



Escola Politécnica da UFBA

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA
MESTRADO ACADÊMICO EM ENGENHARIA QUÍMICA

THAÍSE DA SILVA BORGES

Utilização da fibra de bananeira como adsorvente em derramamento de petróleo

SALVADOR

2015

THAÍSE DA SILVA BORGES

Utilização da fibra de bananeira como adsorvente em derramamento de petróleo

Dissertação apresentada,
como requisito parcial para a
obtenção do título de Mestre
em Engenharia Química, ao
Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Química, da
Universidade Federal da Bahia.

Orientadora: Prof. Silvana Mattedi, D.Sc.

Co-orientadora: Prof. Ana Cristina Morais da Silva, D. Sc.

Salvador

2015

AGRADECIMENTOS

À Deus, que esteve ao meu lado durante toda esta caminhada, me levantando após cada tropeço e me dando forças para continuar. Em vários momentos pude sentir que Ele cuidou de cada detalhe para que este sonho se tornasse realidade.

Ao meu pai, Sinval Floriano Borges, e à minha mãe, Maria das Graças Vieira da Silva Borges, por todo amor, apoio, incentivo e companheirismo.

À minha cachorrinha, Xuxu, por sua doce presença em minha vida.

À toda minha família, em especial minha avó, Maria das Graças Vieira da Silva, pelas orações e por suas palavras de incentivo e às minhas tias, Ormínia Santana, Regina Pereira e Verônica Closs, pela torcida, pelo carinho e por serem exemplo de mulheres batalhadoras.

À minha orientadora, professora Dra. Silvana Mattedi, pelos ensinamentos, oportunidades e confiança.

À minha co-orientadora, professora Dra. Ana Cristina Morais da Silva, pela parceria, conselhos, atenção, disponibilidade e apoio.

Aos professores Drs. Luiz Mário Nelson de Góis, Luiz Carlos Lobato dos Santos, Samuel Luporini, Carlos Augusto de Moraes Pires, Nadia Mamede José e Roger Frèty pelos ensinamentos.

À Fapesb pelo suporte financeiro.

À Petrobras unidade operacional Sergipe e ao Projeto Campo-Escola pelo fornecimento do petróleo.

Ao Lamume - Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica de Varredura do Instituto de Física, ao Gecim - Grupo de Energia e Ciência dos Materiais do Instituto de Química, ao Lana - Laboratório de Nutrição Animal, todos da Universidade Federal da Bahia, pela disponibilização de recursos experimentais e análises realizadas.

À aluna de iniciação científica Tássia do Amaral, pelo companheirismo e dedicação.

Aos meus colegas de trabalho Fabio Costa, Alane Santos, João Paulo Santos, Gala Rosales Muñoz, Isabela Sales, Karina Amorin, Fernanda Ganem, Gabriel Gomes, Jharlon Costa, Samanta Barreto Pinheiro, Maria Leide da Silva Regis, Simone Matos, José Fernando de Jesus, Amanda Gomes, Alexandre Zimmermann, Flora Alves, Italla Medeiros, Diego

Ângelo, Gabriela Deiró, Jessyca Beatriz, Josy Suyane Souza, Diego Rodrigo Queiroz, Wilton Santos, Anderson Carvalho Passos, Danilo Hansen, Júlio Machado e Sirlene Barbosa Lima, pelo apoio, companheirismo e por tornarem mais leve essa jornada.

A todos meus amigos e amigas, em especial à Jefferson Filgueiras, pelos incentivos, conselhos e cumplicidade.

A todos que de maneira direta ou indireta colaboraram para o desenvolvimento deste trabalho.

Não basta bater na porta certa.
É preciso bater até abrir.

Autor desconhecido

RESUMO

BORGES, T. S. **Utilização da fibra de bananeira como adsorvente em derramamento de petróleo**. 2015. 104 f. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2015.

