arroz e outros). Junco, bambu e bagaço-de-cana.
2. Fibras de Folhas: retiradas ao longo do comprimento das folhas, exemplos típicos incluem a abacá, sisal e henequém.
3. Fibras de Caule: São de maços retirados do interior da casca (caule) de hastes de plantas, tendo como exemplos, linho, Juta, cânhamo e kenaf.
4. Fibras de Sementes e Frutos: Os exemplos mais comuns são o algodão, a paina e a esponja de *Luffa cylindrica*.
5. Fibras de Madeiras: São fibras provenientes do xilema de vegetais (angiospermas e gimnospermas). Exemplos incluem os *eucaliptus*, *abetuos*, *pinus*, entre outros.

Diversos sorventes industriais atualmente comercializados à base de turfa são constituídos de uma mistura de diversas partes da planta (folha, caule e raiz), neste caso, por constituir em um produto misto, a turfa não se enquadra em uma única categoria acima mencionada, como é caso das turfãs canadense (PEAT SORB e SPHAG SORB), finlandesa (ELCOSORB) e a nacional (a *salvinia herzogii* comercializada pela SUPERSORB).

2.2.1 Principais Constituintes das Fibras Vegetais

As fibras vegetais são compostas basicamente por: celulose, hemicelulose, lignina e constituintes menores. Em geral, o teor de celulose varia entre 60 -80%, o teor de lignina fica em torno de 5 -20%, enquanto que outras misturas variam cerca de 20%, exceto para algumas espécies de algodão, onde o teor de celulose pode chegar até 95% (SAHEB e JOG, 1999; IPT, 1988; CHAND et al., 1988; FENGEL e WEGENER, 1989; SJÖSTRÖM, 1993).

Os constituintes menores incluem compostos orgânicos de diversas funções químicas e, em menor quantidade, os compostos inorgânicos. Os constituintes solúveis em solventes orgânicos, em água, ou ainda em ambos, são normalmente denominados extrativos. Os principais constituintes variam dentro de uma faixa relativamente grande e são dependentes do tipo de fibra. As propriedades de cada constituinte contribuem para as propriedades com o um todo.

A celulose, principal componente da parede celular da fibra, é um polissacarídeo linear constituído por um único tipo de unidade de açúcar. É o componente majoritário, perfazendo aproximadamente a metade das madeiras tanto coníferas como folhosas. A celulose pode ser caracterizada como um polímero de alta massa molar, constituído exclusivamente de β -D-glucose, que se ligam entre si através dos carbonos 1 e 4, dando origem a um polímero linear (IPT, 1988; MORRISON e BOYD, 1981; FENGEL e WEGENER, 1989; FRANZ e BLASCHEK, 1990). A figura 2.1 mostra a estrutura química da molécula da celulose.

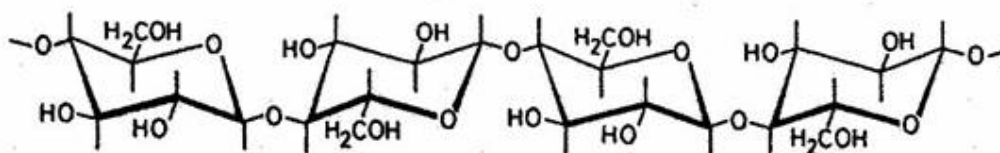


Figura 2.1 – Estrutura Química da Molécula da Celulose (FENGEL e WEGENER, 1989).

As moléculas de celulose (Fig. 2.2) tendem a formar ligações de hidrogênio intramoleculares (entre unidades de glucose da mesma molécula) e intermoleculares (entre unidades de glucose de moléculas adjacentes). O primeiro tipo de interação é responsável por uma certa rigidez das cadeias unitárias, e o segundo, pela formação da fibra vegetal. Assim, as moléculas de celulose alinham-se formando as microfibrilas, as quais formam as fibrilas que, por sua vez, se ordenam para formar as sucessivas paredes celulares das fibras (SJÖSTRÖM, 1993).

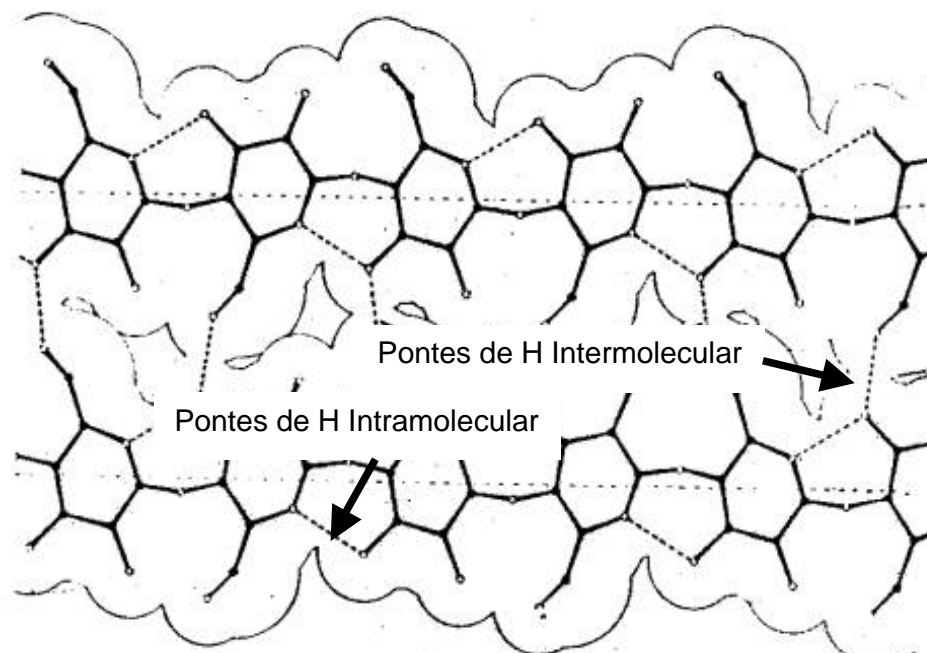


Figura 2.2 – Pontes de Hidrogênio nas Moléculas de Celulose (FENGEL e WEGENER, 1989).

A celulose exibe regiões cristalinas (altamente ordenada) e amorfas (altamente ramificada e desordenada). Materiais gasosos, água e outros líquidos podem penetrar facilmente nas fibrilas e nas micro-fibrilas devido aos inúmeros capilares e pequenos orifícios encontrados nas regiões amorfas da parede celular. O polímero por si é acessível à água e a agentes químicos através das regiões amorfas e através da superfície das regiões cristalinas (BALÁZSY e EASTOP, 1999).

As fibras de celulose sofrem intumescimento, quando colocadas em contato com certas substâncias químicas. O exemplo mais comum é o intumescimento intercrystalino da celulose quando em contato com moléculas de água. Quando uma fibra completamente seca é exposta a uma umidade relativa do ar de 100%, o seu diâmetro pode aumentar em torno de 20 -25%, devido à absorção de água. O mesmo fenômeno ocorre quando esta fibra é colocada em imersão num recipiente contendo água, sendo o seu diâmetro aumentado de forma similar.

O inchamento e o intumescimento das fibras dificultam as medidas para determinação de densidade, visto que grande parte dos solventes utilizados para esse fim reage com as fibras e podem liberar gases, fato que torna as determinações da densidade aparente com o uso do picnômetro de certa forma limitado. A extensão do intumescimento final em água varia de fibra para fibra e de acordo com o agente de intumescimento (BROWNING, 1963; SJÖSTRÖM, 1993; FENGEL e WEGENER, 1989).

Várias outras substâncias químicas podem intumescer a celulose de modo intercrystalino, como metanol, etanol, anilina, benzaldeído e nitrobenzeno. Normalmente, quanto maior a polaridade do agente intumescedor, maior será a extensão deste fenômeno, porém a água é a que causa maior intumescimento, sendo seu poder aumentado pela adição de ácidos, bases e sais inorgânicos, bases orgânicas (BROWNING, 1963).

Com referência à estrutura química, observa-se que os grupos hidroxilas conferem a hidrofiliçidade da celulose. Por outro lado, a estrutura física da celulose é responsável por suas reações não homogêneas e, também, por algumas de suas propriedades. Por exemplo, na estrutura supramolecular da celulose, a fração dos grupos hidroxilas disponível que interage com a água é limitada, a ponto de tornar a celulose insolúvel nesse meio, apesar de sua polaridade (IPT, 1988; MORRISON e BOYD, 1981; BROWNING, 1963; SJÖSTRÖM, 1993; FENGEL e WEGENER, 1989).

A celulose, embora insolúvel em água, possui grande afinidade com esta. Quando seca, ela absorve a umidade do ar até alcançar um equilíbrio com a atmosfera. Quando a absorção prossegue até o ponto de saturação e a umidade relativa do ar é progressivamente diminuída, a quantidade de

água absorvida também decresce de forma progressiva, porém os novos valores de equilíbrio para uma dada umidade relativa do ar é ligeiramente mais alto do que a da curva de absorção. Esse fenômeno é denominado histerese que, também, pode ocorrer com outros líquidos como os agentes usados para intumescimento. A figura 2.3 ilustra o processo de absorção/dessorção de água (BROWNING, 1963).

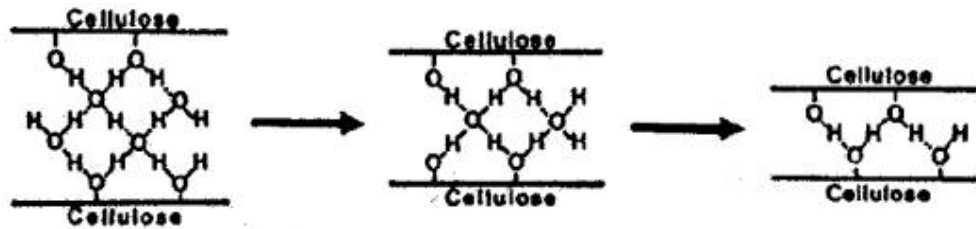


Figura 2.3 – Expansão/Contração das Cadeias de Celulose Através da Absorção/Dessorção de Água (FENGEL e WEGENER, 1989).

A explicação para o fenômeno da histerese baseia-se na interconversão da ponte de hidrogênio de celulose-água e celulose-celulose. Durante a dessorção, muitas ligações de hidrogênio entre a celulose e a água são convertidas em pontes de celulose-celulose, as quais somente podem ser desfeitas pela absorção de água à pressão de vapor elevada (adaptado de BROWNING, 1963).

As moléculas de celulose alinham-se formando as microfibrilas, as quais formam as fibrilas que, por sua vez, se ordenam para formar as sucessivas paredes celulares das fibras. As fibras são constituídas de regiões cristalinas (altamente ordenadas) e amorfas (desordenadas). Estas regiões não possuem fronteiras bem definidas, mas parece haver uma transição de um arranjo ordenado ou amorfo no qual estas cadeias apresentam um orientação menor (SJOSTROM, 1993; FENGEL e WEGENER, 1989).

As hemiceluloses constituem uma mistura de polissacarídeos de baixa massa molar que varia entre 25.000 a 35.000, os quais estão em estreita associação com a celulose e a lignina nos tecidos vegetais. O teor e a proporção dos diferentes componentes nas hemiceluloses de madeira e fibras variam grandemente conforme a espécie de árvore. A maior parte das

hemiceluloses pode ser extraída por tratamento com soluções alcalinas e aquosas. Soluções alcalinas de hidróxido de sódio e potássio são as mais utilizadas para a extração de hemiceluloses (AZUMA et al., 1985; IPT, 1988; FENGEL, 1982; FENGEL e WEGENER, 1989; SJÖSTRÖM, 1993).

Hemiceluloses constituem cerca de 20 a 30% das fibras, e assemelham-se estruturalmente à celulose, porém, diferem da celulose por serem constituídas de vários tipos de unidade de açúcar (polioses), além de serem polímeros ramificados de cadeia mais curta (MORRISON e BOYD, 1981; LEWIN e GOLDENSTEIN, 1991).

A hemicelulose é o componente responsável pela biodegradação, absorção de umidade e degradação térmica da fibra. (BROWNING, 1963; FENGEL e WEGENER, 1989).

A lignina é uma substância macromolecular componente da madeira, ou seja, um polímero amorfo de composição química complexa que confere firmeza e rigidez estrutural ao conjunto de fibras de celulose, atua como um agente permanente de ligação entre as células. As moléculas de lignina diferem dos polissacarídeos, por serem constituídas de um sistema aromático composto por unidades de fenilpropano. Há maior teor de lignina em coníferas do que em folhosas e existem diferenças estruturais entre a lignina encontrada nas coníferas e nas folhosas (CHAND et al., 1988; IPT, 1988; FENGEL e WEGENER, 1989).

A maioria das ligninas contém quantidades variáveis de certos ácidos carboxílicos aromáticos na forma de éster. A constituição da lignina não é a mesma em todas as plantas, pois não é uma substância química definida, mas sim uma classe de compostos correlatos. Assim, sua macromolécula não pode ser descrita como uma combinação simples de algumas unidades monoméricas ligadas por alguns tipos de ligações, como no caso das celuloses e hemiceluloses (IPT, 1988; SJÖSTRÖM, 1993).

Extrativos são compostos orgânicos (terpenóides, ácidos graxos, flavonóides, esteróides e outros compostos aromáticos) que não fazem parte da parede celular lignocelulósica. São chamados de extrativos devido à sua facilidade de serem extraídos com água, solventes orgânicos neutros, ou volatilizados a vapor. Na sua maioria, esses materiais podem ser separados

da porção lignocelulósica por extração com solventes orgânicos e água. Esses constituintes são freqüentemente responsáveis por determinadas características da planta como: cor, sabor, cheiro e resistência natural ao apodrecimento (BROWNING, 1963; BLEDKZI e GASSAN, 1999; LEWIN e GOLDENSTEIN, 1991).

Os extrativos compõem uma extraordinária diversidade de compostos e sua ocorrência varia de acordo com a espécie vegetal, ocorrendo nas cascas, folhas, frutos e sementes em quantidades variáveis, porém, quase sempre superiores às encontradas na fibra. O teor de extrativos nas fibras gira em torno de 3 -10% (FENGEL, 1989; ROWEL et al., 2000; IPT, 1988; SJÖSTRÖM, 1993).

Componentes inorgânicos são constituídos, geralmente, por sulfatos, fosfatos, oxalatos, carbonatos e silicatos de metais alcalinos e alcalinos terrosos (Na, K e Mg) e silício. Geralmente, são referidos nas análises quantitativas como cinzas (ROWELL et al., 2000).

Normalmente o teor de cinzas em fibras é de cerca de 0,5%, embora valores consideravelmente mais altos podem ocorrer em algumas espécies. A determinação do teor de cinzas é sempre feita por incineração para a remoção dos compostos orgânicos, podendo ocorrer perda de alguns compostos voláteis, por exemplo, cloretos, se a cinza for de caráter essencialmente ácida. A amônia, quando combinada na forma de sais, é volatilizada quase completamente durante a ignição (RAMOS et al., 1993; GORDON, 1975).

Demais componentes variáveis, tais como substâncias pectínicas, proteínas e outras substâncias orgânicas podem ser encontradas em madeiras, sendo a sua presença governada por fatores climáticos ou características das planta (FENGEL e WEGENER, 1989).

2.2.2 A Bucha Vegetal

Luffa é o nome genérico de um grupo de espécies conhecidas como esponjas vegetais, pertencem à ordem Botânica das Curcubitales e família das Curcubitaceae. São ervas anuais e perenes, rastejantes ou escandentes

por meio de gavinhas, com representantes em quase todo o mundo, apesar da sua preferência pelas regiões tropicais. A *Luffa Cylindrica* é uma trepadeira herbácea, atingindo um comprimento de 10 metros ou mais, de caule anguloso, possui flores masculinas dispostas em racimos, axilares, longo-penduculadas e flores femininas solitárias, penduculadas, geralmente axilares. A *Luffa* é um fruto oblongo -cilíndrico, verde, liso ou com 10 listas longitudinais pouco salientes, com numerosas sementes pretas, cinzentas ou pardas-claras e rugosas (MEDINA, 1959).

O tamanho dos frutos varia de 15,0 -25,0 cm e de 1,20 -1,50 cm, e diâmetros de 8 -10 cm, conforme a variedade. A bucha, como também é conhecida, é um produto vegetal de largo emprego doméstico. Os frutos verdes prestam -se para saladas e cozidos que, em alguns lugares, constituem parte regular da dieta alimentar. Na indústria, seu campo de emprego é bastante amplo, como em fabricação de palmilhas, chinelos de banho, solados, peneiras, correias, filtros de óleo para automóveis e outros motores, luvas de banho, capachos, chapéus etc. No fabrico de luvas de banho e palmilhas, ela é dividida ao meio e, depois de aberta, passada entre rolos compressores aquecidos (calandras). Com isso, o material é achatado e alargado em forma de chapas ou mantas, na qual são cortados os moldes de luvas e palmilhas (ENC. DE PLANTAS, 1988).

O rendilhado compacto e fechado da bucha confere ao material uma elasticidade que a torna útil para outros fins, como material de empacotamento de objetos frágeis, para enchimento de travesseiros, colchões etc. Seu valor como material isolante térmico permite outros empregos, particularmente para manufaturas de chapéus tropicais (MEDINA, 1959).

A *Luffa cylindrica*, tem sido explorada há muitas décadas no campo da farmacologia, pois os extrativos possuem aplicações terapêuticas (NG, 1993). Ela também se mostrou promissora em diversas aplicações no campo da biotecnologia, sendo utilizada como meio reacional para imobilização de células (OGBONA et al., 1996).

Em se tratando de fibras vegetais, a composição química da *Luffa* sofre grandes variações nos teores dos constituintes, pois são características

que dependem de vários fatores, como a espécie, a variedade, o tipo de solo, as condições climáticas, entre outros. Assim, os valores encontrados estão situados nas faixas encontradas para outras espécies de fibras naturais como o sisal, rami, mesta e outras (SEM e REDDY, 1994).

As esponjas de *Luffa* apresentam valores de $0.92 \text{ g/cm}^3 (\pm 0.05)$ e $0.3 \text{ g/cm}^3 (\pm 0.01)$ para a densidade aparente e básica, respectivamente. As esponjas de *Luffa* têm alta produção em todo o mundo, principalmente em países em desenvolvimento como é o caso do Brasil, porém a sua maior utilização é na confecção de buchas para banho e objetos de artesanato de baixo valor agregado (TANOBE, 2003).

2.2.3 O Sisal

O sisal é da espécie de agave mais utilizada no mundo, sendo o Brasil um dos principais países produtores. É uma planta tropical possuindo folhas rígidas, lisas, verde - brilhante, com cerca de 10 cm de largura e 150 cm de comprimento. O desfibramento é feito golpeando -se vigorosamente a folha, sendo que a polpa que envolve a folha é eliminada mediante raspagem e lavagem simultânea. As folhas rendem de 2 a 5,5% de fibras secas no desfibramento em relação ao seu peso verde, sendo o menor rendimento referente ao primeiro corte das folhas (CHOCIAI, 1987).

A fibra de sisal industrializada é convertida em barbante, corda, tapetes, sacos, bolsas, chapéus, vassouras, bem como utilizada em artesanato. A fibra de sisal também é utilizada na fabricação de pasta celulósica, que dá origem ao papel KRAFT, de alta resistência, e a outros tipos de papel fino, tais como para cigarro, filtro, papel dielétrico, absorvente higiênico, fralda etc. (CHOCIAI, 1987).

O sisal, que é uma fibra extraída de folhas, apresenta estabilidade térmica limitada, pois como todas as fibras vegetais, são suscetíveis ao desenvolvimento de reação de degradação se expostas a altas temperaturas (PULS, 1993). A figura 2.4 mostra desde a plantação de sisal até a obtenção de fibras de sisal comercial. O sisal é uma fibra ligno-celulósica leve e atóxica (HOLMER, 1986).

As fibras aparecem em forma de agulhas ligadas umas às outras por lignina, sendo sua função conferir resistência à folha e dar suporte aos vasos de condução de água do vegetal. Tratam-se de fibras mais rijas e grossas que as fibras do talo ou de lenho, que são próprias para fins têxteis. Além disso, o teor de lignina e de celulose varia com a idade da planta, lotes distintos de fibras podem apresentar diferentes propriedades dentro de um mesmo lote (MOCHNACZ, 2003)



Figura 2.4 - Obtenção de Fibras de Sisal (MOCHNACZ, 2003).

Dependendo do tipo de extração (mecânica ou química) o sisal pode apresentar diferentes características e é susceptível ao ataque microbiológico se não for protegido por aditivos. A utilização de fibras foliares para reforço é bastante viável, merecendo, no entanto, atenção o aspecto de durabilidade da fibra quando submetida a ciclos contínuos de umedecimento e secagem (HOLMER, 1986).

No sisal, a celulose é a base estrutural da fibra e está associada com outras substâncias como lignina e as hemiceluloses, ambas em quantidades consideráveis (FENGEL e WEGENER, 1989; DENCE e REEVE, 1996).

Na parede celular, as cadeias de celulose se associam na forma de múltiplos feixes dispostos paralelamente ao longo de um determinado plano. Os feixes de celulose são mantidos associados através de pontes de

hidrogênio formadas entre as cadeias de celulose. Esta disposição apresenta regiões de alto ordenamento comumente chamadas de regiões cristalinas, associadas a regiões de menor ordenamento denominadas amorfas (FRANZ e BLASCHEK, 1990).

A planta de sisal tem em média em sua composição até 8% de lignina, 78% de celulose, 10% de hemicelulose e o restante como extrativos. Esses valores estão relacionados como o tipo de solo, idade em que a planta foi colhida etc. (SARKANEN e LUDWIG, 1971; TIMMEL, 1964; WILSON, 1993). As fibras de sisal apresentam valores na faixa de 3 a 3,5% de cinzas em sua composição (FENGEL, 1982) e a densidade das fibras é de 1,26 g/cm³ (MOCHNAZ et al., 2002).

2.2.4 Fibra de Coco

A fibra de coco é uma fibra lignocelulósica obtida a partir de frutos dos coqueiros (*Cocos nucifera*), os quais crescem abundantemente em países tropicais. Devido à sua rigidez e durabilidade, é usado em confecção de diversos materiais como pisos, fios, cordas, etc. (SATYANARAYANA et al., 1981).

A fibra de coco é uma das fibras mais baratas entre várias fibras naturais disponíveis no mundo e não tóxica. A fibra de coco tem encontrado uso como reforço em materiais compósitos, desde que sua superfície seja quimicamente modificada, pois possui baixo teor de celulose, e alto teor de lignina e hemicelulose (GEETHAMMA et al., 1998).

A figura 2.5 mostra uma das poucas aplicações da fibra de coco como produto de alto valor agregado. Uma pequena comunidade localizada na Ilha de Marajó (Pará), Praia Grande, começou a fabricar tecido para assento e interior de painéis de carros, ônibus e caminhão a partir de fibras de coco tecido coberto com látex, o qual é comprado pela Daimler Chrysler do Brasil (DEEN, 2004). A fibra de coco é usada na substituição ao xaxim, produto em extinção.