O petróleo é a maior fonte de geração de energia da atualidade, mas durante sua exploração, produção, transporte e armazenamento podem ocorrer derramamentos, que causam sérios danos ao meio ambiente e à economia local. Após a ocorrência de um derramamento de óleo no meio aquático, os impactos podem ser reduzidos por meio da implantação de métodos de remediação. Dentre os métodos disponíveis, os processos de separação são muito utilizados, dentre eles, a adsorção. Atualmente, os materiais sintéticos são os materiais sorventes mais utilizados para contenção e remoção de petróleo em derramamentos. Nesse contexto, as fibras naturais se apresentam como uma opção de material sorvente com as vantagens de serem materiais naturais, obtidos de fontes renováveis, biodegradáveis e de menor custo, em relação aos materiais sintéticos. O objetivo deste trabalho é o estudo da utilização da fibra obtida do pseudocaule da bananeira prata (*Musa paradisiaca*) como material adsorvente em derramamento de petróleo. A fibra obtida do pseudocaule da bananeira foi caracterizada por seu Teor de Hemicelulose, Celulose e Lignina, Análise Termogravimétrica, Microscopia Óptica e Microscopia Eletrônica de Varredura. Foram determinadas as características físicas dos dois petróleos utilizados: viscosidade, massa específica, temperatura inicial de aparecimento dos cristais (TIAC), ponto de fluidez, °API. Realizou-se um planejamento estatístico para a identificação das variáveis significativas no processo investigado. As variáveis avaliadas foram: volume de petróleo, temperatura e agitação do sistema. Dentre elas, a única que apresentou influência significativa no processo de sorção foi o volume de petróleo. Foram obtidas curvas de cinética e equilíbrio de adsorção. Para a construção das curvas de cinética de adsorção a fibra de bananeira foi utilizada como adsorvente de dois petróleos com viscosidades diferentes, a 40°C, em sistema agitado e intervalos de tempo pré-definidos até ser atingido o tempo de equilíbrio. As curvas revelaram o tempo necessário para a fibra atingir sua saturação com cada um dos petróleos e revelou que a fibra apresentou maior capacidade de sorção para o óleo menos viscoso, embora sua cinética tenha sido mais lenta. A curva do equilíbrio de adsorção foi obtida utilizando-se volumes crescentes do petróleo menos viscoso, a 40°C, em sistema agitado e tempo de contato entre a fibra e o sistema água/petróleo por 1 hora. Os resultados indicaram capacidade de adsorção de $3,7 \text{ g}_{\text{adsorvato}}/\text{g}_{\text{adsorvente}}$. Os dados de equilíbrio de adsorção foram correlacionados utilizando os modelos das isothermas de Freundlich, Langmuir e Temkin.

Palavras-chave: petróleo, derramamentos, adsorção, fibra de bananeira.

ABSTRACT

BORGES, T. S. **Use of banana fiber as adsorbent in oil spill**. 2015. 104 f. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2015.

Oil is the main source of today's power generation, but during its operation, production, transport and storage spills may occur, causing serious damage to the environment and the local economy. After the occurrence of an oil spill in the aquatic environment, the impacts can be reduced through the implementation of remediation methods. Among the methods available, separation processes are widely used, specially sorption. Currently, polymers are the sorbent materials more used for containment and removal of oil spills. In this context, the natural fibers are presented as an option sorbent material with the advantages of being natural material derived from renewable, biodegradable and of low cost, compared to synthetic materials. The objective of this work is the study of the use of the fiber obtained of the pseudostem of banana silver (*Musa paradisiaca*) as a sorbent material into oil spill. The obtained fiber of banana pseudostem was characterized by Content of Hemicellulose, Cellulose and Lignin, Thermal Analysis, Optical Microscopy and Scanning Electron Microscopy. We determined the physical characteristics of the two kinds of oils: viscosity, density, wax appearance temperature (WAT), pour point, °API. We conducted a statistical design to identify the significant variables in the investigated process. The variables analyzed were: volume of oil, temperature and agitation of the system. Among them, the one that had a significant influence on sorption process was the oil volume. Sorption kinetics and equilibrium curves were obtained. For the construction of the sorption kinetics curves banana fiber was used as sorbent of two oils with different viscosities, at 40°C, and the system stirred at predefined time intervals until equilibration time. The curves reveal the time required to reach the fiber saturation with each of the oils and proved that the fiber had higher sorption capacity for less viscous oil, although its kinetics was slower. The curve of sorption equilibrium was achieved using increasing amounts of less viscous oil, 40°C, stirred system and time of contact between the fiber and the system water / oil for 1 hour. The results indicated sorption capacity of 3.7 $g_{adsorbate}/g_{adsorbent}$. The equilibrium sorption data were correlated using the model of Freundlich, Langmuir and Temkin isotherms.

Keywords: oil, spills, sorption, banana fiber.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Oferta mundial de energia por fonte em 2011	22
Figura 2 – Produção mundial de petróleo bruto	22
Figura 3 – Cenários para a produção de óleo e líquido de gás natural (LGN) no Brasil	23
Figura 4 – a) Caranguejo recoberto com óleo. b) Ave recoberta com óleo	27
Figura 5 – Mancha de óleo nas primeiras horas após o vazamento	29
Figura 6 – Classificação das isotermas de equilíbrio de adsorção gás-sólido pela IUPAC	36
Figura 7 – Estrutura de uma fibra vegetal	43
Figura 8 – Estrutura química da macromolécula de celulose com destaque, entre chaves, da unidade de celobiose	44
Figura 9 – Estrutura dos monossacarídeos componentes das hemiceluloses	45
Figura 10 – Estrutura química da lignina	46
Figura 11 – Bananeira adulta	50
Figura 12 – Fibra. a) desfiada, lavada e seca b) cortada	58
Figura 13 – Curva de termogravimetria da fibra de bananeira	72
Figura 14 – Microscopia óptica da superfície da fibra com aumento de 100 vezes	73
Figura 15 – Microscopia eletrônica de varredura da seção transversal da fibra com aumento de 800 vezes e marcação da abertura dos poros no eixo maior	74
Figura 16 – Microscopia eletrônica de varredura da seção transversal da fibra com aumento de 800 vezes e marcação da abertura dos poros no eixo menor	75
Figura 17 – Superfície de resposta – volume de petróleo x temperatura	80
Figura 18 – Superfície de resposta – volume de petróleo x agitação	81
Figura 19 – Superfície de resposta – temperatura x agitação	82
Figura 20 – Curvas de cinética de adsorção da fibra de bananeira para petróleo 1 e petróleo 2 à 40°C e 180 rpm	83

Figura 21 – Curva de equilíbrio de adsorção da fibra de bananeira para o petróleo 2 à 40°C e 180 rpm	84
Figura 22 – Curva de equilíbrio de adsorção ajustada pelo modelo de Freundlich não linear	86
Figura 23 – Curva de equilíbrio de adsorção ajustada pelo modelo de Freundlich linear	86
Figura 24 – Curva de equilíbrio de adsorção ajustada pelo modelo de Langmuir não linear	87
Figura 25 – Curva de equilíbrio de adsorção ajustada pelo modelo de Langmuir linear	88
Figura 26 – Curva de equilíbrio de adsorção ajustada pelo modelo de Temkin não linear	89
Figura 27 – Curva de equilíbrio de adsorção ajustada pelo modelo de Temkin linear	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Volume total de vazamentos de petróleo e derivados	25
Tabela 2 – Maiores acidentes do mundo por volume de óleo derramado	26
Tabela 3 – Principais processos de intemperismo do óleo no mar	31
Tabela 4 – Diferenças entre fisissorção e quimissorção	35
Tabela 5 – Fibras naturais estudadas como sorventes nos últimos 10 anos ..	48
Tabela 6 – Variáveis independentes	66
Tabela 7 – Teor de hemicelulose, celulose e lignina da fibra obtida da bananeira, em porcentagem de peso (%)	70
Tabela 8 – Propriedades físicas dos petróleos	75
Tabela 9 – Planejamento estatístico experimental 2^3 com 3 repetições no ponto central	77
Tabela 10 – Efeitos estimados	78
Tabela 11 – Análise da Variância ANOVA	79
Tabela 12 – Coeficiente de correlação e parâmetros das isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin	90

LISTA DE SIGLAS

ANOVA – Análise de Variância (*analysis of variance*)

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

APETRO – Associação Portuguesa de Empresas Petrolíferas

^oAPI – escala hidrométrica idealizada pelo *American Petroleum Institute*

bpd – barris por dia

Cetesb – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo

CTAB – brometo cetil trimetil amônio

EDTA – ácido etilenodiaminotetracético

EPE – Empresa de Pesquisa Energética

EPI – equipamento de proteção individual

FDA – fração em detergente ácido

FDN – fração em detergente neutro

H₂SO₄ – ácido sulfúrico

IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis

ITOPF – *The International Tanker Owners Pollution Federation Limited*

IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry*

LGN – Líquido de Gás Natural

MARPOL – Convenção Internacional para a Prevenção da Poluição Navios (*marine pollution*)

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

OPRC/90 – Convenção Internacional sobre Preparo, Resposta e Cooperação em Casos de Poluição por Óleo, promulgada em 1990.