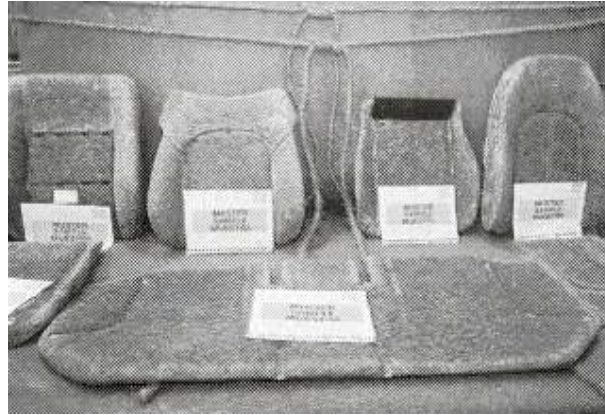


Figura 2.5 – Produto Final Fabricado a Partir de Látex Reforçado com Fibras de Coco (DEEN, 2004).

2.2.5 Serragem

Segundo a KAEFY DO BRASIL LTDA, a serragem, também conhecida como pó de serra é utilizada como absorvente em muitas atividades industriais, pois é extremamente barata, leve e de fácil aplicação. Apesar da serragem ser constituída de pequenos pedaços de madeira, com grande área de contato, a mesma não apresenta boa capacidade de absorção e não pode ser empregada para absorver produtos químicos perigosos. A serragem pode apenas ser empregada na absorção de óleos e graxas, ou seja, derivados de petróleo não voláteis (figura 2.6).



Figura 2.6 – Aplicação da Serragem em Pó (KAEFY DO BRASIL LTDA, 2005).

Estudos têm mostrado que a serragem, entre os adsorventes de baixo custo, é o mais promissor para a remoção de metais pesados, corantes ácidos e básicos, e alguns outros materiais indesejados do resíduo aquoso.

A Tabela 2.1 reúne alguns aspectos que devem ser observados quanto ao uso da serragem como adsorvente industrial.

Tabela 2.1 – Vantagens e Desvantagens quanto ao uso da Serragem.

Vantagens	Limitações
Material abundante	Muito tempo gasto para a aplicação se usado de forma espalhada.
Considerado biodegradável.	Não pode ser empregada em áreas onde máquinas com partes móveis estejam presentes, pois quando em contato com tais peças a serragem funciona como material abrasivo.
Possui baixo custo	Compromete o aspecto do local, podendo grudar no calçado dos trabalhadores e ser espalhado pelo piso.
Pode ser incinerado	Neste caso, apresenta ainda a formação de grandes quantidades de cinzas (fato indesejável).

Fonte: KAEFY DO BRASIL LTDA, 2005.

Atualmente a serragem não só é abundante, como também um eficiente adsorvente para diversos tipos de poluentes, como, corantes, óleos, sais, metais pesados etc. Muitos subprodutos agrícolas reúnem baixo ou nenhum valor econômico, e alguns como a serragem, o qual é disponível em grande quantidade em serrarias, freqüentemente apresenta problema de disposição final e segurança (risco de incêndio). O uso de serragem para a remoção de poluentes específicos em córregos contaminados aproveita esses resíduos, favorecendo o meio ambiente (SHUKLA, et al, 2002).

2.2.6 A Paineira

As paineiras, chamadas cientificamente *Chorisia speciosa* St. Hil , pertencem à família Bombacáceas. São árvores de grande porte e tronco robusto com engrossamento próximo à base (barriga) que chegam a 30 metros de altura, muito utilizadas para ornamentação (figura 2.7).



Figura 2.7 – Foto da *Chorisia Speciosa* (paineira rosa) Situado à Rua Kennedy Curitiba/PR.

Também conhecida pelos nomes de barriguda, paina -de-seda, paineira-branca, paineira -rosa, árvore -de-paina, árvore -de-lã ou paineira -fêmea. Possui rápido crescimento na fase inicial, mas de ciclo de vida longo. Apresenta acúleos na casca, principalmente nos ramos jovens, copa ampla, muito ramificada, provida de densa folhagem durante o verão. A paineira possui folhas alternas, digitadas, com 5 a 7 folíolos peciolulados, elípticos, com margem serrada e nervura central proeminente em ambas as faces, pecíolo de 4 a 15 cm de comprimento e flores solitárias axilares com corola de coloração rósea a arroxeadas. O fruto da paineira possui uma cápsula globosa (figura 2.8), de 20 cm de comprimento por 5 cm de diâmetro com

numerosas sementes envolvidas em filamentos sedosos conhecidos como paina (ESALQ, 2005).

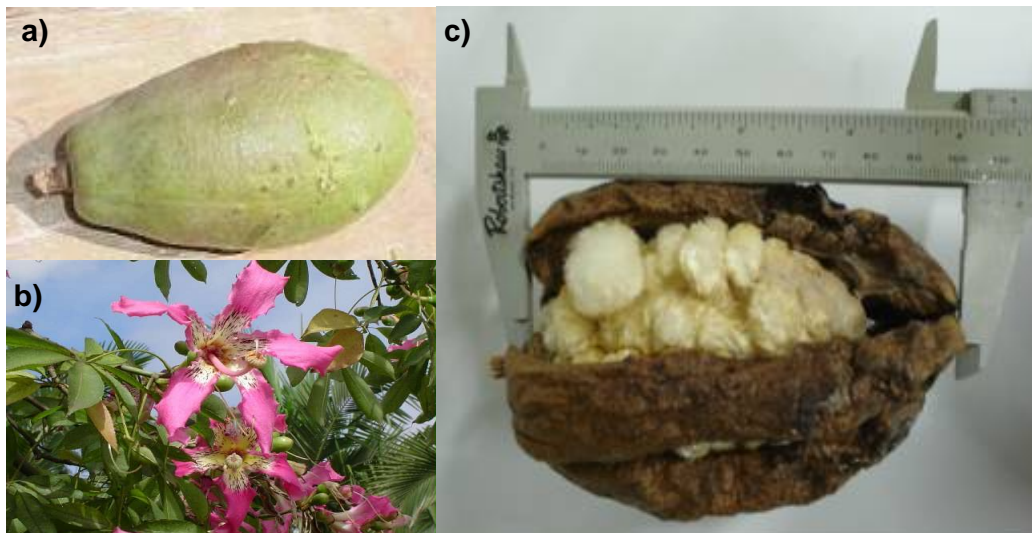


Figura 2.8 – Fruto da Paineira: (a) Cápsula Globulosa Ainda Verde, (b) Florescimento da Árvore e (c) Maturação do Fruto.

Chorisia speciosa St. -Hil. (Bombacaceae) é uma espécie arbórea tropical de grande porte. As flores são hermafroditas e o fruto é uma cápsula oblonga deiscente. As sementes são envoltas por pêlos (paina), que auxiliam a dispersão pelo vento. Cada árvore produz em média 300 a 700 frutos cada um com cerca de 120 a 200 sementes (CARVALHO, 1994).

As sementes são dispersas pelo vento (anemocoria), atingindo distâncias superiores a 160 m (CASTILLO, 1986). Floresce a partir de meados de dezembro, prolongando-se até abril. A maturação dos frutos ocorre durante os meses de agosto-setembro com a árvore totalmente despida da folhagem. Têm ocorrência nos estados do Rio de Janeiro, Minas Gerais, Goiás, São Paulo, Mato Grosso do Sul e Paraná. A árvore pode ser utilizada em recuperação de áreas degradadas (TERRABRASIL, 2005).

A paina foi outrora muito usada no enchimento de colchões e travesseiros, serve para enchimento de almofadas tendo sido muito usada, no passado, para enchimento de bóias de embarcações. A madeira pode ser empregada na confecção de canoas, cochos, gamelas, cepas de tamanco, caixotaria e no fabrico de pasta celulósica. Já foi ensaiada por uma fábrica a

nacional, na fabricação de papel, dando os seguintes resultados: paina pura, papel da melhor qualidade; misturada com fibra de bananeira, papel fino e resistente; misturada com bambu, papel fino, amarelado. A árvore é extremamente ornamental quando em plena floração, prestando-se admiravelmente bem para o paisagismo de grandes jardins e praças (CORRÊA, 1978; CATHARINO, 2005; RIOMUDAS, 2005).

Para o beneficiamento é recomendado que os seus frutos sejam coletados ainda fechados e colocados para secar em área limpa até que abram espontaneamente (INSTITUTO DE PESQUISA FLORESTAL, 2005).

Atualmente a paina tem um baixo valor comercial agregado, se comparado com o algodão ou a bucha vegetal. Na área farmacêutica a paina é comercializada como parte integrante de um kit para teste alérgico (LABORATÓRIO ALLOS, 2005). É encontrado também como um material alternativo na confecção de iscas em forma de insetos destinados para a pesca (FISHPOINT, 2005). Estes foram os poucos produtos encontrados de valor agregado envolvendo a paina no mercado. Não há aplicação para esta fibra como sorvente comercial, sendo esta uma nova área promissora.

2.3 SORVENTES PARA O SETOR DO PETRÓLEO

Um material para ser empregado como sorvente deve possuir caráter oleofílico e hidrofóbico, ou seja, ser capaz de atrair o óleo e repelir a água (ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2005).

Capacidade de sorção (g de óleo/g de material sorvente), retenção de óleo ao longo do tempo, recuperação do óleo, reuso e biodegradabilidade são fatores importantes para os materiais sorventes (SCHATZBERG, 1971; HALLIGAN et al., 1976; MELVOLD et al., 1988).

Os sorventes podem ser apresentados sob diversas formas, por exemplo, particulados secos, empacotados, no formato de barreiras (“booms”), travesseiros (“pillows”) ou almofada (“pads”). A sua eficácia depende da capacidade particular de cada sorvente, correnteza ou maré e podem ser usados em qualquer tipo de ambiente. Geralmente são aplicados após a limpeza grossa onde a camada de óleo é fina, na limpeza final. A

seleção do sorvente varia com o tipo do óleo: Óleos pesados que apenas cobrem superfícies requerem o uso de sorventes com alta área superficial para ser efetivo - adsorventes; óleos mais leves podem penetrar no material sorvente - absorventes (NATIONAL OCEANIC AND ATMOSPHERIC ADMINISTRATION, 2005).

2.3.1 O Petróleo

Do latim “petra” (pedra) e “oleum” (óleo), o petróleo no estado líquido é uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, com cheiro característico e é constituído por uma mistura complexa de compostos orgânicos, essencialmente hidrocarbonetos, contendo pequenas quantidades de oxigênio, nitrogênio e enxofre. A aparência do petróleo pode variar de um líquido completamente fluido, de cor amarelada, até um material pastoso ou semi-sólido, de cor preta.

Os componentes orgânicos naturais do petróleo geralmente apresentam algum grau de solubilidade. A complexidade química do petróleo é elevada e, em alguns casos, possui mais de 10.000 componentes, variando desde o metano, com massa molecular 16, até as grandes e complexas moléculas dos asfaltenos. Entre os compostos orgânicos mais solúveis destacam-se os aromáticos tais como o benzeno, tolueno, xileno, fenóis, etc. Dentro de cada classe, a tendência é de aumento da solubilidade com a diminuição da massa molar (GREEN e TRETT, 1989).

Óleos e graxas entram em contato com água em muitos processos industriais. A energia dissipada pelo processo, a presença de substâncias surfactantes e partículas sólidas fazem com que o óleo esteja presente sob várias formas nos efluentes líquidos. As formas mais comuns são: livre, disperso, emulsificado e dissolvido (OLIVEIRA, 1995). A Tabela 2.2 apresenta a concentração das diversas formas de óleo em um típico efluente de refinaria. Os experimentos realizados neste trabalho envolveram o óleo na forma livre por constituir o maior volume de concentração.

Tabela 2.2 – Concentração das diversas formas apresentadas pelo óleo em um típico efluente de refinaria (BENNETT, 1988; ROSA e RUBIO, 2004).

FORMA	CONCENTRAÇÃO (mg/L)	PORCENTAGEM (%)
Livre	220	73.3
Emulsificado	75	25
Solúvel	5	1.7
Total	300	100

Na indústria do petróleo, a mistura óleo/água (água oleosa) ocorre nos estágios de produção, transporte e refino, bem como durante a utilização de seus derivados. (RAMALHO, 1992).

O transporte, sobretudo em corpos hídricos, constitui a fase mais crítica do processo e estão associadas a falhas de equipamentos. De acordo com BRAILE (1979), a fonte mais comum de contaminação por óleo é o sistema usado para lastreamento de navios. Para conservar a estabilidade, água do mar é admitida aos compartimentos do óleo compensando o óleo consumido. Esta água é bombeada posteriormente para fora, a fim de permitir um novo carregamento de óleo.

2.3.2 Derramamentos em Corpos Hídricos e Métodos de Contenção

Características que devem ser determinadas no petróleo e derivados para a determinação da resposta empregada no controle de derramamentos incluem densidade, viscosidade e composição (leve ou pesado). Diferentes técnicas de ação para o controle de vazamentos de óleo localizados ou em grande escala variam em função do tamanho do vazamento, de sua localização, de condições climáticas e do tipo de óleo (SRINIVASA, WILHELM, 1997 ; NORDVIK, 1995). As técnicas de combate ao derramamento estão divididas em algumas principais categorias, são elas: uso de agentes químicos e biológicos, queima, recuperação física, recuperação mecânica e outros como o uso de artifícios diversos (bóias e balões) para espantar as aves do local de derrame.

Os métodos físicos são utilizados na limpeza mais profunda com o emprego de lavagem sob pressão ou remoção da camada superficial do terreno atingido. Métodos químicos e/ou biológicos podem ser empregados em conjunto com os métodos de contenção mecânica. Nessa técnica são empregados agentes dispersantes, geleificantes e surfactantes ou microorganismos que podem degradar o óleo. Bio-remediação é um processo de recuperação em longo prazo. A contenção mecânica é utilizada para reter e armazenar o óleo até que este possa ser disposto de maneira apropriada e incluem as barreiras de contenção, “skimmers” e os materiais sorventes sintéticos ou naturais empregados em forma de barreiras de sorção (EPA, 2005).

Os três principais meios de proteção mecânica são contenção, deflecção e exclusão. Contenção consiste na disposição de uma barreira para reter o óleo em um lugar com o objetivo de recuperar o óleo. Deflecção consiste em induzir a mancha de óleo para uma determinada área sem qualquer tentativa de recuperar o óleo, ou contra um local de contenção onde a recuperação do óleo é mais viável. Exclusão consiste na colocação de barreiras temporárias ou permanente para prevenir que o óleo atinja uma determinada área, normalmente não há tentativa de recuperar o óleo. Recuperação é a remoção do óleo, o qual pode ser conseguido por “skimmers”, material sorvente e limpeza manual. Todos os derramamentos requerem a combinação dos métodos, tecnologias e táticas para minimizar ou eliminar o impacto. Cada método tem suas limitações e deve ser empregado conforme certos critérios ou guias de operação (MICHEL et al., 1994).

Segundo (MICHEL et al., 1994) os métodos de contenção não têm variado significativamente dentro de 10 a 15 anos e se divide em recuperação em água aberta, barreiras sólidas e flutuantes. Recuperação em águas abertas envolve o uso de “skimmers” freqüentemente usado como única opção em áreas de correnteza muito forte e grande profundidade que impede o ancoramento de barreiras. As barreiras sólidas constituem em obstáculos permanentes ou não que irão funcionar como uma espécie de filtro à passagem do óleo/água. O emprego de barreiras flutuantes é o meio de proteção mais comum para reter a camada de óleo e é geralmente usado em

conjunto com uma barreira de sorção. Todas as barreiras flutuantes são comercializadas com cinco principais elementos: bóia, saia, contra-peso, reforço longitudinal e conectores (figura 2.9).

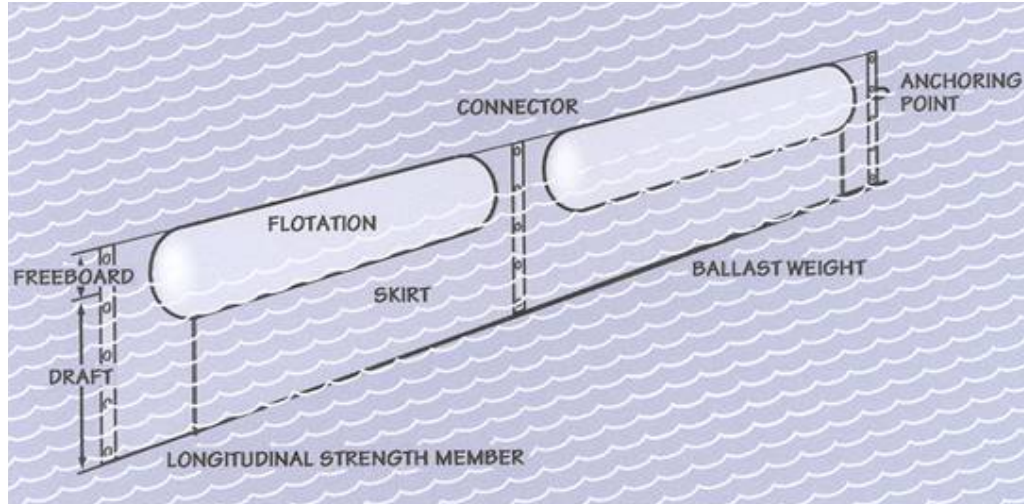


Figura 2.9 – Principais Elementos de uma Barreira de Contenção Padrão (*Freeboard*: Área livre; *Draft*: Área imersa; *Flotation*: Bóia; *Skirt*: Saia; *Longitudinal strength member*: Reforço longitudinal; *Connector*: Conector; *Ballast weight*: Contra-peso; *Anchoring point*: Engate) (MICHEL et al., 1994).

Barreiras sorventes são primeiramente designadas para absorver o u adsorver óleo, contudo podem agir como meio de contenção em caso de filmes finos de óleo em águas calmas. Barreira sorvente circular (tipo linguíça) são mais eficazes na ausência de correnteza com óleos de baixa viscosidades como o óleo diesel. Barreira tubulares (ligados em linha) são mais efetivos para óleos mais viscosos em condições de correntezas ou ações de ondas. Em geral, a barreira de sorção não é usada isoladamente durante a mitigação, porém em casos em que a camada de óleo é fina, sob baixa correnteza em águas rasas que inviabilizam o uso de uma barreira de contenção, a barreira de sorção pode ser perfeitamente aplicada sozinha para afastar a fina mancha de óleo das margens. Quando a barreira de sorção é usada em conjunto com uma barreira convencional, pode ser posicionada junto ou após a barreira de contenção para retirar pequena quantidade de óleo remanescente (MICHEL et al., 1994).

Limites operacionais como: propriedades físico-químicas do produto derramado, correnteza e condições do vento exercem impacto moderado sobre o desempenho da barreira de sorção. A grande vantagem da barreira de sorção é que poucos fatores interferem no seu desempenho, sendo apenas a presença de detritos o único limite operacional de grande impacto. Outra vantagem do uso de barreiras flutuantes consiste em não requerer muitos equipamentos de suporte (barco, tubulações, bomba, etc.) para o seu uso, exceto pá / rodo e corda (MICHEL et al, 1994).

Os sorventes são usados principalmente durante a limpeza final ou em situações em que pequena quantidade de óleo precisa ser removido. São usados em áreas inacessíveis ao uso de “skimmers” e onde equipamentos pesados, podem causar danos excessivos. Sorventes são avaliados pela quantidade de óleo que conseguem captar comparado ao seu peso inicial. Os sorventes mais eficientes podem sorver aproximadamente 20 -25 vezes o seu peso. A disposição desses materiais pós-consumidos pode ser resolvida com a incineração, se a legislação local assim permitir. A reciclagem dos sorventes deve ser feita sempre que possível (MICHEL et al, 1994).

O uso de plantas no combate aos derrames de óleos em águas tem se mostrado mais prático sob forma de barreiras tubulares. Depois de ter absorvido o óleo, o material pode servir como combustível em geradores de calor e vapor, se a legislação ambiental local assim permitir. Nesse caso, apresenta-se como uma fonte de energia de $4.700 \text{ Kcal Kg}^{-1}$ (RIBEIRO et al., 2000).

Em caso de derramamentos localizados ou vazamentos de pequenas montagens, a KALLFELZ recomenda a contenção por almofadas absorventes para facilitar o manuseio do material. No meio aquático, o uso de barreiras tubulares apresenta melhor performance. As barreiras podem ser conectadas através de mecanismos de engate rápido, o que as tornam flexíveis para confinamentos de pequenas ou longas extensões (COSTA et al, 2001).

2.3.3 Sorventes Sintéticos Aplicados a Derramamentos no Setor Petrolífero

Produtos sintéticos como barreiras de polipropileno (PP), polietileno (PE) e espumas de poliuretano (PU) são altamente oleofílicos e hidrofóbicos e são os mais usados em remediação de derramamentos (SCHATZBERG e JACKSON, 1972; HERRICK et al., 1982; SCHRADER, 1991).

SWAMY e SIDDARAMAIAH (2003) utilizaram espumas de PU para a sorção de hidrocarbonetos alifáticos clorados. Existem estudos envolvendo membranas de polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) com a finalidade de aplicá-los no tratamento de efluentes contaminados por petróleo, provenientes da extração do petróleo (SOUTO, et al, 2004).

WEI, et al. (2003) considera sorventes a base de polipropileno não tecido como material ideal para a remediação de derramamentos devido à sua baixa densidade e baixo teor de água sorvido.

Produtos sintéticos como o PP e espumas de poliuretano (PU) exibem boa Flutuabilidade, alta oleofilicidade e alta sorção de óleo, 14 g óleo/g sorvente e 100 g óleo/g sorvente para as fibras de PP e espumas de PU, respectivamente. Contudo, estes materiais degradam muito lentamente, e depois, constituem em um outro passivo ambiental a ser tratado após a remoção do óleo em água (WEI et al., 2003; WITKA-JEZEWSKA et al., 2003; SCHRADER, 1991). No caso do PU, não pode ser usado em aproveitamento energético por incineração devido à formação de cianetos, substâncias altamente tóxicas.

No caso de barreiras flutuantes de polipropileno, é difícil recuperar todo o material absorvido. O material residual não-biodegradável contamina o ambiente de forma similar ao seu produto de origem (SCHRADER, 1991).

As limitações acima mencionadas levaram ao estudo de métodos alternativos para a remoção do óleo usando materiais biodegradáveis como as fibras lignocelulósicas (ANTHONY, 1994).

2.3.4 Sorventes Comerciais Aplicados a Derramamentos no Setor Petrolífero

A utilização de fibras vegetais em produtos comerciais contribui para gerar riquezas e reduzir o impacto ambiental causado pela produção e descarte de bens de consumo já que são materiais abundantes e de fonte renovável, e contribuem para o maior aproveitamento do potencial agrícola brasileiro (TANOBE, 2003).