PC – ponto central

PEI – Plano de Emergência Individual

PNC – Plano Nacional de Contingência para Incidentes de Poluição por Óleo em Águas sob Jurisdição Nacional

Promef – Programa de Modernização e Expansão da Frota

SAO – Sensibilidade Ambiental a Derramamentos de Óleo

SEBRAE/ESPM – Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas / Núcleo de Estudos do Varejo

Sisnóleo – Sistema de Informações sobre Incidentes de Poluição por Óleo em Águas sob Jurisdição Nacional

TBD – *thousand barrels per day* (mil barris por dia)

TG – Termogravimetria ou Análise Termogravimétrica

TIAC – Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais

TNT – tecido não tecido

Transpetro – Petrobras Transporte S.A.

LISTA DE SÍMBOLOS

B_T – parâmetro da isoterma de Temkin, calor de sorção

$^{\circ}\text{C}$ – graus Celsius

C_e – concentração no equilíbrio

cp – centipoise

g – grama

K – número de fatores

K_F – parâmetro da isoterma de Freundlich

K_L – parâmetro da isoterma de Langmuir

K_T – parâmetro da isoterma de Temkin

m^3 – metro cúbico

mL – mililitro

μm – micrômetro

n – parâmetro da isoterma de Freundlich

θ – fração de cobertura na superfície do adsorvente

P – pressão total

P_o – pressão parcial

q_e – quantidade adsorvida

q_s – parâmetro da isoterma de Langmuir, capacidade de adsorção máxima

R – constante dos gases

R^2 – coeficiente de determinação do modelo

rpm – rotações por minuto

S_o – massa inicial da fibra seca

S_t – massa total

t – tempo

T – temperatura

SUMÁRIO

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
LISTA DE FIGURAS	iii
LISTA DE TABELAS	v
LISTA DE SIGLAS	vi
LISTA DE SÍMBOLOS	viii
1. INTRODUÇÃO	17
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1 PETRÓLEO	19
2.2 PRODUÇÃO DE PETRÓLEO NO MUNDO E NO BRASIL	21
2.3 DERRAMAMENTOS DE PETRÓLEO	23
2.4 MÉTODOS DE REMEDIAÇÃO	32
2.5 ADSORÇÃO	34
2.6 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	36
2.6.1 Freundlich	38
2.6.2 Langmuir	39
2.6.3 Temkin	39
2.7 SORVENTES PARA O SETOR DE PETRÓLEO	40
2.8 FIBRAS NATURAIS	41
2.8.1 Fibras lignocelulósicas	42
2.8.1.1 <i>Celulose</i>	44
2.8.1.2 <i>Hemicelulose</i>	44
2.8.1.3 <i>Lignina</i>	45
2.8.2 Aplicações das fibras naturais	46
2.9 BANANEIRA	49

2.10	LEGISLAÇÃO AMBIENTAL PARA DERRAMAMENTO DE ÓLEO NO BRASIL	52
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	57
3.1	PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DA FIBRA	57
3.1.1	Teor de Hemicelulose, Celulose e Lignina	58
3.1.2	Termogravimetria	60
3.1.3	Microscopia Óptica	60
3.1.4	Microscopia Eletrônica de Varredura	61
3.2	CARACTERIZAÇÃO DOS PETRÓLEOS	62
3.2.1	Massa Específica	62
3.2.2	Viscosidade	62
3.2.3	Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais	63
3.2.4	Ponto de Fluidez	63
3.2.5	Grau API	64
3.3	PLANEJAMENTO ESTATÍSTICO DOS EXPERIMENTOS	64
3.4	CINÉTICA DE ADSORÇÃO	66
3.5	EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO	67
3.6	MODELAGEM MATEMÁTICA	66
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	69
4.1	CARACTERIZAÇÃO DA FIBRA	69
4.1.1	Teor de Hemicelulose, Celulose e Lignina	69
4.1.2	Termogravimetria	71
4.1.3	Microscopia Óptica	73
4.1.4	Microscopia Eletrônica de Varredura	73
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS PETRÓLEOS	75
4.3	PLANEJAMENTO ESTATÍSTICO DOS EXPERIMENTOS	76
4.4	CINÉTICA DE ADSORÇÃO	82