Produtos agrícolas e resíduos são baratos e prontamente disponíveis. Além disso, produtos celulósicos existem na forma fibrosa e podem ser facilmente transformados em mantas, almofadas e lâminas não tecidas (FANTA et al., 1987).

Uma vantagem das plantas é o maior tamanho dos poros, o que permite bons resultados mesmo quando a planta não está finamente dividida. (FINCATO et al., 1998).

Sorventes orgânicos naturais são constituídos por materiais de origem vegetal, como turfa (“peat moss”), *Salvinia* e outras fibras vegetais. Esses materiais apresentam baixo custo de produção devido à sua abundância, em geral, podem ser reaproveitados ou incinerados em fornos sem produção de gases tóxicos, podem absorver de 3 a 15 vezes o seu peso em óleo e são biodegradáveis. O mercado apresenta algumas soluções de sorventes vegetais que já são comercializados. O Sphag Sorb[®] é um absorvente industrial ecológico adequado à limpeza ou contenção de vazamentos de óleos e produtos químicos. Se incinerado esta fibra vegetal apresenta poder calorífico de 3880 kcal/kg. A Ecosorb[®] comercializa a turfa canadense, material de estrutura capilar e porosa como absorvente natural. A biomassa seca da *Salvinia herzogii* mostrou-se eficiente na sorção de óleos com desempenho superior a um sorvente comercial, a turfa (“Peat Sorb[®]”). Suas folhas secas fornecem um excelente material para contenção de derrames terrestres e aquáticos chegando a sorver 14,5 gramas do óleo por grama de biomassa no tratamento de manchas de petróleo sobre a água. (RIBEIRO et al., 2000; COSTA et al., 2001).

Grande parte das pesquisas entre 1987 - 1991 concentra no uso do carvão ativo para recuperação de resíduos derivados de hidrocarbonetos.

Foram desenvolvidos desde os sistemas mais simples aos mais complexos, podendo envolver biotratamentos, leitos fluidizados e filtros para o tratamento e/ou recuperação de óleos (MATSUI, 2001; PERPICH e LAUBACHER, 1992; HASLER, 1999).

Parte dos solventes orgânicos são comumente recuperados em soluções hidrofílicas retidas em grafite expandido (NIPPON KASEI CHEM, 1994) e por fibras de carbono (INAGAKI et al, 2002).

Madeira, celulose e carbono foram primeiramente citados em 1997 como materiais reativos em um estudo de absorção de hidrocarbonetos de petróleo no solo (BAERMANN, 1997).

Resíduos de processos de fabricação tais como filtros de cigarro (GERMANY, 1993) são apresentados como alternativas baratas na recuperação de águas.

A perlita é um mineral de origem vulcânica inerte, que expandido através do calor resulta num produto leve e branco em forma de grãos. É de fácil manipulação e verte com facilidade. Quando a perlita moída é aquecida a mais de 900°C ocorre uma expansão (de 4 a 20 vezes seu volume original) de maneira similar à pipoca. A água contida na Perlita é evaporada durante o processo de aquecimento formando uma infinidade de pequenas bolhas de ar seladas e conectadas entre si. Estas bolhas são responsáveis pelo baixo peso e excelentes propriedades físicas da mesma (SCHUMACHER, 2005).

A vermiculita é uma mica, formada essencialmente por silicatos hidratados de alumínio e magnésio. Quando submetida a um aquecimento adequado a água contida entre as suas milhares de lamelas é vaporizada fazendo com que as partículas expandem e se transformem em flocos sanfonados. Cada floco expandido aprisiona consigo células de ar inerte, o que confere ao material excepcional capacidade de isolamento (RADIOBRÁS, 2005).

A vermiculita é um absorvente mineral que pode ser empregado com um bom desempenho para produtos à base de petróleo, assim como ácidos e álcalis fortes. Para produtos químicos voláteis não é muito recomendado. A vermiculita é normalmente empregada em natura (material particulado, com grãos pequenos) ou através de barreiras e almofadas, onde apresenta

algumas vantagens sob o material floreado. A vermiculita tem como desvantagens peso um pouco elevado e a impossibilidade de incineração, acarretando em uma disposição final mais cara (KAEFY DO BRASIL LTDA, 2005).

Produtos orgânicos vegetais como palha, sabugo de milho e fibra de madeira apresentam baixa capacidade de sorção de óleo, Flutuabilidade e hidrofobicidade (SCHATZBERG 1971). Contudo, fibras naturais como fibra leitosa, kapok e algodão apresentam maior potencial como sorvente na remediação de derramamentos do óleo se comparado com os materiais sintéticos disponíveis. Estas fibras naturais podem sorver óleo de 1,5 a 3 vezes a mais que as fibras comerciais como o polipropileno. Kapock, kenaf e fibra leitosa possuem propriedades naturais hidrofóbicas devido à grande quantidade de cera presente na superfície da fibra (JOHNSON et al., 1973; CHOI e CHOI, 1992; CHOI et al. 1993).

Estudos realizados mostram que fenóis, hidrocarbonetos poliaromáticos e clorados, bem como metais pesados podem ser absorvidos pela lignina (O'NEIL et al., 1987; KEANE e GHOSHAL, 2001).

Há um grande número de estudos envolvendo a turfa como material absorvente na recuperação de diversos tipos de hidrocarbonetos encontrado em: VIRARAGHAVAN e SLOUGH (1999) e LEBOEUF e WEBER (2000). Testes em laboratórios mostraram remoção na ordem de 99% de óleos derramados com espessura de 1,3 cm em água pela turfa seca em fornos (GHALY e PYKE, 2001).

Misturas de turfa com bentonita podem absorver até 90% de pentaclorofenol, um poluente altamente danoso ao meio ambiente (VIRARAGHAVAN e SLOUGH, 1999). Resíduos como metais pesados, pesticidas e hidrocarbonetos foram absorvidos por complexos de proteína polissacarídeo (USA, 1997).

Uma composição de filtros foi preparada pela impregnação de uma matriz de produtos naturais (plantas, líquens, esponjas, penas etc) com sorventes ativos (ácido húmico, amido, carvão ativo, entre outros) e foram usados para a clarificação de bebidas e na remoção de poluentes como metalóides e metais pesados (GERMANY, 2000). O coque de petróleo é

utilizado com sucesso na recuperação de diversos poluentes líquidos e gasosos, incluindo recuperação de petróleo e derivados (ENVIRONMENTAL & ENERGY ENTERPRISES , 2002; CARBON'01, 2001). Outros materiais naturais, como algodão, látex etc., vêm sendo utilizados na recuperação de diversas substâncias orgânicas (RUSSIA, 2002; ADSOCA, 2003).

CAPÍTULO III. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

3.1.1 O Petróleo e os Sorventes Comerciais

O petróleo usado em todos os experimentos de sorção, oriundo de Bacia de Campos/RJ, foi doado pela PETROBRÁS, Unidade de negócio Refinaria Getúlio Vargas (REPAR). Amostras de sorventes comerciais foram cedidos pela PETROBRÁS, Unidade de negócio de industrialização de xisto (PETROSIX).

3.1.2 Fibras

Esponjas de bucha vegetal (sem epiderme) foram doadas pela empresa de cosméticos Driana, sisal em forma de cordas pela CISAF Nutrinuts/RN, fibras de coco pela EMBRAPA/CE. A serragem foi fornecida pela marcenaria local (do Centro Politécnico) e os rejeitos folhosos foram adquiridos de uma empresa local de limpeza e conservação. As fibras de *Chorisia speciosa* st. Hill foram obtidas a partir de árvores locais. As fibras testadas são apresentadas pela Figura 3.1.

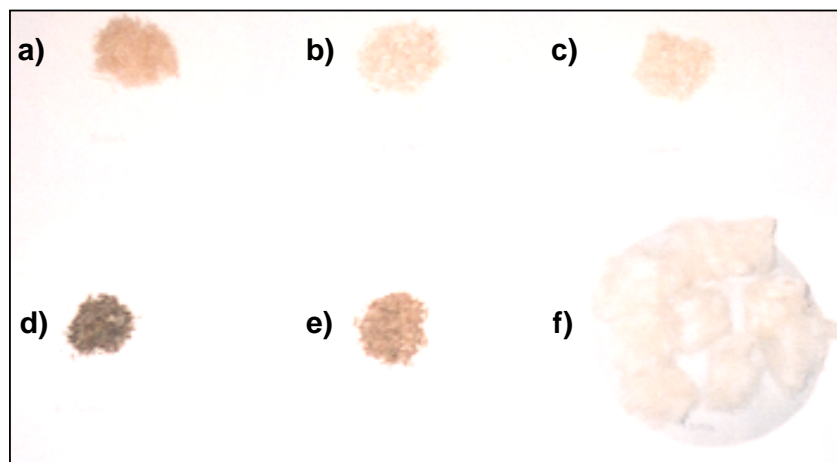


Figura 3.1 – Fibras Testadas: (a) Sisal; (b) Bucha Vegetal; (c) Serragem; (d) Rejeitos Folhosos; (e) Fibra de Coco e (f) Pina.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Caracterização do Óleo Cru.

A densidade do óleo bruto foi determinada conforme a norma ASTM D1298-85, que consiste na imersão de um densímetro dentro da massa líquida ocupada pelo petróleo em uma proveta de 1 litro. A variação da temperatura foi acompanhada simultaneamente à leitura em densímetro. As densidades foram medidas em 10, 15 e 20°C. A amostra foi retirada da geladeira e o controle da temperatura foi obtido com o equilíbrio entre a amostra (temperatura inicial de 6°C) e o ambiente (23°C).

A viscosidade do óleo cru foi determinada nas temperaturas de 5°C, 10°C, 20°C, 40°C e 50°C, com o auxílio de um reo-viscosímetro Hoesppler da marca MLU alimentado pelo banho ultratermostático (FANEM UNITEMP Mod. 116-C) com controlador microprocessado no Laboratório de Engenharia Química.

3.2.2 Preparo, Classificação e Determinação da Densidade das Fibras.

Devido à grande variabilidade das fibras vegetais, principalmente as oriundas de resíduos, foi fundamental fazer uma amostragem representativa para a quantificação correta dos componentes químicos das fibras, incluindo o quarteramento (consiste em sucessivas misturas e divisões da porção da amostra em quatro partes até a obtenção de uma menor porção representativa) e técnicas de amostragens (tomada de pequenas porções em diferentes pontos da porção representativa).

Muitos sorventes orgânicos se perdem em forma de partículas, como é o caso da serragem, dificultando a sua coleta após se espalhar na água (EPA). Assim, para evitar esse inconveniente, os materiais foram classificados granulometricamente após a moagem. Para se ter um mesmo padrão comparativo entre diferentes fibras, os testes de sorção foram realizados com a faixa granulométrica que apresentou um maior percentual de fibras presentes.

Com exceção da *Chorisia speciosa* (por apresentar uma estrutura em forma de chumaços), as fibras foram moídas em um moinho de facas (ROME) no Laboratório de Maquinas Hidráulicas e classificadas em um conjunto de peneiras (3,35 mm; 1,70 mm; 850 µm; 600 µm; 425 µm; 300 µm e 212 µm) com o auxílio do agitador de peneiras da marca Viatest, modelo VSM 200 no laboratório de Engenharia Química. No caso da *Chorisia speciosa*, as cascas e as demais impurezas como detritos, galhos e folhas foram separados para evitar erro de pesagem.

A densidade das fibras foi determinada com o auxílio de um picnômetro (NBR 11936). Devido à grande variedade de espécies de madeiras encontradas na serragem não foi possível o uso da água durante os testes havendo um afundamento parcial das fibras. Houve limitações quanto ao uso do álcool por reagir com os rejeitos folhosos identificado pela constante produção de bolhas. Hexano foi escolhido como o fluido de teste uma vez que não apresentou sinal de reação com as fibras vegetais e também por ser menos denso em relação a todas as fibras testadas.

Devido ao grande volume ocupado pela *Chorisia speciosa*, sua densidade foi estimada pelo método de gradiente de densidades (NBR 11931), que consiste na imersão de uma porção da amostra em um becker contendo uma substância de baixa densidade (pentano), que pode ser misturada a um outro fluido de densidade maior (hexano) em proporções crescentes, até a densidade da mistura de fluídos igualar à densidade do material imerso em teste, identificado pela Flutuabilidade da amostra dentro da massa líquida da mistura entre os fluídos.

A densidade do pentano e do hexano foi determinada seguindo a norma ASTM D 4052, com o auxílio do densímetro automático DMA 4500 (Figura 3.2) no Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos.



Figura 3.2 - Densímetro Automático DMA 4500.

3.2.3 Flutuabilidade das Fibras

Testes de Flutuabilidade foram realizados em água deionizada para simular um corpo hídrico de água doce e em água marinha artificialmente preparada ASTM D1141 -90. Os mesmos testes foram realizados com três sorventes atualmente comercializados. Testes de Flutuabilidade foram realizados seguindo o trabalho de RIBEIRO et al. (2000) que consiste em duas fases: (i) Teste estático onde 2 g amostra é imerso em uma coluna de água de 80 mm durante 15 minutos e a porção flutuante é recolhida e calculada em relação à porção total; (ii) Teste dinâmico onde 2g da amostra é exposto sob agitação durante 10 minutos e a porção flutuante é recolhida e calculada similarmente à primeira fase. Ou seja, a Flutuabilidade (F%) é expressa em percentual de quantidade de material que permaneceu na superfície (m_f) do líquido em relação à quantidade total, ou seja, inicial do material (m_0), seguindo a equação: $F(\%) = (m_f/m_0) \times 100$

3.2.4 Hidrofobicidade das Fibras

Com o intuito de averiguar a aplicabilidade das fibras como sorventes para derramamentos em água testes de hidrofobicidade das fibras e dos sorventes naturais orgânicos comerciais foram realizados de acordo com RIBEIRO et al. (2003), a qual expõe 1g de fibra seco sob agitação durante 3 minutos em um mistura heterogênea de água e hexano, seguido de repouso

por 5 minutos. A equação: $H(\%) = (m_h/m_0) \times 100$ correlaciona a proporção de material transferido para a fase orgânica (m_h), em relação à massa inicial (m_0) do material, como grau de hidrofobicidade (H%).

3.2.5 Avaliação da Capacidade de Sorção de Petróleo pelas Fibras Vegetais

3.2.5.1 Determinação das condições de ensaio de sorção

Este conjunto de testes foi subdividido em três sistemas: Sistema seco, sistema estático e sistema dinâmico. Para o sistema seco, foram utilizados 0,5 g de fibra vegetal, com a exceção da *Chorisia speciosa* que foi utilizado 0,1 g devido ao seu grande volume ocupado em forma de chumaço. Cada uma das fibras foi posta em contato com 50 ml de óleo à 20°C durante 60 minutos (no caso da paina estes testes foram realizados nos tempos de 5, 20, 40 e 1440 minutos). Os materiais foram retirados por um coletor de nylon, drenados durante 5 minutos e pesados em uma balança digital semi-analítica de marca Marte, modelo AL 500.

Experimentos de sorção foram realizados para cada uma das fibras vegetais com 3-5 repetições. A sorção foi expressa em forma de quantidade de óleo sorvido por massa seca do material (S_0) sorvente como mostra a equação: $S = (S_t - S_0)/S_0$, onde S_t é a massa total das amostras sorvidas. Assim, a sorção é dada em unidades de g de óleo/g de sorvente seco. Esta técnica, embora simples, dá resultados confiáveis, com baixo desvio padrão nas medidas, sendo empregado também por HASSARD, et al. (2002) e por HASSARD et al. (2003).

Os dados de sorção do sistema seco foram comparados aos do sistema estático para a estimativa do teor de água sorvido nas fibras. No caso da paina a estimativa do teor de água por diferença na sorção entre os sistemas seco e estático foi comparada com a determinação do teor de água por destilação (ASTM D95-83).

Os testes em sistema estático seguiram a mesma metodologia em relação ao sistema seco, utilizando água deionizada a 20°C e pH 7 antes da adição do óleo, seguido da adição das amostras de fibras nos tempos de 5,

20, 40, 60 e em 1440 min (24h). O tempo de sorção (60 minutos) que apresentou sorção acima de 90% da capacidade de sorção em 24 h foi usado em testes posteriores como: comparação de sorção em água doce e salgada, efeito da temperatura e do pH.

Em um becker contendo 80 ml de água foram adicionados 20 ml de óleo para a *C horisia speciosa* e 10 ml de óleo para o sisal com o auxílio de um pi petador automático, da marca Digipet. Para as demais fibras foram adicionados 5 ml de óleo em cada teste. A escolha da quantidade de óleo foi feita de forma a garantir a presença de óleo remanescente no becker após a completa sorção em todos os testes.

Os testes de sorção sistema estático foram realizados para se ter uma idéia do comportamento das fibras em corpos hídricos isentos de correntezas, portanto a água tem pouco contato com a fibra. Para simular o comportamento das fibras em corpos hídricos dotado s de correntezas testes em sistema agitado (terceira etapa) foram realizados, onde foi usado a mesma metodologia do sistema estático, porém, com a agitação (aproximadamente 500 rpm) através de um agitador magnético isotérmico (Scincetool-78 HW-1).

A fibra de *Chorisia speciosa*, por apresentar melhor rendimento, foi submetida a estudos mais detalhados como: determinação do teor de água por destilação, efeitos da temperatura e pH na sorção do óleo, caracterização, análise termogravimétrica e morfologia por MEV.

3.2.5.2 Efeito da granulometria na sorção das fibras vegetais

Testes de sorção seguindo a mesma metodologia do teste em sistema seco descrito no item **3.2.5.1** foram realizados para todas as fibras (exceto a paina, a qual não pode ser moída) com granulometria acima de 3,35 mm e na faixa granulométrica de 1,70 mm a 850 µm, para a avaliação do efeito da granulometria na sorção. Todos os ensaios foram realizados durante 60 minutos para cada uma das fibras.

3.2.5.3 Comparação de sorção de óleo pelas fibras em água doce e salgada

Estes testes seguiram a mesma metodologia do item **3.2.5.1** exceto pelo fato de ser usada a água marinha artificialmente produzida de acordo com a norma ASTM D1141 -90 no lugar da água deionizada. Todos os ensaios foram realizados durante 60 minutos para cada uma das fibras em sistema estático e agitado.

3.2.5.4 Comportamento em sorção da *Chorisia speciosa*

Testes de sorção foram conduzidos da mesma forma em relação ao sistema estático (item **3.2.5.1**), porém em uma faixa mais ampla de tempo que variou de 1 minuto até 30240 minutos (21 dias).

3.2.5.5 Efeito da temperatura e do pH na sorção do óleo

Para se ter parâmetros comparativos quanto à influência de variáveis como temperatura e pH nos dados de sorção, testes conforme a metodologia anterior (sistema estático) foram conduzidos levando em conta a variação térmica e pH com as fibras de *Chorisia speciosa* (item **3.2.5.1**). A temperatura dos corpos hídricos podem variar desde 13°C durante o inverno no litoral paranaense até ordem de 30,4°C para o Rio Solimões (INSTITUTO DE DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL MAMIRAUÁ, 2004; RACHWAL e GURCIO, 2001).

Os testes de sorção em diferentes temperaturas foram realizados expondo-se as amostras em contato com um banho isolado, alimentado pelo banho ultra-termoestático (FANEM UNITEMP Mod. 116 -C) com controlador microprocessado no Laboratório de Engenharia Química. Foi usada uma bomba peristáltica (Heidolph Pd 5002) para a alimentação do banho isolado e um conjunto de leitor com termopares (Sermat TC900) para o monitoramento das temperaturas (Figura 3.3).

A temperatura e o pH anual médio dos corpos hídricos possuem grandes variações, pois existem muitos dados que caracterizam as condições

brasileiras como: clima da região, tipo do solo, urbanização, impacto das atividades locais, etc. e em um país de tamanho continental, as qualidades das águas são bem variadas (CLARKE e DIAS, 2002).



Figura 3.3 - Conjunto Banho Termostático.

O pH da água na região litorânea paranaense variou de 4,1 a 6,1, classificado pelo (EMBR APA 1997) como extremamente a moderadamente ácido, enquanto que no rio Solimões e rio Japurá, o pH variou entre 6,3 a 7,2 (INSTITUTO DE DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL MAMIRAUÁ, 2004; RACHWAL e GURCIO, 2001).

Os testes foram realizados com pH 5,0 e 8,0 com o intuito de observar a capacidade de sorção em situações extremas utilizando -se solução de NaOH e HCl 0,1 mol/L. para o seu ajuste, determinados conforme a norma NBR 10891 em um pH metro da Metrohm mod. 713 no Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos.

3.2.6 Teor de Água Sorvido

Alguns sorventes orgânicos tendem a sorver água junto com óleo (EPA, 2005). Foram realizados alguns testes para se ter informações quanto ao teor de água sorvido pelas fibras vegetais.

3.2.6.1 Estimativa do teor de água sorvido pelas fibras vegetais por comparação direta

Este método consiste em uma simples comparação direta entre os dados de sorção apresentados pelas fibras vegetais nos sistemas seco e estático, a diferença de massa sorvida entre os dois sistemas foi calculada em relação à massa total sorvida e expressa em porcentagem.

Esta estimativa foi realizada para se ter uma idéia da água sorvida em todas as fibras de forma rápida e comparada com uma norma padrão de determinação do teor de água sorvida apenas para a fibra de *Chorisia speciosa*.

3.2.6.2 Determinação do teor de água sorvido pela *Chorisia speciosa* por destilação

A determinação do teor de água pela norma ASTM D95 -83 foi realizada apenas para as fibras de *Chorisia speciosa* e consiste na destilação da amostra da fibra (após ser usada em testes de sorção) com a mistura de arraste tolueno/xileno na proporção de 1:4. A quantidade de água presente na amostra é arrastada pelo vapor gerado a partir da mistura de solventes aquecidos e é retida pelo coletor conforme o esquema apresentado na Figura 3.4(a).

Após isso, o material evaporado condensado, escoar no coletor onde a água (mais densa) fica retida na parte inferior (Figura 3.4b) enquanto que a mistura de arraste (menos densa) é depositada na parte superior do coletor. O excedente da mistura de arraste condensado retorna ao balão de destilação (Figura 3.4c) e a água coletada se separa da mistura de arraste (fase orgânica), formando uma interface de separação (menisco) possibilitando a quantificação do teor de água da amostra.

A quantificação de água em gramas foi obtido através da leitura na escala do coletor, pois a sua densidade é aproximadamente 1g/cm^3 . O teor de água também foi quantificada em relação a massa seca do material.