4.5 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO	84
4.6 MODELAGEM MATEMÁTICA	85
4.6.1 Freundlich	85
4.6.2 Langmuir	87
4.6.3 Temkin	88
5. CONCLUSÕES	91
6. REFERÊNCIAS	93

1. INTRODUÇÃO

O petróleo é a principal fonte de energia da atualidade, sendo também utilizado como matéria prima para produção de diversos produtos como plásticos, solventes, fármacos e outros tantos compostos indispensáveis nos dias de hoje. A maior parte da produção de petróleo no Brasil é extraída do mar, o que aumenta o risco de ocorrer derramamentos no meio aquático capazes de causar graves consequências ao meio ambiente, à comunidade e à economia local.

Após a ocorrência do derramamento podem ser utilizados processos mecânicos, físicos, químicos e biológicos para promover a contenção, remoção, recuperação e a degradação do petróleo. Dentre eles, destaca-se a sorção. A sorção ocorre através da utilização de materiais sorventes capazes de agregar o óleo, facilitando sua posterior retirada do ambiente. Atualmente, os sorventes mais utilizados são as barreiras de polipropileno e espumas de poliuretano, que são materiais sintéticos (ANNUNCIADO, 2005). Nesse contexto, as fibras naturais têm se destacado como opção de material sorvente, com a vantagem de serem obtidas de fonte renovável (ANNUNCIADO; AMICO; SYDENSTRICKER, 2005).

Diante do exposto, o objetivo deste trabalho é estudar a utilização da fibra de bananeira como material adsorvente em derramamento de petróleo em meio aquático. Para atingir o objetivo realizou-se a caracterização da fibra adotada como adsorvente e dos dois petróleos utilizados nos experimentos, desenvolveu-se um planejamento estatístico para a identificação das variáveis significativas no processo de sorção investigado, construiu-se curvas de equilíbrio e de cinética de adsorção e modelou-se o equilíbrio de adsorção através das isothermas de Freundlich, Langmuir e Temkin.

Esta dissertação está organizada em mais 4 capítulos, além desta introdução apresentada no capítulo 1. O capítulo 2 consiste na revisão bibliográfica sobre o tema proposto, abordando a produção de petróleo dos últimos anos no cenário mundial e nacional, os principais acidentes envolvendo derramamento

de petróleo, as técnicas de remediação destacando, entre elas, o uso de agentes sorventes, abordando o conceito e classificação das isotermas de adsorção. Além disso, a constituição e o cultivo da bananeira e a legislação nacional aplicável em casos de poluição do ambiente por petróleo ou derivados.

O capítulo 3 descreve a metodologia utilizada nas diversas etapas deste estudo. Neste capítulo são apresentadas as etapas do preparo da fibra e as técnicas de caracterização realizadas, as técnicas utilizadas na caracterização do petróleo e o planejamento estatístico desenvolvido para a identificação das variáveis significativas para o processo investigado. Além disso, detalha o procedimento experimental realizado para a construção das curvas de cinética e de equilíbrio de adsorção e apresenta a correlação entre os dados experimentais da curva de equilíbrio e os modelos das isotermas de Freundlich, Langmuir e Temkin.

No Capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos e as discussões cabíveis.

O Capítulo 5 finaliza este trabalho apresentando as conclusões.