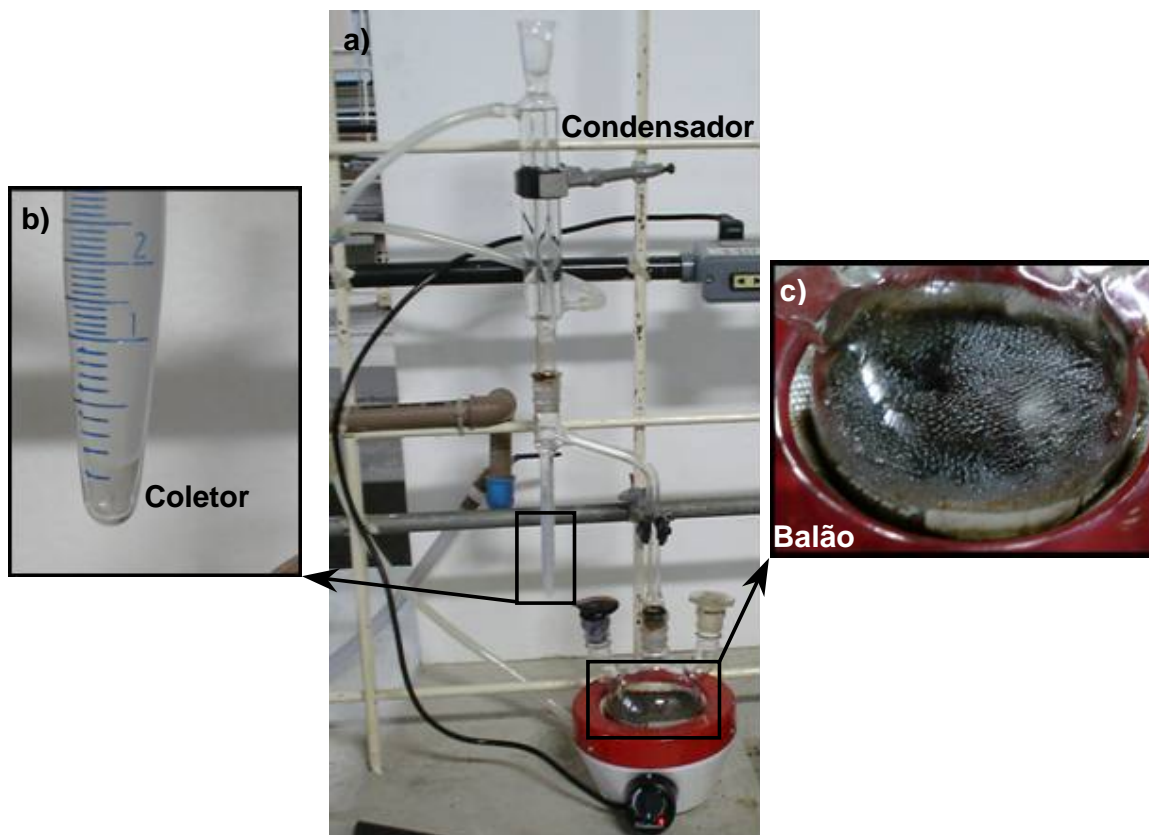


Figura 3.4 - (a) Esquema de Montagem para a Determinação do Teor de Água por Destilação ASTM D95-83; (b) Porção de Água Retida pelo Coletor e (c) Porção da Amostra Sendo Destilada.

A quantidade necessária de amostra a ser destilada deve ser o suficiente para acumular pelo menos 0,1 ml no coletor e a quantidade de solvente de arraste deve ser de no mínimo 100 ml. O tempo requerido pela norma é o tempo em que não ocorre a variação no volume de água coletada dentro do intervalo de 5 minutos.

3.2.7 Caracterização da Fibra Vegetal

Conduziram-se análises para a determinação do teor de umidade e dos constituintes principais, ou seja, extrativos, lignina, holocelulose, hemicelulose, α -celulose e cinzas apenas para a fibra de *Chorisia speciosa* neste trabalho. As análises são somativas, e os resultados variando numa faixa entre 98-102% são considerados aceitáveis (KLOCK, 1998).

Análises complementares como: Solúveis em água fria e teor de ceras foram realizados para verificar se há interferência de solúveis nos dados de sorção (sistema estático e agitado) e para justificar a impermeabilidade das fibras por água.

3.2.7.1 Determinação do teor de umidade

A determinação de umidade é muito importante, visto que materiais lignocelulósicos são altamente higroscópicos. Neste método (ABCP M1), uma amostra de aproximadamente 2 g das fibras selecionados 40/60 mesh foram pesados em uma balança com precisão de 0,0001 g no pesa filtro previamente tarado. Determinou-se a massa antes (A) e depois (B) da permanência desta por 24 horas em estufa a temperatura $103 \pm 2^\circ\text{C}$ ou até o peso constante ser atingido. Após resfriamento até a temperatura ambiente em um dessecador, pesagem foi realizada com a mesma precisão anterior. O teste foi realizado em duplicata e o cálculo do teor de umidade foi realizado utilizando a equação: $U(\%) = (A-B) \times 100/A$.

3.2.7.2 Teor de solúveis em água fria

Os solúveis em água fria incluem os sais orgânicos, açúcares, resinas e taninos. De acordo com o TAPPI T1 m-59, pesou-se em vidro de relógio, uma quantidade equivalente a $2,0 \pm 0,1$ g de amostra seca, a qual foi transferido para um béquer de 400 ml e foram adicionados 300 ml de água destilada. Mantido por 48 horas à temperatura ambiente, o sistema foi agitado freqüentemente.

O material foi transferido quantitativamente para um cadinho filtrante previamente tarado e lavado com aproximadamente 150 ml de água destilada, por sucção. O material foi seco em estufa a $105 \pm 3^\circ\text{C}$ até peso constante. O filtro foi transferido para um dessecador para resfriamento e pesado com aproximação de 1 mg.

3.2.7.3 Fibra livre de extrativos

Além de determinar o teor de extrativos, o objetivo deste experimento foi preparar a chamada “Fibra livre de extrativos”, os quais devem ser removidos antes de qualquer análise química. A metodologia utilizada foi baseada no método da TAPPI T264 om -88, tendo a seqüência de extração sido feita em tubo de soxhlet etanol / benzeno (1:2) e etanol durante 6h e 4h, respectivamente, seguido da extração durante 1 h com água quente por imersão. O etanol/benzeno foi substituído por etanol/tolueno, devido às características cancerígenas do benzeno. O etanol/tolueno extrai graxas, óleos, gorduras, ceras, compostos insolúveis em éter etílico, algumas resinas e, possivelmente, algumas gomas. Água quente foi usada para extrair taninos, gomas, açúcares, amido e pigmentos. (KLOCK e MUÑIZ, 1999).

3.2.7.4 Teor de Ceras

As ceras formam uma camada de proteção nas fibras (AZIZ e ANSELL, 2004) que confere um caráter oleofílico e hidrofóbico nas superfícies (JOHNSON et al., 1973). Esta repelência pela água permite que o óleo, o qual tem menor tensão superficial que a água, penetre na superfície seca do sorvente (RIBEIRO et al., 2000).

As ceras são constituídas de diferentes tipos de álcoois, os quais são insolúveis em água e em diversos ácidos (palmítico, oleaginosos, esteárico), porém podem ser extraídos com solventes orgânicos. A remoção de ceras se deu pela extração em soxhlet em um procedimento semelhante ao dos extrativos (item 3.3.7.3), porém com uso do metanol -tolueno em um ciclo durante 24 h. (BLEDZKI e GASSAN, 1999).

3.2.7.5 Determinação da lignina

A lignina se caracteriza pela sua relativa resistência a agentes oxidantes e susceptibilidade à hidrólise alcalina. No método de determinação da lignina klasson (TAPPI T222 m -88), os carboidratos da amostra livre de

extrativos são hidrolisados por ácido sulfúrico (H_2SO_4) a 72%, e a lignina insolúvel no ácido é filtrada, e posteriormente seca e pesada.

3.2.7.6 Determinação da holocelulose

Nas amostras livres de extrativos previamente à determinação da α -Celulose, é realizada a determinação da holocelulose pelo método TAPPI T257 om85, que indica a celulose e hemiceluloses originalmente presentes.

3.2.7.7 Determinação da α -celulose

Após a determinação de holocelulose, nas mesmas amostras, foram determinados os teores de α -Celulose e por diferença, foi obtido valor para a hemicelulose. O método utilizado foi o TAPPI T 257 om -85, que constitui na extração sob atmosfera de N_2 em duas etapas, com solução de KOH a 5 e 24%. Por este método é obtida a celulose ainda com um considerável teor de polioses e lignina residual.

3.2.7.8 Determinação do Teor de Cinzas

A determinação do teor de cinzas foi feita de acordo com a norma TAPPI T15 m -58, expresso em porcentagem de peso da amostra seca em estufa, o qual consistiu em pesagem de uma quantidade equivalente de $5 \pm 0,005$ g em cadinho pré -tarado. A cinza é definida como sendo o resíduo após a calcinação a $575 \pm 25^\circ C$, por 5 h até que se queime toda a matéria orgânica. A determinação de componentes inorgânicos (K, Ca, Si e Mg) reportados como teor de cinzas pode ser aplicado para todos os tipos de madeiras e fibras.

3.2.8 Análise Termogravimétrica – TGA

A estabilidade térmica de amostras de *C. speciosa* foi avaliada através da análise termo gravimétrica, com atmosfera do forno enriquecido de O_2 a

uma vazão de 15 ml/min e uma taxa de aquecimento de 2°C/minuto até 700°C. A caracterização por termogravimetria (TG) da amostra foi realizada em um equipamento Netzsch TGA 209, no Laboratório de Análise Térmica, do LACTEC-UFPR.

3.2.9 Morfologia por Microscopia Eletrônica de Varredura

A *Chorisia speciosa* e a serragem foram submetidas à análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) antes e após a sorção, com o objetivo de verificar as características morfológicas da superfície das fibras relacionadas com a sorção do petróleo. As amostras foram previamente recobertas com ouro em um equipamento da BAL-TEC. As micrografias foram realizadas no equipamento PHILIPS (XL 30), com magnificações de 80X e 500X utilizando-se feixes eletrônicos com potências entre 5 e 10 KVA.

CAPÍTULO IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO CRU

A densidade do óleo pode ser visualizada na Tabela 4.1 e a viscosidade na Tabela 4.2. A densidade do óleo não variou significativamente com a mudança da temperatura.

O mesmo não ocorre com a viscosidade, a qual diminui drasticamente com o aumento da temperatura, devendo ser este fator levado em conta durante a avaliação dos ensaios de sorção. No entanto, a maioria dos testes foi realizada a 20°C.

Tabela 4.1 – Densidade do petróleo em diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Densidade (g/cm ³)
10	0,901
15	0,892
20	0,887

Tabela 4.2 - Viscosidade do óleo em diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Viscosidade (cP)
5	93,93
10	68,14
15	47,87
20	33,95
30	23,17
50	22,26

Pode ser observado na Figura 4.1 que o logaritmo da viscosidade (em cP) varia de forma linear (com um excelente ajuste) com o inverso da temperatura (em K) apenas para os quatro primeiros pontos (de 5 a 20°C). Isso constitui em uma boa ferramenta para a predição da viscosidade do óleo em temperaturas intermediárias, caso seja necessário.

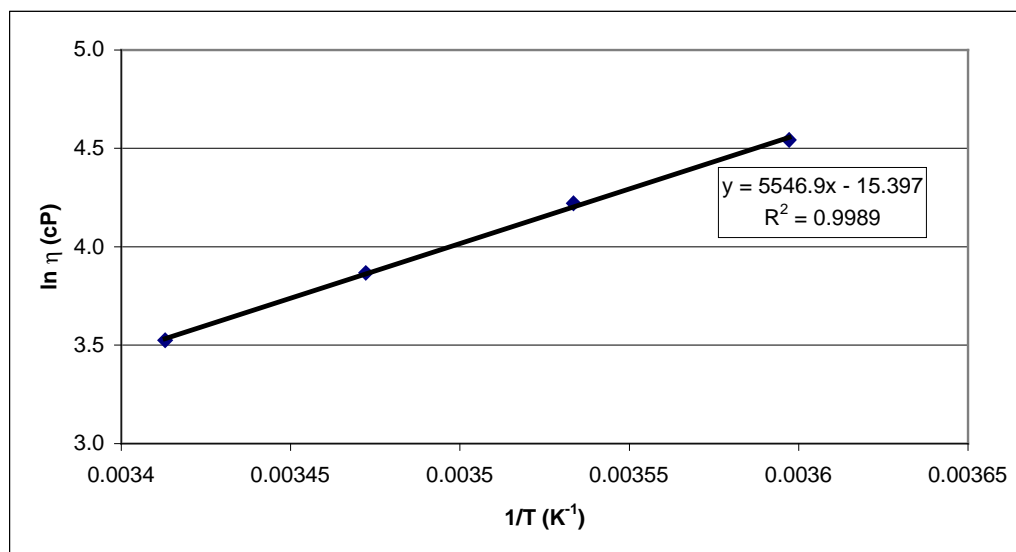


Figura 4.1 - Curva da Viscosidade em Várias Temperaturas Linearizado.

4.2 DENSIDADE E CLASSIFICAÇÃO GRANULOMÉTRICA DAS FIBRAS

A determinação das densidades das fibras e os resultados são mostrados na Tabela 4.3. Pode ser verificado que o sisal, rejeitos folhosos, serragem e fibra de coco são mais densos que a água, enquanto que a bucha vegetal e a paina são menos densos. Tanto o sisal como os rejeitos folhosos são particularmente mais densos, o que influencia no processo de sorção que, a priori, é beneficiado com a Flutuabilidade da fibra.

Tabela 4.3 - Densidade dos Materiais Fibrosos.

Fibra	Densidade (g/cm^3)	Desvio padrão
R. folhosos	1,16	0,04
Serragem	1,07	0,03
Paina	< 0.62	----
F. de coco	1,01	0,02
Bucha Vegetal*	0,92	0,01
Sisal**	1,26	----

* Extraído de TANOBE (2003).

** Extraído de MOCHNACZ (2003).

A amostra da fibra de *Chorisia speciosa* foi mergulhada em um becker contendo pentano, a qual ficou imersa na parte superior do solvente, indicando que sua densidade é inferior à densidade do pentano, dispensando o uso do hexano para a variação de gradientes.

Para se caracterizar a granulometria das fibras, os resultados da classificação das fibras moídas foram expressos em forma de histogramas (Figura 4.2), onde pode ser observada uma grande variação na distribuição de comprimento das fibras. A serragem e os rejeitos folhosos tiveram praticamente o mesmo perfil de distribuição granulométrica. A luffa teve o perfil de distribuição granulométrica deslocado para as faixas maiores enquanto que o sisal teve um perfil deslocado para as menores faixas granulométricas. A fibra de coco teve uma distribuição mais homogênea em todas as faixas granulométricas.

A faixa granulométrica de 1,70mm a 850 µm foi escolhida como a granulometria padrão para os testes de sorção por haver um maior percentual de fibras de rejeitos folhosos vegetais, serragem e bucha vegetal retidas, como também uma quantidade suficiente das outras duas fibras (sisal e fibra de coco).

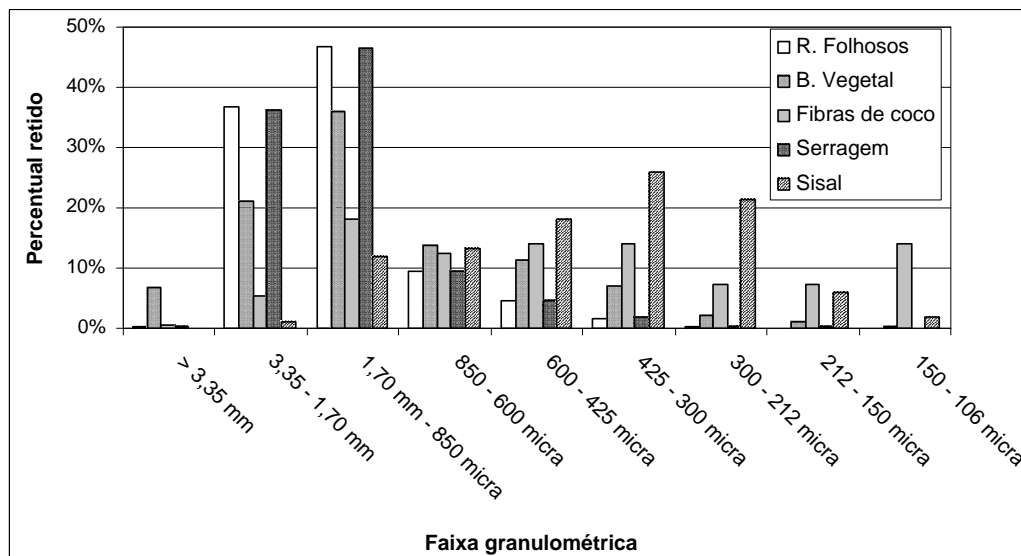


Figura 4.2 - Distribuição Granulométrica das Fibras Vegetais

4.3 FLUTUOSIDADE

Os resultados de Flutuabilidade para todas as fibras são mostrados (Tabela 4.4) e comparados com três principais sorventes comerciais. A paina, com 100% de Flutuabilidade, mostrou um comportamento oposto em relação ao sisal, onde 0% de Flutuabilidade em todas as condições experimentais simuladas foi encontrado.

Tabela 4.4 - Flutuabilidade de Várias Fibras em Diversos Meios Aquosos e Condições Experimentais.

Condições Fibras	Estático		Dinâmico	
	Deionizada	Salgada	Deionizada	Salgada
Rejeitos Folhosos	65,5%	75,3%	85,6%	95,0%
Bucha Vegetal	3,4%	3,9%	3,4%	8,1%
Fibra de coco	20,6%	90,0%	49,9%	98,0%
Serragem	12,4%	16,0%	17,7%	22,9%
Sisal	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
Paina	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%
Comercial A ^a	84,9%	99,4%	98,3%	99,3%
Comercial B ^b	93,5%	95,5%	92,5%	97,7%
Comercial C ^b	85,5%	88,0%	88,0%	94,2%

^a Sorvente orgânico vegetal (celulose) comercializado.

^b Sorvente orgânico vegetal (turfa) comercializado.

Os resultados para o sistema dinâmico foram mais altos em relação ao sistema estático. Como esperado, todas as fibras mostraram maior Flutuabilidade em condições marinhas em relação à água deionizada, devido ao aumento de densidade na água marinha causada em função dos sais dissolvidos. A fibra de coco, com a densidade de 1,01 g/cm³, foi bastante beneficiada pelo pequeno acréscimo na densidade da água marinha (1,024 g/cm³) se comparada com a água deionizada (0,998 g/cm³), mostrando um acréscimo de 20,6% para 90,0% e de 49,9% para 98,0% no sistema estático e dinâmico, respectivamente.

A Flutuabilidade da fibra de coco em água salgada e pelos rejeitos folhosos em sistema dinâmico foi equivalente à Flutuabilidade dos três sorventes comerciais, os quais apresentaram uma alta porcentagem de Flutuabilidade em todas as condições. A Flutuabilidade da paina superou a dos sorventes comerciais, mostrando -se um material altamente promissor como sorvente industrial a ser empregado na remoção de derramamentos.

A Tabela 4.4 mostra claramente que o sisal e a serragem não podem ser empregados em derramamentos em corpos hídricos devido à sua baixa Flutuabilidade. Os rejeitos folhosos e as fibras de coco podem ser empregados apenas em ambientes marinhos. Apesar da baixa densidade da bucha vegetal ($0,92 \text{ g/cm}^3$) em relação aos meios aquosos testados, a mesma apresentou uma baixa Flutuabilidade devido à sua afinidade pela água (hidrofilicidade), que será melhor investigado nos testes à seguir.

4.4 HIDROFOBICIDADE

O baixo teor de água sorvido pela paina pode, em parte ser explicado pela sua alta hidrofobicidade. A Tabela 4.5 mostra a hidrofobicidade em água deionizada e marinha de todas as fibras e de três principais sorventes vegetais atualmente comercializados.

A paina mostrou um valor acima de 97%, juntamente com os rejeitos folhosos. Um comportamento oposto foi apresentado pelo sisal e pela bucha vegetal com 0,0% de hidrofobicidade, a serragem e a fibra de coco mostraram valores intermediários.

A hidrofobicidade em água salgada foi maior em relação à água deionizada para todas as fibras, especialmente no que tange à fibra de coco saltando de 38,6% (deionizada) para 77,7% (salgada), isso tudo devido à mudança das características físico-químicas causadas no meio aquoso em função de diversos íons dos sais dissolvidos.

Todos os sorventes comerciais testados apresentaram excelentes resultados com alto teor de hidrofobicidade nas duas condições (deionizada e salgada), indicando a sua seletividade pelos hidrocarbonetos.

Tabela 4.5 - Hidrofobicidade das Fibras em Diferentes Meios Aquosos.

Fibras	Condições	
	Deionizada	Salgada
Rejeitos Folhosos	86,9%	99,3%
Bucha Vegetal	0,0%	0,0%
Fibra de coco	38,6%	77,7%
Serragem	56,5%	87,9%
Sisal	0,0%	0,0%
Paina	97,6%	98,9%
Comercial A	85,0%	89,5%
Comercial B	80,1%	90,2%
Comercial C	95,2%	99,0%

A hidrofobicidade da fibra de coco e da serragem atingiu o mesmo patamar em relação à hidrofobicidade dos produtos comerciais em ambiente marítimo. Um rendimento similar aos comerciais foi atingido pelos rejeitos folhosos e pela paina em todas as condições.

4.5 AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DAS FIBRAS EM SORVEREM ÓLEO BRUTO.

4.5.1 Determinação das Condições de Ensaio de Sorção

A Figura 4.3 mostra os resultados do teste de sorção em diferentes tempos para o sistema estático. Como esperado, a sorção do óleo aumenta ao longo do tempo, de 5 a 1440 minutos, para todas as fibras. A capacidade de sorção das fibras para o mesmo intervalo de tempo seguiu um perfil geral de: Paina > Sisal > Serragem > Fibra de Coco > Bucha Vegetal > Rejeitos Folhosos.

Comparando-se os dados de sorção em 60 minutos para o sistema estático (Figura 4.3), nota-se que a paina (85,2 g /g de fibra) apresentou uma capacidade de sorção muito superior em relação às demais fibras. Os rejeitos folhosos apresentaram menor rendimento com 2,7 g/g de fibra enquanto que a esponja vegetal apresentou um valor de sorção um pouco superior 4,6 g/g

de fibra. O sisal, a serragem e a fibra de coco apresentaram boa capacidade de sorção (6,4 g; 6,3 g e 5,4 g /g de sorvente, respectivamente).

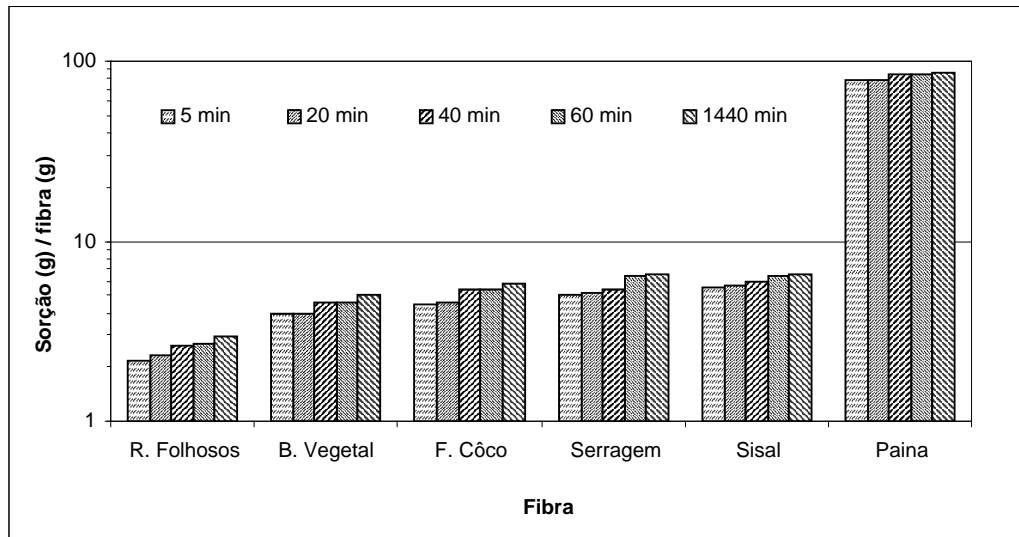


Figura 4.3 - Óleo Sorvido pelas Fibras Vegetais em Diferentes Tempos de Sorção a 20°C em Sistema Estático.

Para o sistema estático, algumas fibras como: sisal, bucha vegetal, paina e fibra de coco superaram 90% da capacidade de sorção em relação à sorção de 24 h (Tabela 4.6). Em apenas cinco minutos todas as fibras superaram 70% da capacidade e de sorção em 24 h, indicando que grande parte da sorção ocorre nos primeiros minutos. A bucha vegetal, a paina e a fibra de coco atingiram um percentual de sorção próximo ao percentual de 1 dia em apenas 60 minutos. todas as fibras atingiram 90% da capacidade de sorção em 24 h em apenas 60 minutos indicando que na prática, grande parte do seu potencial de sorção foi atingido em apenas 1 h, razão pela qual este tempo foi adotado como tempo padrão nos demais testes de sorção descritos nos itens: **4.5.2 a 4.5.5**.

A paina apresentou maior cinética de sorção onde em apenas 5 minutos 90% da capacidade de sorção em 24 h foi atingido. Os rejeitos folhosos apresentou menor cinética de sorção dentre todas as fibras.

Tabela 4.6 Percentual de sorção atingido por diversos tempos em relação à sorção em 24 horas – Estático.

Fibra	Tempo			
	5 min	20 min	40 min	60 min
R. Folhosos	72%	79%	89%	90%
B. Vegetal	78%	78%	90%	90%
F. Côco	77%	78%	93%	94%
Serragem	78%	79%	82%	98%
Sisal	84%	86%	90%	97%
Paina	90%	91%	96%	98%

A Figura 4.4 mostra os resultados do teste de sorção em vários tempos sob sistema agitado, com as mesmas características observados para o sistema estático, como: (i) sorção crescente para cada uma das fibras ao longo do tempo, (ii) sorção de óleo pelas fibras para o mesmo intervalo de tempo seguiu perfil geral de: Paina > Sisal > Serragem > Fibra de Coco > Bucha Vegetal > Rejeitos Folhosos, e (iii) Sorção de óleo bem maior para as fibras de paina.

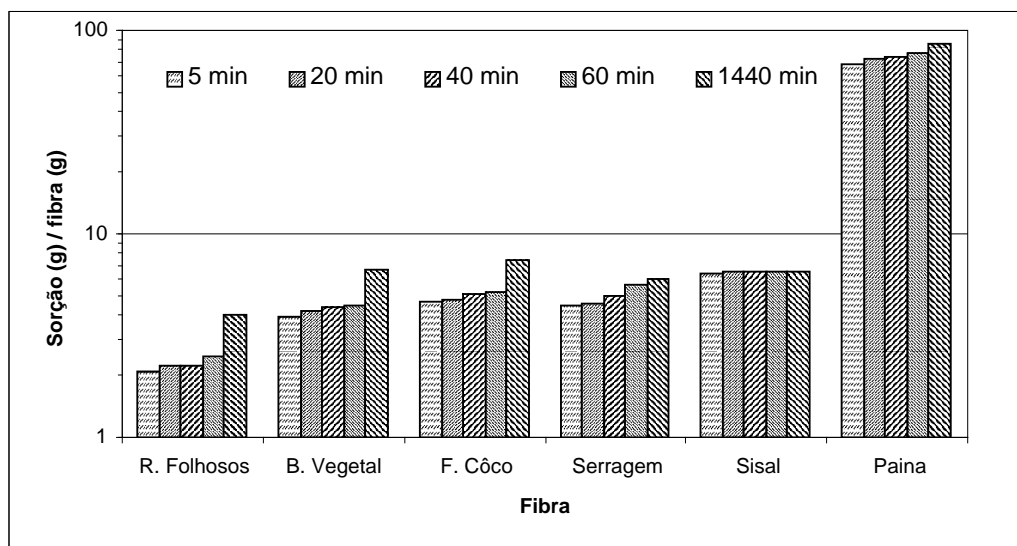


Figura 4.4 - Óleo Sorvido pelas Fibras Vegetais em Diferentes Tempos de Sorção a 20°C em Sistema Agitado.

Aos 40 e aos 60 minutos a capacidade de sorção apresentada pelo sisal atingiu 99% e 100% da capacidade de sorção em um dia (Tabela 4.7). A bucha vegetal, a fibra de coco e os rejeitos folhosos apresentaram uma cinética de sorção mais lenta em relação às demais fibras testadas. A agitação retardou a cinética de sorção da paina. O percentual sorvido pelas fibras no sistema agitado, em geral, foi inferior em relação ao sistema estático, ou seja, o sistema dinâmico em geral causou um retardo da sorção de óleo.

Tabela 4.7 - Percentual de sorção atingido por diversos tempos em relação à sorção em 24 horas – Dinâmico.

<i>Fibra</i>	Tempo			
	5 min	20 min	40 min	60 min
R. Folhosos	53%	56%	57%	62%
B. Vegetal	59%	62%	65%	66%
F. Côco	62%	64%	69%	69%
Serragem	74%	76%	82%	95%
Sisal	97%	99%	99%	100%
Paina	80%	85%	87%	90%

Tanto em sistema estático como no agitado, o sisal submergiu durante os ensaios de 24 horas, evidenciando não ser adequado como sorvente para o setor do petróleo nestas condições. Esse comportamento pode ser devido a sua densidade ($1,26 \text{ g/cm}^3$) que é bem superior aos meios aquosos usados no teste.

Para uma boa comparação da sorção de óleo entre os sistemas estático e dinâmico é preciso considerar uma combinação de vários fatores, como: contato água/fibra e óleo/fibra, Flutuabilidade, hidrofobicidade, acessibilidade das fibras secas ao óleo uma vez que as primeiras camadas de fibras ficam molhadas, capacidade e tempo de sorção necessário para atingir o equilíbrio. A influência combinada desses fatores depende de características de cada fibra e por essa razão, fica difícil a predição geral.

Uma análise mais detalhada desses aspectos será abordada com relação à paina, que foi a fibra a apresentar maior capacidade de sorção.

4.5.2 Efeito da Granulometria na Sorção das Fibras Vegetais

A Tabela 4.8 mostra os resultados encontrados quanto ao efeito da granulometria das fibras na sorção, onde se nota que, para todas as fibras, a redução na granulometria da fibra de acima de 3,35 mm para a faixa de 1,70 - 850 μ m, é responsável por um aumento de sorção que pode chegar a 205%. No pior das hipóteses, o menor aumento de sorção foi de 57% para a serragem, o que já é uma diferença significativa.

Tabela 4.8 - Sorção de Óleo após 60 Minutos para Várias Fibras em Diferentes Faixas Granulométricas.

Fibras	> 3,35 mm (g /g sorvente)	1,70 mm - 850 μ m (g /g sorvente)	Aumento na sorção
R. Folhosos	1,4	2,7	87%
B. Vegetal	1,9	4,6	138%
F. Coco	1,8	5,4	205%
Serragem	4,0	6,4	57%
Sisal	3,0	6,4	113%

Estes resultados confirmaram a importância de se controlar a granulometria durante a comparação de sorção entre as diferentes fibras e que a sorção é dependente da área superficial disponível por grama de material sorvente.

4.5.3 Comparação de Sorção de Óleo Pelas Fibras em Água Doce e Salgada

Em geral, tanto no sistema estático como no sistema dinâmico, o uso de água marinha artificial nos testes de sorção não comprometeu a capacidade de sorção das diversas fibras (Figura 4.5). Uma vez que as medidas estão dentro do erro experimental, nenhuma tendência em particular

foi identificada, sugerindo que as fibras podem ser usadas em qualquer caso de mitigação com a mesma eficiência de remoção de óleo. A paina mostrou melhor capacidade de sorção em todas as situações comparada a outras fibras.

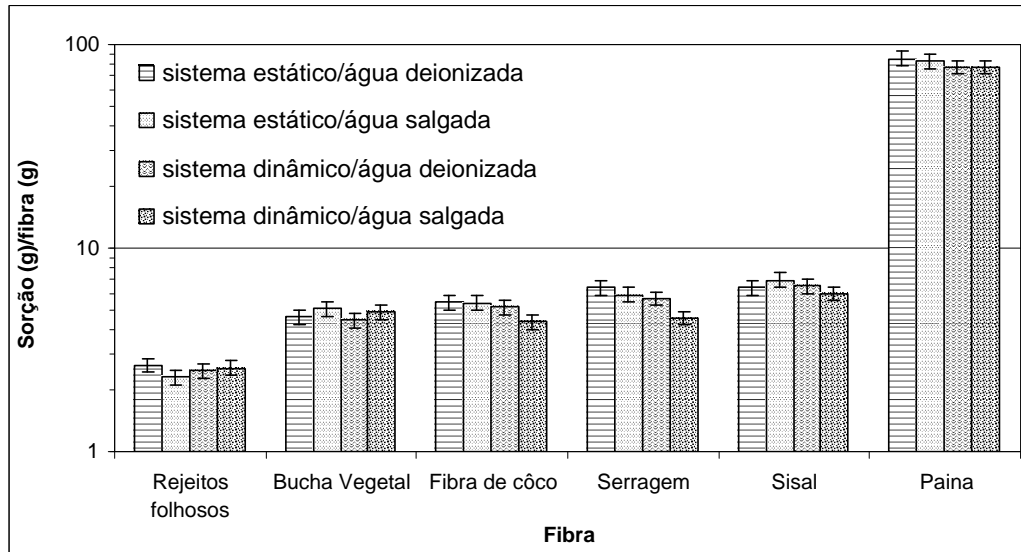


Figura 4.5 - Comparação de Sorção Entre as Águas Deionizada e Salgada.

4.5.4 Comportamento de Sorção da *Chorisia speciosa*

A Figura 4.6 mostra a evolução da sorção em um período de 21 dias, em sistema estático. Nota-se que a taxa de sorção é bem acentuada nas primeiras fases do experimento, seguido por uma taxa cada vez menor de sorção ao longo do tempo.

Se esta fibra for usada como sorvente, irá alcançar 85%, 90%, 95% e 99% da sua capacidade de sorção em menos de 40 minutos, três dias, cinco dias e sete dias, respectivamente (ver eixo-Y secundário da Fig. 4.6).

Do ponto de vista prático, pode não ser interessante esperar mais 14 dias (após o período de sete dias iniciais) pela sorção dos 1% restantes. No caso de utilização da paina em campo para limpeza de derramamento de óleo, se necessário, uma nova bateria de sorventes poderia ser usada após uma semana para a remoção do óleo residual.

Para a mais rápida remoção do contaminante, talvez seja interessante substituir o sorvente após um curto período de sorção 40 minutos (85% da capacidade de sorção) ao invés de esperar por 7 dias.

O uso de uma equação que se ajusta a um comportamento em sorção é vital para o desenvolvimento de ferramentas necessárias como elaboração de um plano de resposta para um derramamento em particular. Na Fig. 4.6, foi realizada uma tentativa de ajustar o comportamento de sorção com uma equação logarítmica simples ($y = 3,023\ln(x) + 90,219$).

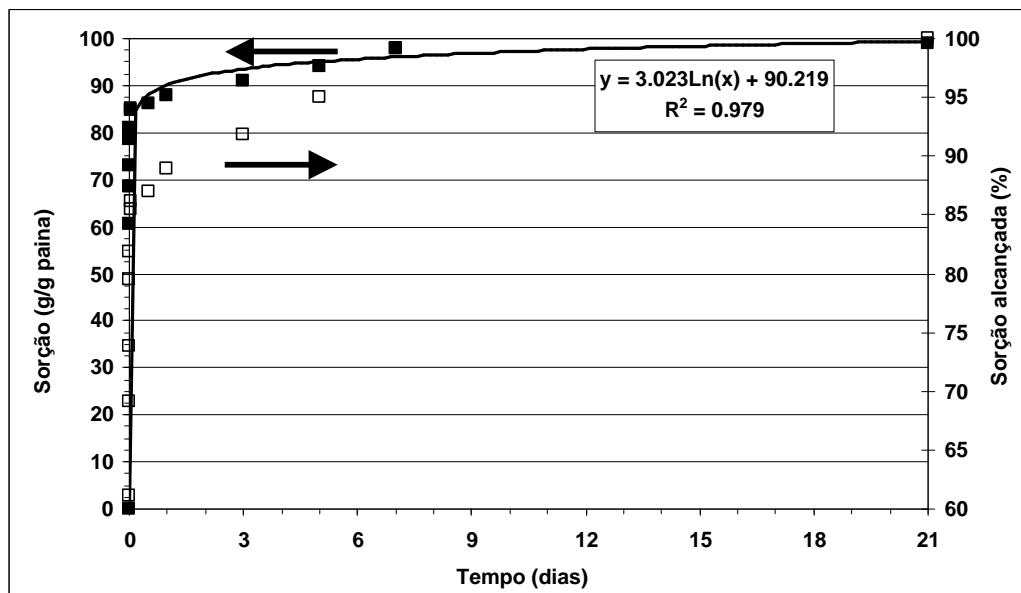


Figura 4.6 - Taxa de Sorção da *C. Speciosa* em Diferentes Tempos a 20°C.

Mesmo com estrutura extremamente heterogênea das fibras (ex. distância entre os filamentos das fibras) da paina, foi obtido um alto coeficiente de correlação ($R^2 = 0,979$). A partir da Fig.4.6, contudo, não está clara qual a capacidade de sorção máxima (“equilíbrio”) do sorvente.

O ajuste logarítmico (Fig. 4.7) alcança um coeficiente de correlação ainda mais elevado ($R^2 = 0,997$), se os dados usados corresponderem a um espaço de tempo menor (60 minutos).

A derivação deste modelo de equação levou a uma curva (linha tracejada na Fig. 4.7) bem próxima da derivação discreta dos pontos experimentais (círculos vazados na Fig. 4.7). Ambos os modelos mostram que a taxa de sorção decresce acentuadamente com o tempo.

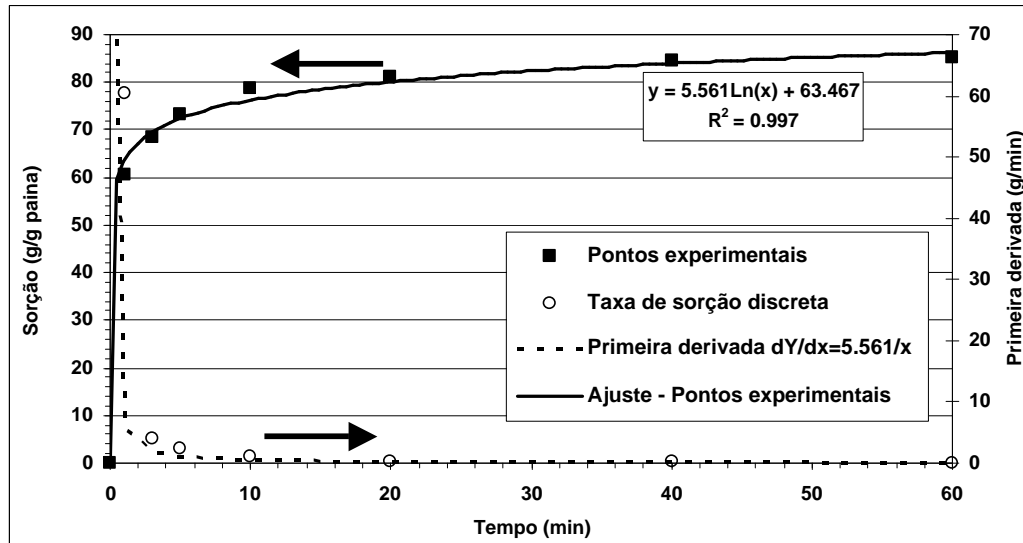


Figura 4.7 - Taxa de Sorção da *Chorisia Speciosa* em até 60 min a 20°C.

De fato, as Fig. 4.6 e 4.7 mostram que a taxa de sorção cai de 60 g/min (no primeiro minuto) para menos de 0,05 g/min em 60 min ou para cerca 2 g/dia em 12 horas, e finalmente, para menos de 0,1 g/dia (em 21 dias), que em termos práticos pode ser considerado nulo. Em função disso, a sorção em 21 dias (aproximadamente 99,0 g/g sorvente) foi designada como 100% de sorção dentro deste trabalho.

Uma taxa de sorção inferior a 0,05 g/min é considerado um valor razoavelmente baixo, sendo assim, o tempo de 1 hora considerado o suficiente para aproveitar praticamente todo o potencial que a fibra tem em sorver o petróleo. Assim, outros testes como comparação entre água doce e salgado, efeito de pH, granulometria e temperatura foram todos realizados apenas em 60 minutos.

4.5.5 Efeito da Temperatura e do pH na Sorção de Óleo

Os resultados de sorção sob diferentes condições de temperatura e pH para o sistema estático são mostrados na Tabela 4.9. Pode ser notado que a sorção aumenta consideravelmente com o decréscimo de temperatura. Isso ocorreu devido ao aumento da viscosidade do óleo em temperaturas mais baixas. A aparente redução na taxa de sorção causada pela diminuição de temperatura não foi o suficiente para comprometer a sorção, e talvez mais importante, devido à maior tensão superficial do óleo em viscosidades mais baixas, quando o sorvente é removido após os testes de sorção, aumenta a quantidade de óleo retirado da superfície da água.

Tabela 4.9 – Sorção da *Chorisia Speciosa* em Diferentes Condições de Temperatura e pH por 60 Minutos em Sistema Estático.

pH	Temperatura	Sorção (g/g paina)	Varição em relação ao padrão (estático, pH = 7, 20°C, deionizado)
7	5	98,9 ± 6,6	+ 16%
7	10	89,2 ± 4,7	+ 5%
7	20	85,2 ± 3,7	N/A*
7	30	79,6 ± 6,8	- 7%
7	50	71,3 ± 5,1	- 16%
5	20	85,1 ± 2,0	- 0,1%
8	20	84,3 ± 1,7	- 1,1%

* N/A - Não Analisado.

A variação do pH da água, para o sistema estático, não mostrou efeito significativo na sorção, uma vez que a água não está em contato direto com as fibras nas primeiras fases da sorção (ex. até 60 minutos).

4.5.6 Comparação da sorção da *Chorisia Speciosa* com alguns produtos comerciais

A Tabela 4.10 mostra os resultados de sorção realizados em sistema seco envolvendo três produtos comerciais, os quais são comparados com a paina.

Tabela 4.10 - Sorção da *Chorisia Speciosa* em até 60 min a 20°C Comparado com Outros Produtos Comerciais.

FIBRAS	Óleo sorvido (g de óleo/ g de fibra)	Tipo de material
<i>Chorisia Speciosa</i>	85,2	Fibra celulósica
Comercial A	13,8	Celulose
Comercial B	4,8	Turfa
Comercial C	7,1	Turfa

As fibras de paina apresentaram um excelente resultado, superando em até 6 vezes o rendimento do melhor produto comercial testado nesta dissertação.

4.6 CAPACIDADE DE SORÇÃO DE ÁGUA PELAS FIBRAS VEGETAIS

Nem todo ganho de peso se refere à sorção de óleo, uma vez que água também é incorporada na massa das fibras em um grau dependente de cada fibra. A Tabela 4.11 mostra a avaliação da sorção de água pelas fibras de paina. A comparação dos resultados de sorção de óleo para o sistema estático (coluna B: água + óleo) e sistema seco (coluna A: apenas óleo) indica que a sorção de água variou entre 2,5 -6,3% da massa total (coluna C). No entanto método de comparação direta entre os sistemas seco e molhado para avaliar a sorção de água irá dar resultados confiáveis somente se as cinéticas de sorção entre os dois sistemas forem comparáveis. Devido a este obstáculo, a técnica de destilação de uma mistura de solventes para separar

a água por arraste de vapor também foi realizada para confirmação dos dados obtidos.

Uma faixa mais estreita de resultados foi obtida pelo método da destilação (coluna D), com o teor de água variando de 3,0% a 3,9%. Além do mais, devido a poucas diferenças encontradas na coluna D da tabela 4.11 e considerando o erro experimental deste método, pode ser concluído que não houve variação no teor de água sorvida ao longo do tempo.

Tabela 4.11 - Teor de Água Retida pelas Fibras de Paina.

Tempo	Sistema seco	Sistema estático			Sistema dinâmico	
	A	B	C	D	E	F
Min.	Sorção de óleo (g óleo/g sorvente)	Sorção (g/g sorvente)	Teor de água por diferença de peso g (% do B)	Teor de água por destilação g (% do B)	Sorção (g/g sorvente)	Teor de água por destilação g (% de E)
5	73,9	78,8	5,0 (6,3%)	2,7 (3,4%)	68,7	2,0 (2,9%)
20	75,2	79,2	3,9 (4,9%)	----	72,9	----
40	79,5	83,9	4,4 (5,2%)	----	74,5	----
60	81,0	85,2	4,3 (5,0%)	3,5 (4,1%)	77,6	2,7 (3,5%)
1440	84,9	87,1	2,2 (2,5%)	2,7 (3,1%)	85,8	2,3 (2,7%)
	Média:	---	4,8%	3,5%	---	3,0%

A Tabela 4.11 indica também que a comparação direta entre os experimentos com e sem água pode levar a resultados enganosos. A coluna E (sorção de óleo em sistema dinâmico) resultou em valores menores em relação à coluna A (sorção de óleo em sistema seco) em até uma hora de experimento. Isso aconteceu devido ao freqüente contato água/fibra promovida pela agitação, diminuindo a taxa de sorção de óleo. A sorção combinada de óleo e água não sendo suficiente para igualar a sorção de óleo do sistema seco é uma indicação da hidrofobicidade da paina.

O sistema agitado, por conseguinte, confirmou a necessidade do uso da técnica de destilação, o qual resultou em um teor de água sorvida (coluna F) na faixa de 2,7 -3,5%, ou seja, uma faixa similar em relação ao sistema estático.

Considerando que a sorção de água pela paina não é dependente do tempo de sorção e nem da agitação, todos os sistemas devem atingir valores razoavelmente constantes de sorção de óleo ao aproximar de um “equilíbrio”. A Figura 4.8 mostra a evolução da sorção ao longo do tempo para os três sistemas.