O Capítulo 6 apresenta as referências citadas no decorrer deste estudo.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta o referencial teórico e as motivações para a realização do presente trabalho. São abordados tópicos sobre o petróleo, e sua produção no mundo e no Brasil, dados sobre derramamentos de petróleo, os impactos decorrentes dos derramamentos de petróleo. É mencionada a importância da escolha dos métodos de remediação, destacando-se a sorção como técnica para remover o petróleo derramado, é apresentado o conceito e as classificações das isothermas de adsorção, os modelos matemáticos utilizados para gerar as isothermas de adsorção e os materiais sorventes utilizados para o setor de petróleo, com ênfase nas fibras naturais, salientando entre elas, a fibra de bananeira. Por fim, é apresentada a legislação nacional aplicável em casos de derramamento de petróleo em meio aquático.

2.1 PETRÓLEO

O registro da participação do petróleo na vida do homem remonta a tempos bíblicos. Na antiga Babilônia, os tijolos eram assentados com asfalto e o betume era largamente utilizado pelos fenícios na calefação de embarcações. Os egípcios o usaram na pavimentação de estradas, para embalsamar os mortos e na construção de pirâmides, enquanto gregos e romanos dele lançaram mão para fins bélicos. No Novo Mundo, o petróleo era conhecido pelos índios pré-colombianos, que o utilizavam para decorar e impermeabilizar seus potes de cerâmica. Os incas, os maias e outras civilizações antigas também estavam familiarizadas com o petróleo, dele se aproveitando para diversos fins (THOMAS, 2004).

No início, o petróleo era coletado em exsudações naturais, por não haver tecnologia nem equipamentos para sua extração. Mas no século XIX deu-se o início da exploração comercial do petróleo pelos Estados Unidos. Descobriu-se

que a destilação do petróleo resultava em produtos capazes de render lucros expressivos à atividade. Esses fatos marcaram o início da era do petróleo.

O nome petróleo, também conhecido como ouro negro, tem origem no latim (*petra* = rocha e *oleum* = óleo) e é denominado como o produto da decomposição de matéria orgânica, resultando numa mistura natural de hidrocarbonetos encontrada no estado sólido, líquido ou gasoso, dependendo das condições de calor e pressão a que esteja submetida (ROSA; CARVALHO; XAVIER, 2006).

Os principais grupos de componentes dos óleos são os hidrocarbonetos saturados, os hidrocarbonetos aromáticos, as resinas e os asfaltenos. Os hidrocarbonetos saturados formam o maior grupo, formados por alcanos normais (n-parafinas), isoalcanos (isoparafinas) e cicloalcanos (naftalenos). No petróleo são encontradas parafinas normais e ramificadas, que vão do metano até compostos com 45 átomos de carbono (THOMAS, 2004).

De acordo com Tissot e Welte (1984) a composição global do petróleo pode ser definida pelo teor de:

- hidrocarbonetos saturados, que compreende alcanos de cadeia normal e ramificada (parafínicos) e cicloalcanos (naftênicos);
- hidrocarbonetos aromáticos, que incluem moléculas aromáticas puras, cicloalcano-aromáticos (naftenoaromáticos) e, usualmente, compostos cíclicos de enxofre;
- resinas e asfaltenos, que são componentes policíclicos, de alto peso molecular, compreendendo átomos de nitrogênio, enxofre e oxigênio. Os asfaltenos são insolúveis em alcanos leves e, assim, precipitam com n-hexano. As resinas são mais solúveis, mas também são muito polares e fortemente retidas por sílica gel quando é realizada uma cromatografia líquida, por exemplo, a não ser que um solvente polar seja usado como fase móvel.

A predominância de um ou mais tipos de hidrocarbonetos é utilizada para classificar o tipo de óleo. Em termos de classificação, os óleos são separados em base parafínica, base naftênica, base aromática e extra-pesado. Os óleos

parafínicos são óleos leves, de alto ponto de fluidez, °API maior que 31,1, apresentam teor de resinas e asfaltenos menor que 10% e incluem a maior parte dos óleos produzidos no Nordeste brasileiro. Os óleos naftênicos apresentam °API entre 22,1 e 31,1 e hidrocarbonetos aromáticos entre 25 e 30%. Os óleos de base aromática são óleos pesados, contêm acima de 50% de hidrocarbonetos aromáticos, apresentam °API menor que 22,3 e com teor de resinas e asfaltenos entre 10 a 30%, maior densidade e viscosidade em relação aos parafínicos e os naftênicos. Os óleos extra-pesados possuem °API menor que 10, apresentam alta taxa de biodegradação e alto teor de resinas e asfaltenos (THOMAS, 2004).

Além da mistura de hidrocarbonetos, o petróleo possui algumas impurezas, sendo as mais comuns o enxofre, o dióxido de carbono, o nitrogênio, o oxigênio e alguns metais como níquel e vanádio, entre outros.

A variedade de composições das misturas de hidrocarbonetos, aliada à variação de tipos e teores de impureza, faz com que praticamente todas as misturas tenham características diferentes. Cor, viscosidade, massa específica etc., podem diferir bastante de uma jazida para outra (ROSA; CARVALHO; XAVIER, 2006).

2.2 PRODUÇÃO DE PETRÓLEO NO MUNDO E NO BRASIL

O petróleo é a principal fonte primária de energia da atualidade e é, também, insumo básico para a produção de diversos produtos. A Figura 1 apresenta dados do Balanço Energético Nacional 2014, publicados pela Empresa de Pesquisa Energética referentes à oferta mundial de energia por fonte.

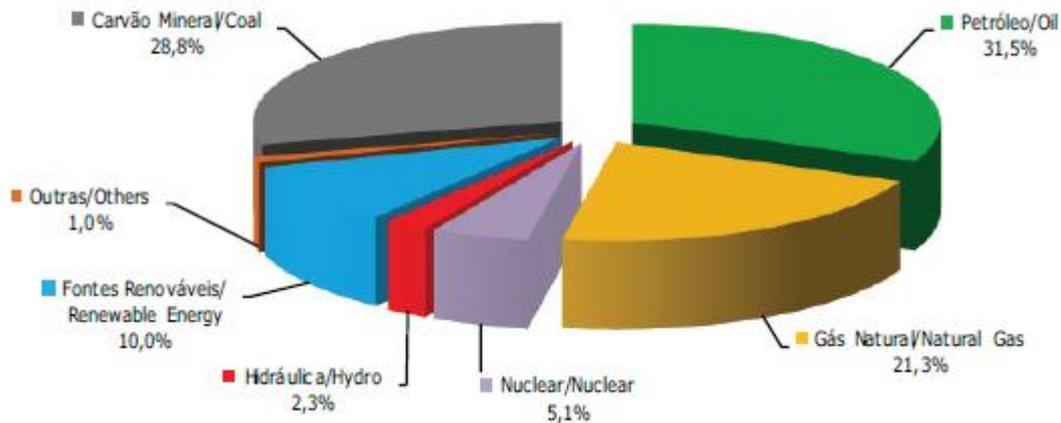


Figura 1 – Oferta mundial de energia por fonte em 2011.
Fonte: EPE, 2014.

Dados disponíveis no site da Associação Portuguesa de Empresas Petrolíferas, APETRO, mostram que, em 2013, a produção mundial de petróleo bruto foi de 86.808.000 barris por dia (bpd), tendo um aumento de 0,6% na produção mundial em relação aos 86.251.000 barris por dia produzidos em 2012, como pode ser observado na Figura 2 (APETRO, 2014).