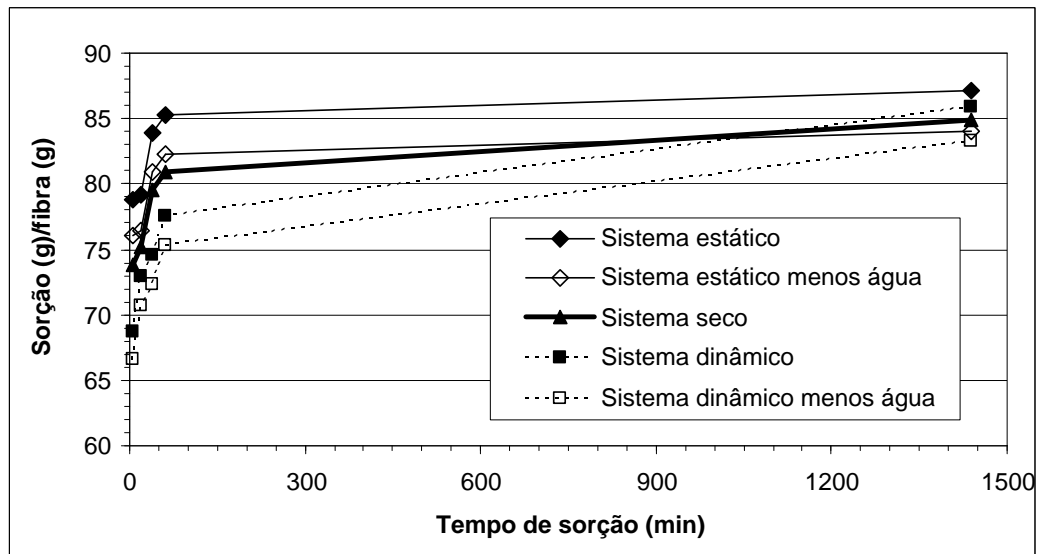


Figura 4.8 - Evolução da Sorção ao Longo do Tempo.

Se a média do teor de água sorvido em sistema estático (3,5% na Tabela 4.11) for subtraída de cada ponto da curva do sistema estático, uma nova curva é construída (sistema estático menos água na Figura 4.8), onde cada ponto se aproxima do sistema seco.

Para o sistema dinâmico um cenário diferente é visualizado. A curva do sistema dinâmico está abaixo do sistema seco na maioria dos tempos, sugerindo que a cinética de sorção é alterada pela agitação, que favorece o contato água/fibra e retarda a sorção do óleo. Somente em longo tempo a sorção do óleo se aproxima do valor esperado.

Outro fator esperado para o sistema agitado é que uma vez que há maior contato água fibra, mais água seria sorvida, o que não acontece, sugerindo que a fibra tem natureza hidrofóbica. Entretanto, uma vez que a média de sorção de água para o sistema agitado (3,0% média da coluna F na Tabela 4.11) é subtraída dos dados de sorção total, o resultado (Curva do

sistema dinâmico menos água na Figura 4.8) se aproxima do sistema seco em longo prazo.

O teor de água estimado pelo método da comparação direta entre os sistemas seco e estático (coluna C na Tabela 4.11 para paina) também foi determinado para as outras fibras e os seus resultados são mostrados na Tabela 4.12.

Tabela 4.12 – Teor de Água Sorvido pelas Diversas Fibras.

Fibra	Teor de água
Sisal	27-31%
Rejeitos Folhosos	23-33%
Serragem	21-27%
Fibra de Coco	42-45%
Bucha Vegetal	50-51%
Paina	2,5-5,0%

Pode ser notado que a sorção de água pode variar em uma grande faixa para as diversas fibras. Bucha vegetal e fibra de coco apresentaram maiores teores de água sorvido (42 -51%), e sisal, rejeitos folhosos e serragem apresentaram valores intermediários (21 -33%). Estes valores estão na mesma faixa em relação aos registrados por PASILA (2004) durante a separação do filme de óleo da mistura de água deionizada e óleo lubrificante ou combustível. Uma faixa de 30 -56% e outra faixa de 23 -53% de teor de água em filtros constituídos de fibras de linho e cânhamo, respectivamente.

Além disso, a fibra de paina mostrou um teor de água sorvido extremamente baixo se comparado com as outras fibras. Mesmo descontando o teor de água sorvido, as fibras de paina chegam a sorver aproximadamente 85 g de óleo / g de fibra e 82 g de óleo /g de fibra em 24h para os sistemas estático e agitado, respectivamente. Esta sorção é bem maior em relação a outras fibras vegetais reportadas em literaturas.

RIBEIRO et al (2003) encontrou 11,6 g de óleo / g de sorvente para a *salvinia sp.* ao testar um petróleo com 237cP de viscosidade. Estes mesmos autores encontraram uma capacidade de sorção de 2,7 g de óleo/g de

sorvente para o mesmo óleo em Peat Sorb[®] (turfa), um produto comercial canadense.

SAITO et al. (2003) encontraram um valor máximo de 16,5 g de óleo/ g de sorvente para a casca de sugi. WITKA-JEZEWSKA et al. (2003) apresentaram valores de sorção de diferentes autores e o maior valor encontrado foi de 40 g óleo/ g de sorvente para o algodão. Apesar desta fibra ter excelente capacidade de sorção, o algodão é uma fibra têxtil nobre, de elevado custo.

Dois sorventes vegetais comerciais (turfas) testadas em sistema seco resultaram em 4,8 e 7,1 g óleo / g sorvente na forma em que foram recebidos e 6,8 e 9,8 g de óleo / g de sorvente (na faixa granulométrica controlada: 1,70 mm-850µm). Os produtos comerciais apresentaram capacidade de sorção maior que as fibras testadas (4,5 g de óleo / g fibra para o sisal e serragem nas mesmas condições e menor para as demais fibras), exceto a paina, que alcançou uma sorção de 8,5 vezes a mais que o melhor produto comercial. O valor de sorção encontrado para a paina é até mesmo comparável aos materiais sintéticos.

WEI et al. (2003) encontrou um valor máximo de 14 g de óleo cru/g de sorvente para os diferentes polipropilenos comerciais não tecidos. Um produto comercial, da Ecosorb[®], constituído de polipropileno sorveu 25 vezes do seu peso. WITKA-JEZEWSKA et al. (2003) encontraram valores de sorção de 30 g de óleo/g de viscose rayon e 40 g de óleo/g de polipropileno, sendo que a espuma de poliuretano alcançou o mais alto valor de sorção, que foi de 100 g de óleo/g de sorvente.

Normalmente, a literatura aponta como a principal desvantagem de fibras vegetais a sorção de grande quantidade de água em relação ao óleo. No caso da paina, a quantidade de água sorvida em relação ao óleo foi baixa, de 4,1% para o sistema estático, no pior dos casos. Sendo assim, a paina apresenta um excelente potencial como sorvente para o setor de petróleo, não só pela quantidade de óleo sorvido como também pela sua preferência pelo óleo, o qual será confirmado pelos testes de hidrofobicidade no item **4.3**.

4.7 NATUREZA QUÍMICA DA *CHORISIA SPECIOSA*.

A Tabela 4.13 mostra a composição da paina, determinada neste trabalho, comparada com as demais fibras lignocelulósicas extraídas de várias referências, em porcentual sobre massa seca. A composição das fibras, e conseqüentemente, suas propriedades têm sido abordadas com variação mesmo para uma planta em particular. A observação dos resultados indica uma enorme variação na composição de um certo componente para uma única fibra.

Tabela 4.13 – Composição da Paina comparada às Diversas Fibras Vegetais.

Componente (%)	Paina	Serragem	Bucha vegetal	Sisal	Fibra de coco	Algodão
α -Celulose	54,1 ^m	41,5 ^f	63,0 ^b	65,8 ^d ; 67 ^e ; 73,0 ^c ; 77 ^g	36-43 ^e ; 43,4 ^k ; 46 ^j ; 47 ⁱ ; 47,7 ^l ; 64 ^g	82,7 ^d ; 90 ^g
Hemicelulose	27,5 ^m	27,3 ^f	19,4 ^b	10,1 ^c ; 12 ^d	0,25 ^k ; 15 ⁱ ; 21 ^j ; 25,9 ^l	5,7 ^d
Lignina	15,1 ^m	25,7 ^f ; 28,6 ^a	11,2 ^b ; 15,2 ^h	6,5 ^h ; 7,6 ^c ; 9,9 ^d ; 12 ^e	17,8 ^l ; 27,2- 33,8 ^h ; 31 ^{ij} ; 41-45 ^e ; 45,8 ^k	0,2 ^h ; 1 ^g
Extrativos	3,2 ^m	5,5 ^f	3,2 ^b	6,2 ^c	4 ^j ; 6,8 ^l	---
Cinzas	0,62 ^m	0,05 ^f ; 0,26 ^a	0,4 ^b	3,1 ^c	0,8 ^l ; 2,22 ^k	0,6 ^d
Umidade	9,2 ^m	9 ^f ; 53,9 ^a	7,8 ^b	6 ^g ; 11,7 ^c	12 ^g	8 ^g

^a LEHTIKANGAS, 2001.

^b TANOBE et al., 2005.

^c SYDENSTRICKER et al., 2003.

^d BLEDZKI and GASSAN, 1999.

^e GEETHAMMA et al., 1998.

^f BATZIAS and SIDIRAS, 2004.

^g EDWARDS et al., 1997.

^h KELLEY et al., 2004.

ⁱ HILL et al., 1998.

^j KHALIL et al., 2001.

^k KHEDARI et al., 2005.

^l RAVEENDRAN et al., 1995.

^m Este trabalho.

As fibras de coco e de serragem mostraram ser mais ricas em teor de lignina, enquanto que a paina, buch a vegetal e o sisal apresentaram valores intermediários para o teor de lignina. O sisal, a serragem e as fibras de coco apresentaram um teor de extrativos mais altos. A serragem se destacou quanto a umidade, as demais fibras apresentaram teor de umidade praticamente dentro da mesma faixa sem variações significativas. Todas as fibras apresentaram um baixo teor de cinzas, exceto o sisal, cujo o seu valor foi cinco vezes maior em relação ao apresentado pela paina. O baixo teor de cinzas é um dado favorável do ponto de vista do re- aproveitamento energético das fibras após terem sido usadas em remediações.

O teor dos principais constituintes da paina se encontra dentro da faixa encontrada para as outras fibras, exceto para os teores de hemiceluloses e α -celulose, os quais ficaram levemente superior em relação às demais fibras. Apenas o algodão apresentou maior teor de α -celulose e um menor teor dos demais constituintes (lignina, hemiceluloses e ceras) em relação à paina. Se considerar a holocelulose (hemicelulose + α -celulose), o valor encontrado para a paina se torna equivalente ao do algodão.

O teor de ceras (Tabela 4.14) apresentado pela paina é maior em relação às demais fibras (exceto o flax) apresentadas na literatura, o que explica a afinidade que a paina tem pelo óleo, a impermeabilidade apresentada em meio aquoso e uma maior sorção (85,2 g óleo/g de fibra) em relação ao algodão (50 g de óleo/g de fibra).

Tabela 4.14 – Teor de Ceras Apresentado por Diversas Fibras Vegetais.

Fibra	Ceras (%)
Algodão ^a	0,6
Juta ^a	0,5
Sisal ^a	0,3
Ramie ^a	0,3
Linho ^a	1,5
Paina ^b	1,5

^a BLEDZKI and GASSAN, 1999.

^b Este trabalho.

O algodão no seu estado natural possui uma camada exterior (cortícula) composta de ceras, pectinas e materiais protéicos, que podem ser removidos (BALÁZSY e EASTOP, 1999). Porém o teor de ceras das fibras de paina foi 2,5 vezes maior em relação do algodão. O algodão é adequado para atividades têxteis devido ao seu alto teor de α -celulose, porém em termos de teor de cera, a paina é mais indicada para a remediação do óleo.

Os solúveis em água fria nas fibras de paina foi de 1,5%, constituindo em um valor suficientemente baixo para excluir a possibilidade de influencia dos solúveis nos dados de sorção.

4.8 ESTABILIDADE TÉRMICA DA *CHORISIA SPECIOSA*

O comportamento termogravimétrico das fibras de *Chorisia speciosa* é apresentado pela Figura 4.9, onde pode ser observado até os 98°C uma perda de massa da ordem de 7,8%, seguida de um período de estabilidade, que é perturbado por uma nova perda de massa que se inicia a os 155 °C da ordem de 74,7% (grande parte) até os 285°C, seguido de uma nova degradação térmica até 400°C com uma perda de 19,5% da massa total.

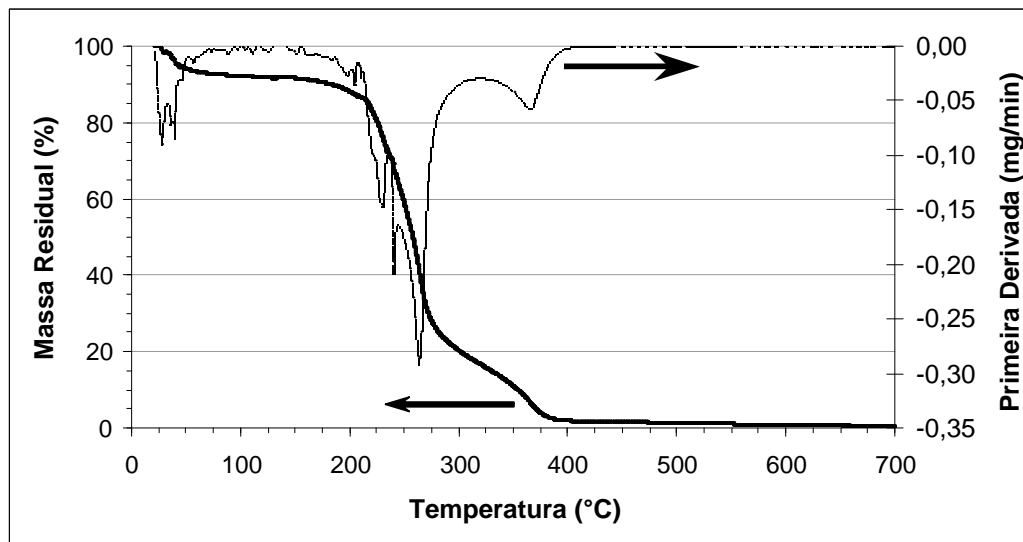


Figura 4.9 – Comportamento Termogravimétrico da *Chorisia Speciosa*

A perda de massa observada até os 100°C é referente à perda de umidade e substâncias voláteis, a qual se encontra de acordo com o valor obtido durante a caracterização desta mesma fibra pela norma ABCP M1 no item 4.7 (9,2%). Para as análises de TGA, uma variação de 3% nos resultados de perda de massa é aceitável.

O primeiro estágio de degradação térmica está associado à degradação das hemiceluloses, seguido da segunda etapa de degradação relacionada à decomposição da celulose. Não foi observada variação após 400°C, indicando o fim da etapa de degradação térmica, o que justifica que na metodologia utilizada para identificação do teor de cinzas (temperatura de 575 ± 25°C) não há interferência de restos de matéria orgânica nesta determinação.

Os dados da primeira derivada foram utilizados para auxiliar na identificação e para a diferenciação entre as diferentes fases apresentadas quanto ao comportamento termogravimétrico.

O perfil termogravimétrico apresentado pela fibra de *Chorisia speciosa* foi semelhante ao da bucha vegetal apresentada em TANOBE (2003) e ao do sisal apresentado em MOCHNACZ (2003), porém com um deslocamento para valores menores observados em todas as faixas de variações térmicas. Este dado é mais uma vantagem identificada para a *C. speciosa*, que pode ser utilizada para reaproveitamento energético mais facilmente quando da sua queima após sorção de óleo.

4.9 MORFOLOGIA DAS FIBRAS DE PAINA E SERRAGEM ANTES E APÓS A SORÇÃO DO ÓLEO

Entre os vários fatores como: Flutuosidade, hidrofobicidade impermeabilização causado pelo teor de ceras, densidade e outros que contribuem para uma alta capacidade de sorção do óleo pela paina, a sua morfologia se destaca como mostra a Figura 4.10, onde são apresentadas várias micrografias de MEV da paina.

As Figuras 4.10(a) e 4.10(b) comparam o aspecto da superfície da fibra antes e após a sorção do óleo e pode ser visto que o aspecto do óleo se

assemelha a um filme conectado entre vários filamentos da fibra, preenchendo os espaços vazios apresentados entre as fibras. Em uma maior ampliação, a Figura 4.10(c) destaca os espaços vazios disponíveis entre as fibras, bem como a aparente não porosidade em cada fibra e a figura 4.10(d), mostra a ocupação deste espaço pelo filme de óleo com a formação de um menisco devido ao fenômeno da superfície.

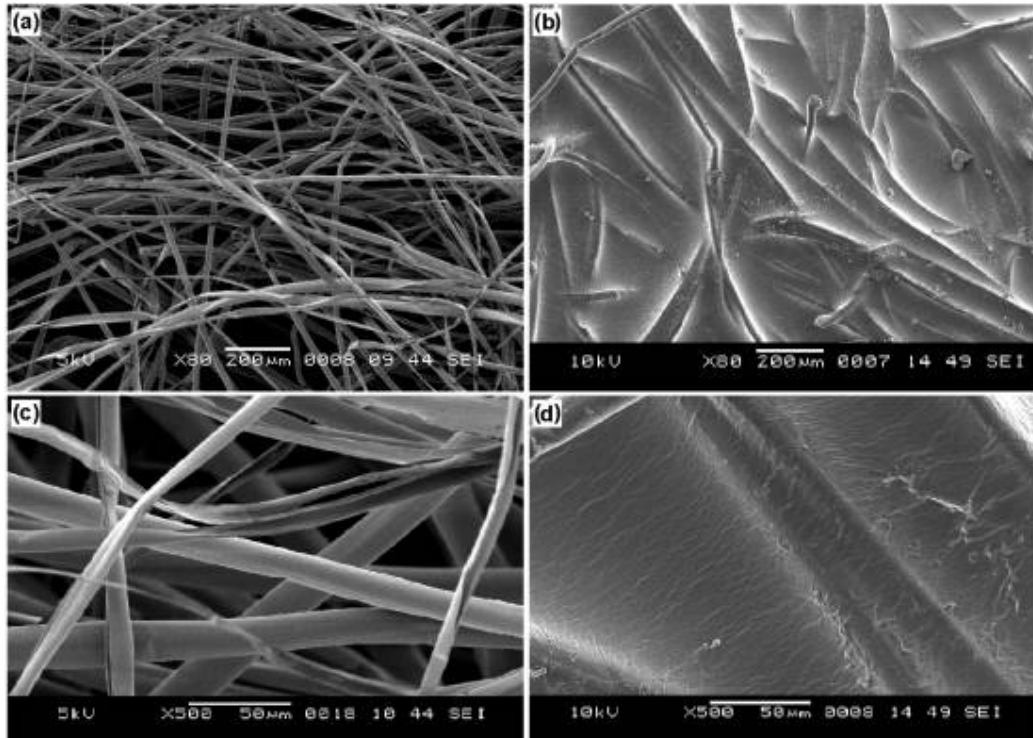


Figura 4.10 – Fotos em microscopia eletrônica de varredura (MEV) das fibras de *Chorisia Speciosa* (a) Ampliação 80 X, fibra in natura; (b) Ampliação 80 X, a fibra após ter sorvido o óleo; (c) Ampliação 500 X, fibra in natura e (d) Ampliação 500 X, fibra após ter sorvido o óleo.

Conforme a Figura 4.10 (a) ficam evidentes os vários filamentos da fibra que favorecem a formação de vários filmes de óleo internos. A integridade desses filmes de óleo irá ser prejudicada pela forte agitação e isso deve explicar o por que da sorção em sistema dinâmico ser inferior ao sistema estático. Fica possível também de observar a variação de tamanho entre os espaços vazios entre os filamentos conforme o empacotamento da

fibra. As Figuras 4.11(a) e 4.11(b) comparam o aspecto da superfície da serragem antes e após a sorção do óleo. Em uma maior ampliação, a Figura 4.11(c) destaca os poros ao longo da superfície da serragem e a figura 4.10(d), mostra a ocupação dos poros pelo filme de óleo ao longo de sua superfície.

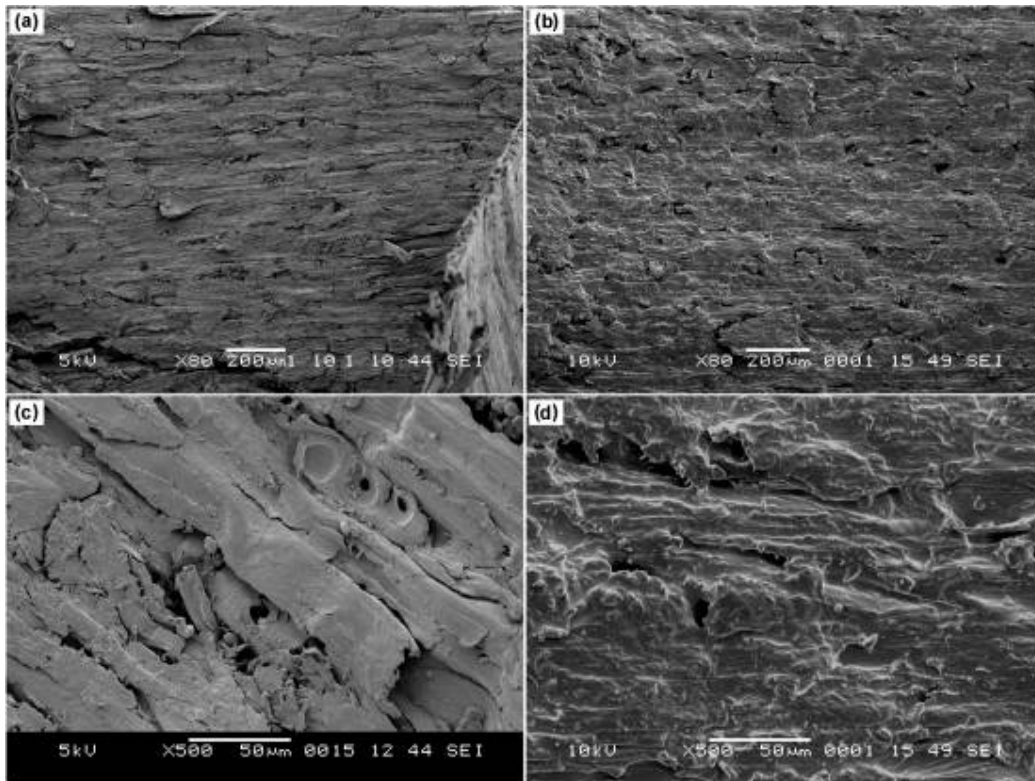


Figura 4.11 - Fotos em microscopia eletrônica de varredura (MEV) das fibras de Serragem (a) Ampliação 80 X, fibra in natura; (b) Ampliação 80 X, a fibra após ter sorvido o óleo; (c) Ampliação 500 X, fibra in natura e (d) Ampliação 500 X, fibra após ter sorvido o óleo.

Embora a serra gem seja mais porosa em relação à paina, pode ser notado pela Fig. 4.10 (a) e (c) que o volume livre entre os filamentos das fibras de paina é bem maior em relação à serragem apresentada pela Fig. 4.11 (a) e (c). A combinação desses dois fatores, arquitetura da fibra de paina e o alto teor de volume livre, induz uma alta sorção de óleo. A característica morfológica da paina se assemelha à característica do algodão descrito em BALÀZSY e EASTOP (1999).

4.10 ESTIMATIVA DE CUSTOS E APLICAÇÃO.

Foram realizados alguns testes preliminares com as fibras de paina em forma de mantas e em forma de barreiras de sorção para a estimativa da eficiência da fibra em um corpo hídrico simulado (CHS), que consiste em um dispositivo montado, dotado de uma bomba peristáltica com a injeção de líquido posicionado na direção oposta ao da sucção, isso permitiu simular uma correnteza semelhante a um rio ou córrego. Nele foi possível observar a dispersão da mancha do óleo e a aparente eficiência da fibra na remoção da mancha de óleo derramado.

O preparo das mantas consistiu em uma prensagem em um molde de 1 g das fibras previamente pulverizadas com uma solução de 1% PS diluído em toluol (para promover a formação das mantas) seguida de secagem em estufa (60°C) durante 45 minutos. O enchimento de um material não tecido com as fibras de paina resultou em uma barreira de sorção tubular. Estes dois materiais foram preparados para uma avaliação prévia do comportamento das fibras em um ambiente mais próximo de um corpo hídrico.

A Figura 4.12 exemplifica os testes preliminares realizados com as fibras de paina na forma de mantas e barreiras de sorção em um corpo hídrico simulado (CHS).

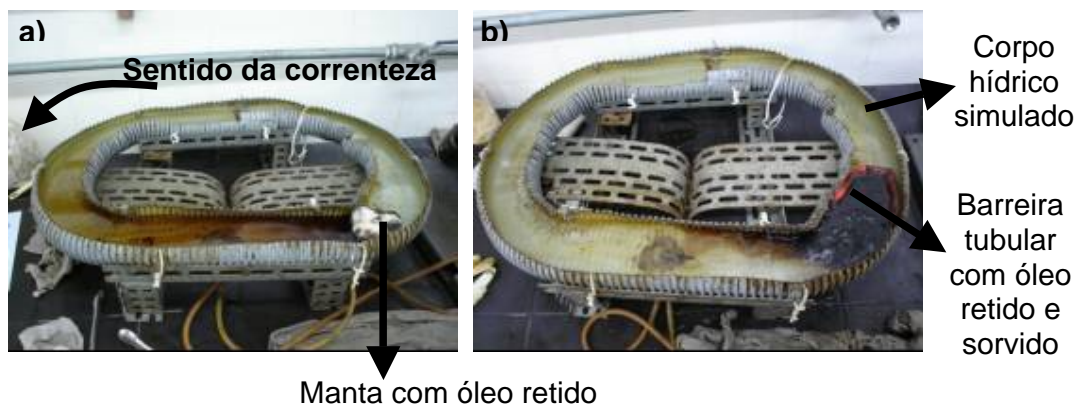


Figura 4.12 – Teste com fibras de paina em corpo hídrico simulado (a) em forma de manta (b) em forma de barreira de sorção.

Com apenas 30 ml de óleo adicionado a 3 L de água contida no CHS, houve um rápido espalhamento total do óleo ao longo da superfície do meio aquoso. Ao colocar a fibra (manta ou barreira de sorção), ocorreu o início do clareamento da água em menos de 5 minutos.

Em apenas 15 minutos a superfície da água adquiriu um aspecto semelhante ao apresentado pela figura 4.11, que corresponde ao tempo total de teste em 4 horas. As fibras, tanto em forma de manta como em forma de barreira de sorção tubular apresentaram boa resistência à correnteza e Flutuabilidade durante o tempo total (4 h) a qual estiveram expostas.

A tabela 4.15 permite uma análise global dos pontos positivos e negativos apresentados por cada uma das fibras em diversos testes realizados, bem como uma estimativa do custo gerado pela aquisição de cada uma das fibras associada ao transporte. A última coluna estima o investimento necessário por cada fibra para a retirada de uma tonelada de óleo.

É possível observar também a sorção de todas as fibras sob quatro diferentes aspectos: sorção rápida, vinte e quatro horas em sistema seco, estático e dinâmico, que conforme o resultado, as fibras são classificadas entre si em escala que varia de 1 (a melhor) a 6 (a pior).

O custo da maioria das biomassas como sorventes estão associados com a coleta e preparo, pois a maioria dos sorventes são fornecidos sem custo localmente (KHAN et al., 2004). O levantamento de custo para cada uma das fibras foi feito de maneira simplificada levando em conta apenas o investimento com a sua aquisição e com o seu transporte, com o objetivo de se ter uma idéia do custo entre as diferentes fibras testadas.

Apesar da baixa capacidade de sorção de óleo, os rejeitos folhosos apresentaram boa Flutuabilidade e uma excelente hidrofobicidade e um custo razoavelmente baixo, o que permite o seu uso em remediação em corpos hídricos na condição de ser um material alternativo localmente e prontamente disponível em relação às demais fibras testadas.

Os rejeitos folhosos e a serragem foram obtidos em forma de resíduos e a bucha vegetal é oferecida em forma de rebarbas excedentes a partir de um determinado produto industrial (no ramo de cosméticos). Portanto, a

composição do custo associado a estas três fibras é baseada apenas no transporte. O custo de transporte da bucha vegetal aumentou em quatro vezes pela necessidade de transportá-la do local da indústria em São Paulo até Curitiba (450 Km), e de Curitiba até uma outra cidade razoavelmente próxima dentro de um raio de 150 Km como São Mateus do Sul (onde fica a PETROSIX) ou Paranaguá (onde fica o PORTO), por exemplo.

As buchas vegetais apresentaram uma razoável capacidade de sorção de óleo, embora não tenha afundado durante os testes em sistema estático e agitado, devido aos testes de Flutuabilidade o seu uso é indicado para remediações terrestres como um material barato e alternativo desde que possa ser adquirido localmente sem onerar o gasto com o transporte.

A serragem mostrou uma boa capacidade de sorção em relação às demais fibras testadas e um baixo custo tendo como principais vantagens a sua abundância em qualquer época. Apresenta pronta disponibilidade, sendo fornecido como material isento de custo pelas indústrias madeiras e moveleiras, resolvendo o problema de disposição final e riscos (incêndio e explosão) associados ao armazenamento da serragem enfrentado pelo ramo madeireiro e moveleiro.

A fibra de coco apresentou maior custo em relação às demais fibras, porém, a tendência é de abaixar o custo com um novo programa criado pela Embrapa incentivando produção e novas aplicações para as fibras de coco.

O sisal é a segunda fibra mais cara, com uma razoável capacidade de sorção, apesar de não ter afundado durante os testes de sorção de até 1h, é indicado somente para a remediação terrestre devido aos testes de Flutuabilidade. O seu uso como material barato e alternativo compensa desde que seja ofertado como excedente de material pós-consumido a partir de algum processo de fabricação e que possa, preferencialmente, ser obtido localmente.

Tabela 4.15 - Comparação de Custo x Benefício entre Diversas Fibras.

Fibra	Densidade	Sorção e classificação			Sorção rápida	Teor de água	Hidrofobicidade	Flutuabilidade	Custo ^a (US\$/kg de fibra)	Custo ^a (US\$/ton de óleo sorvido)
		24h Seco	24h Est.	24h Din.						
R. Folhosos	--	-- (6)	-- (6)	-- (6)	-	++	+	0,08	34,6	
B. Vegetal	+	-- (5)	- (5)	- (3)	--	--	-- (inadequado)	0,32 ^b	127,3	
Serragem	-	- (2)	- (3)	- (5)	+	+	-	0,08	15,4	
F. Coco	-	-- (4)	- (4)	- (2)	+	-	+	0,93 ^c	293,7	
Sisal	--	- (3)	- (2)	- (4)	++	--	-- (inadequado)	0,82 ^c	171,1	
Paina	++	++ (1)	++ (1)	++ (1)	++	++	++	0,27	3,2	

^a Considerando apenas o custo da matéria – prima + transporte dentro de um raio de 150 Km (isento de qualquer outro processo como secagem), valores sujeitos à cotação do dólar.

^b Diriana Buchas

^c MWAIKAMBO e BISANDA, 1999

++ Excelente

+ Bom

- Regular

-- Pobre

Não existe produção em larga escala para a paina, porém esta pode ser adquirida junto à pequenos produtores ervanários próximos a regiões metropolitanas. No entanto, para a sua comercialização como sorvente industrial, deverão ser levados em conta algumas particularidades como: sazonalidade e ausência de produção em larga escala, pois a árvore é utilizada apenas para fins ornamentais.

A paina apresentou excelente resultado em todas as áreas, atingindo uma capacidade de sorção comparável aos materiais sintéticos, com a grande vantagem de poder ser utilizada em reaproveitamento energético sem a preocupação com gases tóxicos liberados, como o que ocorre com os sorventes sintéticos e a conseqüente problemática de disposição final. A fibra é de fonte renovável, biodegradável, possui baixa sorção de água e seletividade pelo óleo, bem como o mais baixo custo em relação às demais fibras. Todos estes fatores acima citados tornam o uso das fibras de *Chorisia speciosa* um material altamente promissor no uso como sorvente para o setor de petróleo.

CAPÍTULO V - CONCLUSÕES

Características físico-químicas do óleo devem ser levadas em conta durante o processo de mitigação em um derramamento de óleo, uma vez que a mudança na viscosidade do óleo interferiu significativamente nos resultados de sorção.

Uma atenção especial deve ser dada também quanto à granulometria, pois é possível obter valores de sorção completamente distintos entre diferentes faixas granulométricas.

A mudança de água deionizada para água marinha artificial não exerceu efeito significativo sobre os resultados de sorção, indicando que o comportamento de uma determinada barreira de sorção seria a mesma em qualquer meio. Também não houve uma diferença significativa na sorção entre os sistemas estático e agitado, porém este último, foi levemente menor em relação ao sistema estático.

A densidade do novo material a ser testado deve ser levada em conta, principalmente se for próximo da densidade da água, pois o seu comportamento quanto à Flutuabilidade pode mudar da água salgada para a doce, conforme observado para as fibras de coco, que podem ser usadas em ambientes marinhos.

Testes de Flutuabilidade mostraram que o sisal, bucha vegetal e a serragem não são indicados em qualquer situação de vazamento em corpos hídricos, pois afundaram após a sorção constituindo um novo problema ecológico. Superando alguns dos produtos comerciais, os rejeitos folhosos e a paina apresentaram excelente Flutuabilidade, indicados para a remediação em corpos hídricos. Porém deve ser levado em conta o pior rendimento em testes de sorção apresentado pelos rejeitos folhosos.

As fibras de coco apresentaram excelente desempenho em testes de sorção, porém afundaram em testes de sorção em sistema agitado durante 24 horas. Isso indica que as fibras de coco poderiam ser indicadas para uso rápido durante o combate ao derramamento.

Grande parte da sorção ocorreu nos primeiros minutos para todas as fibras, seguido de um lento aumento nos valores de sorção registrado ao

longo do tempo, ou seja, grande parte do potencial de sorção das fibras é atingido em curto espaço de tempo.

É possível ter uma estimativa do teor de água simultaneamente e sorvido através do método de comparação direta, porém determinações mais exatas deste teor de água só podem ser obtidas por destilação do sorvente impregnado de óleo. O teor de água sorvido estimado nas fibras foi relativamente alto, exceto no caso da paina, que obteve entre 2,7-4,1%.

A capacidade de sorção das fibras seguiram um perfil geral de: Paina > Sisal > serragem > fibra de coco > bucha vegetal > rejeitos folhosos. A paina se destacou em relação às demais fibras apresentando uma rápida e alta capacidade de sorção de óleo de aproximadamente 85 g de óleo/ g de sorvente devido à estrutura dos filamentos fibrosos, à baixa densidade à baixa sorção de água, ao alto grau de hidrofobicidade e Flutuabilidade, provando ser um excelente material sorvente para o petróleo. O elevado teor de ceras na superfície das fibras de paina contribuiu para a impermeabilização e oleofilicidade destas.

A paina apresentou um baixo teor de cinzas e uma tendência de queima rápida, constituindo um dado favorável para a possibilidade e de reaproveitamento energético das fibras após sorção do óleo.

A paina, sob a forma de mantas e barreiras tubulares, foi submetida a testes preliminares em uma simulação de corpo hídrico com correnteza, onde mostrou uma eficiência na rápida sorção do excesso de óleo do meio.

A paina apresentou excelente comportamento em todas as avaliações realizadas neste trabalho relacionadas com a avaliação do seu potencial como material sorvente para óleo cru, se destacando mesmo entre os sorventes comerciais e equiparando a eficiência de materiais sintéticos, com a grande vantagem de ser ecologicamente mais amigável. Estas vantagens, aliada ao seu baixo custo, podem tornar esta fibra um produto nacional sorvente altamente competitivo no mercado.

CAPÍTULO VI - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar ensaios de sorção com as mesmas fibras em relação aos outros hidrocarbonetos como: gasolina, diesel e óleo motor e compará-los com os dados de sorção do petróleo.
- Avaliar a capacidade de sorção da *Chorisia speciosa* em óleos mais viscosos.
- Estudar a viabilidade de algum processo recuperação do petróleo após ter sido sorvido pelas fibras de *Chorisia speciosa*, durante uma remediação.
- Averiguar a possibilidade de reuso das fibras de *Chorisia speciosa* após utilização como sorvente, bem como quantas vezes pode ser reutilizada.
- Testar o desempenho da *Chorisia speciosa* em forma de filtro para a remoção do óleo sob forma de emulsão.
- Realizar estudos envolvendo molhabilidade, análises de porosimetria e determinação de área superficial para as fibras de paina e serragem, comparar os resultados com os dados obtidos na MEV.
- Investigar possíveis formas de tratamento (revestimento com poliestireno pós-consumido para aumento da hidrofobicidade) em fibras mais hidrofílicas para melhorar seu rendimento em testes de sorção.
- Averiguação da utilização de fibras vegetais, passíveis de transformação em fio e em tecido, para uso em forma de “correia transportadora” no intuito de retirar o óleo do local de contaminação (alguém corpo hídrico) até o local de recuperação.
- Desenvolver testes em maior escala e desenvolver produtos comerciais (mantas e/ou barreiras) com a fibra de paina.

CAPÍTULO VII - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABCP M1 – **Amostragem e Preparação da Madeira para Análise**

ADAMSON, ARTHUR W. **Physical chemistry of surfaces** . 5th. Ed. New York: Wiley, 1990, 770p.

ADSOCA AG, GERMANY, Uwe Ernst, Herbert Gerdau. **Process and mobile equipment for purifying waste water containing organic substances**. Int. C02F001-28. EP. n. 138:209600. 5 Mar 2003, 31 Aug 2001. 1 CD-ROM

ANTHONY, W.S. Absorption of oil with cotton products and kenaf. **Appl. Eng. Agric.** v.10, n.3, p.357-361, 1994.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS **Standard Practice for Density, Relative Density (Specific Gravity), or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method D1298-85**. Annual Book of ASTM Standards. Printed in Philadelphia, PA, USA 1982.

_____. **Standard Test Method for Water in Petroleum Products and Bituminous Materials by Distillation D 95-83**. Annual Book of ASTM Standards. Printed in Philadelphia, PA, USA 1990.

_____. **Standard Specification for Substitute Ocean Water D1141-90**. Annual Book of ASTM Standards. Printed in Philadelphia, PA, USA 1992.

_____. **Standard Test Method for Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter D4052-96** Annual Book of ASTM Standards. Printed in Philadelphia, PA, USA 2002.

AZIZ, S. H.; ANSELL, M. P. The effect of alkalization and fibre alignment on the mechanical and thermal properties of kenaf and hemp bast fibre composites: Part 1 – polyester resin matrix. **Composites Science and Technology**, v.64, n.9, p.1219-1230, 2004

AZUMA, J.; NOMURA, T. & KOSHIJIMA, T. Lignin-carbohydrate complexes containing phenolic acids isolated from the culm of bamboo. **Agric. Biol. Chem.** v.49, p. 2661-2669, 1985.

BAERMANN, A. **Optimierung Umweltverträglicher Analysenverfahren fuer Mineraloelkohlenwasserstoffe im Boden** . Hamburg, Germany: UFZ - Ber, 1997. 12p. Inorganic Analytical Chemistry, p. 82-95. 1 CD-ROM

- BALÁZSY, Agnes Timar; EASTOP, Dinah. **Chemical Principles of Textile Conservation**. Ed Plant a Tree, 1999. Hungria.
- BATZIAS, FA.; SIDIRAS, D.K. Dye adsorption by calcium chloride treated beech sawdust in batch and fixed -bed systems. **Journal of Hazardous Materials**, v.114, n.1-3. p.167-174, 2004.
- BENNET, G. F. The removal of oil from wastewater by flotation: A review, **CRC**, v.18, n.3, p. 443-474, 1988.
- BLEDZKI, A. K.; GASSAN, J. Composites Reinforced With Cellulose Based Fibers. *Prog. Polym. Sci.*, Elsevier, v.24, p.221-272, 1999.
- BRAILE, P.M., **Manual de tratamento de águas residuárias industriais** , CETESB, cap. 17, p. 443-474, 1979.
- BROWNING, B. L. **The Chemistry of Wood**. New York, Interscience, 1963.
- CARBON'01, AN INTERNATIONAL CONFERENCE ON CARBON, July 14 - 19, 2001Lexington, KY, United States. **Production and utilization of carbonized refuse derived fuel**. Chiba City, Japan: University of Kentucky Center for Applied Energy Research Library, 2001. p. 520-523. 1 CD-ROM
- CARVALHO, P.E.R. **Espécies florestais brasileiras: Recomendações silviculturais, potencialidades e uso de madeira** . Embrapa -CNPQ, 1994. Brasília.
- CASTILLO, C.A.R. **Dispersão anemocórica das sementes de paineira (*Chorisia speciosa St. Hil* .) na região de Bauru, Estado de São Paulo** . Dissertação de mestrado, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 1986. Piracicaba.
- CATHARINO, E.L. M. In: *Árvore do Mês*. Disponível em internet <http://www.cotianet.com.br/jornalatuante/mat017.htm> acessado às 13:00 h no dia 13/02/05.
- CHAND, N.; VERMA, S.;ROHATGI, P. K. Tensile, Impact and Moisture Studies Of Sisal -Polyester Composites. **Tropical Science** . v.27, p. 215 -221, 1987.
- CHOCIAI, M. B. **Pré-tratamento fosfórico e fitobiomassa residual e bioconversão de pentoses**. Curitiba: UFPR, 1987. 234f. Tese de doutorado.
- CHOI, H.; R.M. CHOI. Natural sorbents in oil spill cleanup. *Environm. Sci. Technol.* v.26, p772-776, 1992.

- CHOI, H.; KWON, H.; MOREAU J.P. Cotton nonwovens as oil spill cleanup sorbents. **Textile Res. J.** v.63, n.4, p211-218, 1993.
- CLARKE, R. T.; DIAS, P. L. S. **Necessidade de observação e monitoramento dos ambientes brasileiros quanto aos recursos hídricos.**
- CORESUIL, H. X.; MARINS, M. D. Contaminação de águas subterrâneas por derramamentos de gasolina: O problema é grave? **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.2., n.2, p.50-54, 1997.
- CORRÊA, Manuel Pio. **Dicionário Das Plantas Úteis Do Brasil e das exóticas cultivadas** Imprensa Nacional, 1978. Rio de Janeiro.
- COSTA, C. A.; RIBEIRO, T. H.; KALLFEZ, C. A.; SCHNEIDER, I. A. H.; RUBIO, J. Sorption of pollutants by aquatic plant biomasses. In: INTERNATIONAL BIOHYDROMETALLURGY SYMPOSIUM, IBS -2001, Ouro Preto, MG. **Biorecovery: Fundamentals, Technology and Sustainable Development**, Elsevier Science B. V., 2001 v.B, p.227-235.
- DEEN, Sarah, **A-Class Coconuts: The quest for “greener” cars takes Daimler Chrysler to the rain forest**, Disponível em: http://popularmechanics.com/science/research/2001/7/brasil_poema/index3.phtml acessado em 10/07/2004 às 18:00h.
- DENCE, C. W.; REEVE, D. W., **Pulping bleaching: Principles and Practice.** Atlanta: Tappi, 1996.
- EDWARDS, H.G.M.; FARWELL, D.W.; WEBSTER, D. FT Raman microscopy of untreated natural plant fibres. **Spectrochimica Acta**, v.53, Part A, p. 2383 - 2392, 1997.
- EMBRAPA, **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos; 4ª Aproximação.** Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 1997. 169p.
- ENCICLOPÉDIA DE PLANTAS BRASILEIRAS. Editora 3, v.1, p.102 -103, 1988.
- ENVIRONMENTAL & ENERGY ENTERPRISES, LLC, USA, Roger Etter **Premium petroleum coke with high sponge -type structure for use as "fuel-grade" solid fuel and adsorbents.** Int. C10G009 -00. U.S. n. 138:26693. 5 Dec 2002, 21 Apr 2000, 20 Dec 2001. 1 CD-ROM

EPA - U.S. Environmental Protection Agency <http://www.epa.gov> disponível em 24/01/05, acessado às 10:30h.

EPA – U.S. <http://www.epa.gov/oilspill/oiltech.htm> disponível em 25/01/05, acessado às 12:30h.

ESALQ (Escola Superior de Agricultura “Luiz e Queiroz”) <http://www.esalq.usp.br/trilhas/uteis/ut07.php> disponível em 03/02/2005 acessado às 15:24h.

FANTA, G. F.; ABBOTT, T. P.; BURR, R. C.; DOANE, W M. Ion exchange reactions of quaternary ammonium halides with wheat straw. Preparation of oil-absorbents. **Carbohydrate Polymers**, v.7, n.2, p.97-109, 1987.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: Chemistry, ultrastructure, reactions.** Walter de Gruyter, 2^{Ed.}, USA, p. 66-100, 1989.

FENGEL, D. Characterization of cellulose by Deconvoluting the OH valency range FTIR Spectra. **Holzforschung**, v.46, n.4, p.283-288, 1982.

FINCATO, F.; WALBER, M.; SCHNEIDER, I. A. H. Remoção do corante Rodamina B de efluentes do tingimento de ágatas por adsorção na biomassa do macrófito aquático *Salvinia* sp. In: 2^o. ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO, 1998, Florianópolis, SC. **Adsorção'98**. UFSC, Florianópolis, 1998, p. 357-364.

FISHPOINT <http://www.fishpoint.com.br/novo/mosca48.htm> disponível em 3/02/05 acessado às 11:05h.

FRANZ, G. & BLASCHECK, W. **Cellulose**. In: *Methods In Plant Biochemistry*. v. 2, p.291-322, Academic. Press, 1990.

GEETHAMMA, V. G.; K. MATHEW, T.; LAKSHMINARAYANAN R; THOMAS, S. Composite of short coir fibres and natural rubber: effect of chemical modification, loading and orientation of fibre. **Polymer**. v.39, n.6 -7, p.1483-1491, 1998.

GERMANY, Wolfgang Ortlepp. **Use of waste material from manufacture of cigarette filters as adsorbent for cleaning air, waste gases, water, and soil.** Int. B01J020 -28. Ger. n. 119:145649. 2 Sep 1991, 4 Mar 1993. 1 CD - ROM

- GERMANY, Franz Oeste, Dietrich; Rainer Haas. **Adsorbents containing active substances on matrixes prepared from plants, lichens or sponges and applications in filters for the removal of contaminants.** Int. B01J020-24. Ger. n. 135:184976. 16 Feb 2000, 23 Aug 2001. 1 CD-ROM
- GHALY, A. E.; PYKE, J. B. Energy Sources. **Waste Treatment and Disposal**, Halifax, Canada, v. 23, n. 4, p. 305-325, 2001. 1 CD-ROM
- GORDON, A. J. **A comparison of some chemical and physical properties of alkali lignins.** p.1551-1559, 1975.
- GREEN, J.; TRETT, M. W., **The fate and effects of oil in freshwater** , Elsevier Science Publishers LTD, "Published in association with the British Petroleum Company, England, 338p., 1989.
- HALLIGAN, J.E.;BALL, A.A.;MEENAGHAN, G.F. 1976. U.S. Coastal Guard Rep. Nº CG-D63-75. U.S. Coast Guard Headquarters, Washington. DC.
- HASLER, Ph.; MORF , Ph.; NUSSBAUMER, Th. Power Production from Biomass III. **Waste Treatment and Disposal**, Zurich, Switzerland, v. 192, p. 383-394, 1999. 1 CD-ROM.
- HAUSSARD, Murielle; GABALLAH, Ibrahim; DE DONATO, Philippe; BARRES, Odile; MOUREY, Andre. Use of treated bark for the removal of lipids from water. **Journal of the Air & Waste Management Association** , Vandoeuvre, Fr, v. 52, n. 1, p. 76-83, 2002. 1 CD-ROM
- HAUSSARD, M.; GABALLAH, N.; KANARI, Ph. DE DONATO; BARRES, O; VILLIERAS, F. Separation of hydrocarbons and lipid from water using treated bark, **Water Research**, v. 37, p. 362-374, 2003.
- HERRICK, E.C., CARSTEAD, D., GOLDGRABEN G. 1982. **Sorbent materials for cleanup of hazardous spills.** EPA -600/2-83-030. Environmental Protection Agency. Washington, DC.
- HILL, C.A.S., KHALIL , H.P.S.A.; HALE, M.D. A study of the potential of acetylation to improve the properties of plant fibres. **Industrial Crops and Products** v.8, p.53-63, 1998.
- HINES, ANTHONY L. & MADDOX, ROBERT N. **Mass Transfer. Fundamentals and Applications.** New Jersey: Prentice Hall PTR, 1985.
- HOLMER Jr, S. **Fibras vegetais para construção civil, fibra de côco** . Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1986, p. 124.

- INAGAKI, M., KAWAHARA, A. , NISHI, Y., IWASHITA, N. Heavy oil sorption and recovery by using carbon fiber felts, **Carbon**, v.40, p.1487–1492, 2002.
- INAGAKI, M., KAWAHARA, A.; KONNO, H. Sorption and recovery of heavy oils using carbonized fir fibers and recycling. **Carbon**. v. 40, p.105–111, 2002.
- INSTITUTO DE PESQUISA FLORESTAL** <http://www.ipef.br/identificacao/nativas/detalhes.asp?codigo=33>. disponível em 03/02/2005 acessado às 17:00h
- INSTITUTO DE DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL MAMIRAUÁ. **Plano de Manejo Mamirauá - Aspectos ambientais** www.mamiraua.org.br. Acessado em 25 de fevereiro de 2004.
- INSTITUTO DE DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL MAMIRAUÁ <http://www.mamiraua.org.br/> disponível em 11/02/2005 acessado às 20:00h.
- IPT. **Celulose e Pape I. Tecnologia da Fabricação de Pasta Celulósica** , v.1, 2^a. Edição, São Paulo, 1988.
- JOHNSON, R. F., MANJREKAR, T. G., HALLIGAN, J. E. Removal of oil from water surfaces by sorption on unstructured fibers. **Environmental Science and Technology**. v.7, n.5,p.439-443,1973.
- KAEFY DO BRASIL LTDA http://www.kaefy.com.br/apostila_absorve.htm disponível em 4/02/05 acessado às 18:00h
- KAEFTY DO BRASIL LTDA. http://www.kaefy.com.br_absorve/materiais_tecnicos/vermiculita.htm disponível em 4/02/05 acessado às 17:30h.
- KEANE, Angela; GHOSHAL, Subhasis. Acid hydrolysis lignin as a sorbent for naphthalene. **Water Quality Research Journal of Canada**, Montreal, Canada, v. 36, n.4, p. 719-735. 2001. 1 CD-ROM
- KELLEY, S.S., ROWELL, R.M., DAVIS, M., JURICH, C.K.; IBACH, R. Rapid analysis of the chemical composition of agricultural fibers using near infrared spectroscopy and pyrolysis molecular beam mass spectrometry. **Biomass & Bioenergy**, v.27, n.1, p.77-88. 2004.
- KHALIL, H.P.S.A., ISMAIL, H., ROZMAN, H.D.; AHMAD, M.N. The effect of acetylation on interfacial shear strength between plant fibres and various matrices. **European Polymer Journal**, v.37, n.5, p.1037-1045, 2001.
- KHAN, E.; VIROJNAGUD, W.; RATPUKDI, T. Use of biomass sorbents for oil removal from gas station runoff. **Chemosphere**, v.57, n.7, p.681-689, 2004

- KHEDARI, J., WATSANASATHAPORN, P.; HIRUNLABH, J. Development of fibre-based soil –cement block with low thermal conductivity. **Cement and Concrete Composites** v.27 n.1, p.111-116, 2005.
- KLOCK, H & MUNIZ, G. I. B. **Química da Madeira** . Série Didática da FUPEF/PR, 2^a Edição. Curitiba- PR, 1998.
- LABORATÓRIO ALLOS <http://www.allos.com.br/laboratorio4.html> disponível em 03/02/05 acessado às 11:15h.
- LEBOEUF, Eugene J.; WEBER, Walter J., Jr. Environ. Sci. Technol. **Waste Treatment and Disposal**, Nashville, USA, v. 34, n. 17, p. 3623 -3631, 2000. 1 CD-ROM
- LEHTIKANGAS, P. Quality properties of pelletised sawdust, logging residues and bark. **Biomass and Bioenergy**, v.20,n.5, p.351-360. 2001.
- LEWIN, M.; GOLDENSTEIN, I. **Wood structure and composition** . Internacional fiber science and technology series. USA: Marcel Dekker, v. 11, 1991.
- MATSUI, Mitsuka. **Membranas Poliméricas Macroporosas Com Afinidade Por Compostos Aromáticos Policlorados (PCP e PCBs)**. Curitiba. 2001.
- MWAIKAMBO A.; BISANDA, E. T. N. The performance of cotton –kapok fabric–polyester **Polymer Testing**, v.18, n.3, p.181-198, 1999
- MEDINA, J. C. **Plantas Fibrosas da Flora Mundial** , Instituto Agrônômico de Campinas, p. 787-792, 1959.
- MELVOLD, R.W., GIBSORN, S.C., SCABERRY, R. 1988. **Sorbents for liquid hazardous substance cleanup and control** , Noyes Data Corp., Park Ridge, NJ.
- MICHEL, J. Assessment and recommendations for the oil spill cleanup of Guanabara Bay, Brazil. **Spill Science & Technology Bulletin**, v. 6, n. 1, p. 89 – 96, 2000.
- MICHEL, J.; CHRISTOPHERSON S.; WHIPPLE F. **MECHANICAL PROTECTION GUIDELINES Cap3. Developing shoreline protection strategies**, June 1994, South Carolina, disponível em: <http://response.restoration.noaa.gov/oilands/Mechanical.pdf> acessado 4/02/2005 às 16: 30h.

- MOCHNACZ, SANDRO. **Preparação e caracterização de fibras de sisal (*Agave sisalana*) para utilização em compósitos poliméricos**. Dissertação de mestrado, UFPR, Curitiba, 2003, 81p.
- MOCHNACZ, S.; AMICO, S. C.; SYDENSTRICKER, T. H. D. Caracterização de Fibras de Sisal para Utilização em Compósitos Poliméricos. **Anais do SULMAT** 10-14 Set/2002, Joinville – SC.
- MORRISON, R. & BOYD, R. **Química Orgânica**. Fundação Kaloustre Gulbekian, 7^a. Ed., Lisboa, 1981.
- NATIONAL OCEANIC AND ATMOSPHERIC ADMINISTRATION
<http://response.restoration.noaa.gov/oilaidis/response/pdfs/methods/sorbents.pdf>
df disponível em 11/02/2005 acessado às 12:00h.
- NG. T. J. New Opportunities in the Cucurbitaceae. In; J. Janick & J. E. Simon (Eds), *New Crops*. Wiley. N. York, p538-546, 1993.
- NIPPON KASEI CHEM, Haruo Sakagami, Toyoji Nagura. **Absorbents for waste oils**. Int. B01J020-20. JP. n. 122:114070. 27 Apr 1993, 1 Nov 1994. 1 CD-ROM
- NORDVIK, A. B. The technology window -of-opportunity for marine oil spill response as related to oil weathering and operations . **Spill Science & Technology Bulletin** v. 2, n.1, p.17 – 46, 1995.
- NORMAS BRASILEIRAS **Determinação do Peso Específico com o uso de Picnômetro**. NBR 11936.
- NORMAS BRASILEIRAS **Método Padrão de Teste Para Densidade de Plásticos pela Técnica de Gradiente de Densidade**. NBR 11936.
- NORMAS BRASILEIRAS **Determinação do Potencial Hidrogeniônico**. NBR 10891.
- NUNES, DENISE G.; LEÓN, ALEXIS T.; RUBIO, J. Inovação na remoção de contaminantes em adsorventes e reator não convencionais, 25 -10-2002. artigo disponível em Internet site: <http://www.lapes.ufrgs.Br/laboratórios/latm/ltn.html> acessado em 22/08/2003.
- OGBONNA, J. C.; TOMIYAMA, S. & TANAKA, H. Development of method for immobilization of Non-flocculating Cells in Luffa (*Luffa cilíndrica*) Sponge. **Process Biochemistry**. v. 31, n.8, p. 737-744, 1996.

- OLIVEIRA, R. C. G. **Estudos de variáveis operacionais e interfaciais na flotação do óleo por gás dissolvido**, Dissertação (Mestrado em Engenharia), COPPE/UFRJ, 120p. Rio de Janeiro, 1995.
- O'NEIL, D.; NEWMAN J., CHRISTOPHER J.; HAWLEY, PAUL M.; CHIAN, E. S. K.; GAO, H.; KIM, J. M. Energy Biomass Wastes. **Waste Treatment and Disposal**, USA, v. 10, p.1683-4, 1987. 1 CD-ROM
- PASILA A. A biological oil adsorption filter. **Marine Pollution Bulletin** v.49, n.11-12, p.1006-1012,2004.
- PERPICH, William, Jr.; LAUBACHER, Richard. Implementation of GAC fluidized-bed for treatment of petroleum hydrocarbons in groundwater at two BP oil distribution terminals, pilot and full-scale. In: INT. SYMP.
- PULS, J. Substrate analysis of forest and agricultural wastes. In: **Bioconversion of forest and agricultural plant residues**. SADDLER, J. N. London: C. A. B. International, p. 13-32, 1993.
- RACHWAL, M. F. G; CURCIO G., R. Atributos Pedológicos e Ocorrência de Caixeta no Litoral Paranaense, Brasil. **Scientia Florestalis**, n. 59, p.153-163, jun 2001.
- RADIOBRÁS http://www.radiobras.gov.br/ct/2000/materia_020600_2.htm disponível em 4/02/05 acessado às 17:40h. Ciência, Tecnologia & Meio Ambiente - Informativo Semanal da Radiobras. Químico desenvolve mineral que limpa água contaminada por compostos orgânicos
- RAMALHO, J. B. V. S., Curso básico de processamento de petróleo: Tratamento de água oleosa. RPSE/DIROL/SEPET, Rio de Janeiro, 1992.
- RAMOS, L. P.; NAZHAD, M. M.; SADDLER, J. N. Effect of enzymatic hydrolysis on the morphology and fine structure of pretreated cellulosic residuos. **Enzyme microb. Technol.**, v. 15, p 821-831, 1993.
- RAVEENDRAN, K., GANESH, A.; KHILAR, K.C. Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics. **Fuel** v.74, n12, p.1812-1822, 1995.
- RIOMUDAS http://www.riomudas.com.br/pai_rosa.htm disponível em 03/02/2005 acessado às 17:20h.
- RIBEIRO, Tânia H.; SMITH, Ross W.; RUBIO, Jorge. Sorption of Oils by the Nonliving Biomass of a *Salvinia* sp. **Environmental and Science Technology**. v. 34, n. 24 ,p. 5201-5205, 2000.

- RIBEIRO, T.H.; RUBIO, J.; SMITH, R.W. A dried hydrophobic aquaphyte as an oil filter for oil/water emulsions. **Spill Science & Technology Bulletin** . v. 8, n.5, p.483-489, 2003.
- ROSA, J. J., Rubio J. The FF (flocculation –flotation) process Minerals Engineering. 2004. *In Press*.
- ROSA, J. J.; RUBIO, J. Desenvolvimento de um novo processo de tratamento de águas oleosas - Processo FF. In: XIX Prêmio Jovem Cientista – 2003 – Água – Fonte da Vida. artigo disponível em Internet site: <http://www.lapes.ufrgs.br/laboratórios/latm/ltn.html> acessado em 22/08/2003.
- ROWELL, R. M.; HAN, J. S.; ROWELL, J. S. Characterization and Factors Effecting Fiber Properties. **In Natural Polymers and Agrofibers Composites**. Edited by E. Frolini et al., Embrapa – S.Carlos, p. 115 -133, 2000.
- RUSSIA, G. G. Yagafarova, V. P. Safronov, V. B. Barakhnina, I. R. Yagafarov, E. M. Gataullina, I. R. Yagafarov, A. Kh. Safarov. **Method of removing crude oil and petroleum products from waste waters**. Int. C02F001-28. RU. n. 138:44023. 27 Feb 2002, 24 Nov 2000. 1 CD-ROM
- RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. New York: Wiley, 1984.
- SAHEB, D. N. & JOG, J. P. Natural Fiber Polymer Composites: A Review. **Advances in Polymer Technology** . John Wiley & Sons, v.18, n.4, p.351 - 363, 1999.
- SAITO, M., ISHII, N., OGURA, S., MAEMURA, S., SUZUKI, H. Development and water tank tests of Sugi bark sorbent (SBS). **Spill Science & Technology Bulletin**, v.8, n.5-6, p.475-482, 2003.
- SARKANEN, K. V. & LUDWIG, C. H. **Lignins**. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1971. 919p.
- SATANDER, M., **Separação de óleos emulsificados por flotação não convencional**, Tese de Doutorado, 123p. PPGEM –UFRGS, Porto Alegre, 1998.
- SATYANARAYANA, K. G.; KULKARNI, A. G.; ROHATGI, P. K., **J. Sci. Ind. Res.**, v.40, p.222, 1981.

- SCHATZBERG, P. 1971. U.S. Coast Guard Rep. Nº. 724110.1/2/1. U.S. Coast Guard Headquarters, Washington, DC.
- SCHATZBERG, P., JACKSON, D.F. 1972. U.S. Coast Guard Rep. Nº. 724209.9. U.S. Coast Guard Headquarters, Washington, DC.
- SCHEER, AGNES DE PAULA. **Desenvolvimento de um sistema para simulação e otimização do processo de adsorção para avaliação da separação de misturas líquidas.** Tese de doutorado, UNICAMP, Campinas, 2002, 204p.
- SCHNEIDER, IVO A. H.; RUBIO, J. Plantas Aquáticas: Adsorventes Naturais para a Melhoria da Qualidade das Águas. **XIX Prêmio Jovem Cientista – 2003 – Água: Fonte de Vida.** UFRGS.
- SCHRADER, E. L. Remediation of floating, open water oil spills: Comparative efficacy of commercially available polypropylene sorbent booms. **Environment Geology Water Science.** v.17, n.2, p.156-166.
- SCHUMACHER. <http://www.schumacherinsumos.com.br/perlita.html> disponível em 4/02/05 acessado às 17: 47h
- SEM, K. K. & REDDY, S. S. Carbohydrate Analysis of Some Natural Fibers. **Research an Industry.** v. 39, p.258-260, 1994.
- SETTI, L., MAZZIERI, S. & PIFFERI, P.G. Enhanced degradation of heavy oil in an aqueous system by a Pseudomonas sp. in the presence of natural and synthetic sorbents. **Bioresource Technology,** v. 67,n. 2,p. 191-199, 1999.
- SHUKLA, A.; ZHANG, Y. H. ; DUBEY, P.; MARGRAVE, J.L.; SHUKLA, S. S. The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water. **Journal of Hazardous Materials.** V.95, p. 137–152, 2002.
- SINGH, D.K., TIWARI, D.P. & SAKSENA, D.N.. A. Influence of Fiber Surface Treatment on the Properties of Sisal -Polyester Composites **Indian Journal of Environmental Health** v..35, p.169. 1993
- SJÖTRÖM, E. **Wood Chemistry. Fundamentals and Applications** , Academic Press, 2nd. Edition. San Diego, 1993. p. 204-222.
- SOUTO, K. M.; SILVA; A. A.; SILVA, A. A.; CARVALHO, L. H.; LIRA H. Estudo Granulométrico de Pós de PEUAPM Destinadas à Fabricação de Membranas Visando Aplicação na Indústria Petrolífera. **Anais do XVI CBECIMAT**, 28 de novembro a 2 de dezembro /2004. Porto Alegre – RS.

SRINIVASA, A. V. and WILHELM, W. E. A procedure for optimizing tactical response in oil spill clean up operations. **European Journal of Operational Research** v. 102, p. 554 – 574, 1997.

SWAMY, B.K.K; SIDDARAMAIAH, K. Sorption and diffusion of chlorinated aliphatic hydrocarbon penetrants into diol chain extended polyurethane membranes. **Journal of Hazardous Materials**, v.99, p.177-190, 2003.

SYDENSTRIKER, T. H. D.; MOCHNACZ, S.; AMICO, S. C. Pull -out and the evaluations in sisal -reinforced polyester biocomposites. **Polymer Testing** . Elsevier, v. 22, p. 375-380, 2003.

TANOBE, VALCIN EIDE Oliveira de Andrade. **Caracterização de fibras de esponjas de *Luffa cylindrica* para utilização em compósitos com matriz termofixa de poliéster insaturado (PI) ortoftálico** . Dissertação de mestrado, UFPR, Curitiba, 2003, 139p.

TANOBE, V. O. A.; AMICO, S. C.; SYDENSTRICKER, T. H. D., Caracterização de Compósitos de Matriz Poliéster Reforçados por Fibras de *Luffa Cylindrica*. **Anais do II COBEF**, 2003.

TANOBE, V.O.A., SYDENSTRICKER, T.H.D., MUNARO, M. & AMICO, S.C.. A comprehensive characterization of chemical ly treated Brazilian sponge - gourds. **Polymer Testing. In Press**,2005.

TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRY **Water Soluble Content in Wood T1 m -59**. Test Methods 1994-1995. TAPPI Press. Atlanta USA, 1994

_____ **Total Extractive Content in Wood T2 64 om -88** Test Methods 1966. TAPPI Press. Atlanta USA, 1966

_____ **Lignin in Wood T222 om -88** Test Methods 1966. TAPPI Press. Atlanta USA, 1966

_____ **Holocellulose in Wood T257 om -85** Test Methods 1966. TAPPI Press. Atlanta USA, 1988

_____ **α -cellulose in Wood T257 om -85** Test Methods 1966. TAPPI Press. Atlanta USA, 1988

_____ **Ash in Wood T15 om -58** Test Methods 1966. TAPPI Press. Atlanta USA, 1966

- TERRABRASIL http://www.terrabrasil.org.br/ecosistema/ecosist_paineira.htm
disponível em 03/02/2005 acessado às 17:09h.
- TIMMEL, T. E. Wood hemicelluloses: Part I Adv. **Carbohydrate. Chem.** v.19: n.247-302, 1964.
- TOYODA, M.; INAGAKI, M. Sorption and recovery of heavy oils by using exfoliated graphite. **Spill Science & Technology Bulletin.** v.8, n.5-6, p.467-474, 2003.
- TOYODA, M.; MORIYA, K.; AIZAWA, J.; KONNO, H.; INAGAKI, M. Sorption and recovery of heavy oils by using exfoliated graphite Part I: Maximum sorption capacity. **Desalination**, v.128, n.3, p 205-211, 2000.
- U.S.A., Blaise McArdle. **Use of protein-polysaccharide complex in removal of contaminants.** Int. B01D015-00. U.S. n. 134:212256. 5 Sep
- VIRARAGHAVAN, T.; MATHAVAN, G. N. Water Pollut. Res. J. Can. **Waste Treatment and Disposal**, Regina, Canada, v. 25, n. 1, p. 73-90, 1990. 1 CD-ROM
- VIRARAGHAVAN, T.; SLOUGH, Kevin. Waste Treatment and Disposal . **Chemosphere**, Regina, Canada, v. 39, n. 9, p. 1487-1496, 1999. 1 CD-ROM 1995, 7 Jan 1997, 18 Mar 1997. 1 CD-ROM
- YOUNG, R. A. **Utilization of Natural Fibers: Characterization, Modification and Applications.** In LEÃO, A. L.; CARVALHO, F. X. and FROLINI, E. Eds. Lognocellulosic-Plastic Composites, São Paulo, USP & UNESP, p.1-21, 1997.
- WEI, Q.F., MATHER, R.R., FOTHERINGHAM, A.F. & YANG, R.D. Evaluation of nonwoven polypropylene oil sorbents in marine oil-spill recovery. **Marine Pollution Bulletin**, v. 46, n.6, p.780-783, 2003.
- WILSON, J. R. **Organization of forage plants tissues** . Cap. 1, p. 1 -32 (1993).
- WITKA, J.; HUPKA, E.; J.; PIENIAZEK, P. Investigation of oleophilic nature of straw sorbent conditioned in water. **Spill Science & Technology Bulletin** , v.8, n.5-6, p.561-564, 2003.