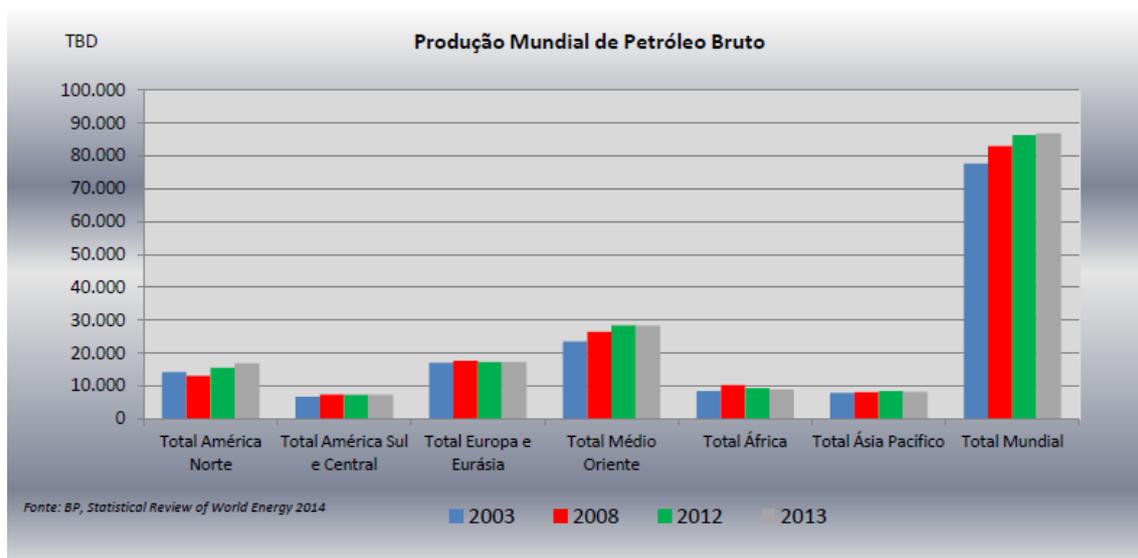


Figura 2 - Produção mundial de petróleo bruto.
Fonte: BP, 2014 apud APETRO, 2014.

Acompanhando o crescimento da produção de petróleo no mundo, a Petrobras, empresa líder no setor petrolífero no Brasil, tem alcançado sucessivos recordes de produção. Segundo o Plano Estratégico Petrobras 2030, entre 2020 e 2030, a produção de petróleo do Brasil variará de 4,7 a 6,6 milhões de barris de

petróleo por dia (Figura 3), colocando o país como um dos maiores produtores de petróleo do mundo.

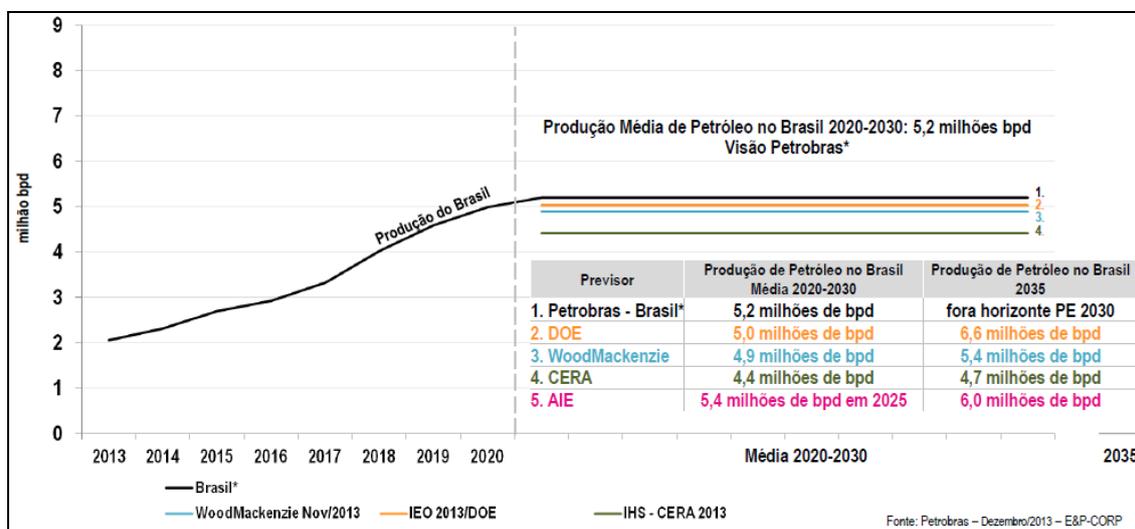


Figura 3 - Cenários para a produção de óleo e líquido de gás natural (LGN) no Brasil.

Fonte: PETROBRAS, 2013.a.

Com o aumento da produção de petróleo, devido ao aumento da demanda mundial do produto e seus derivados, haverá crescimento das atividades de exploração, produção, transporte e armazenamento de petróleo, aumentando também os riscos de acidentes inerentes a essas atividades como, por exemplo, a ocorrência de derramamentos de petróleo.

Nesse contexto de crescimento na produção de petróleo e desenvolvimento econômico é importante destacar que a preservação ambiental tem de ser entendida como parte integrante do processo de desenvolvimento.

2.3 DERRAMAMENTOS DE PETRÓLEO

O Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2013, divulgado pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), revela que 91,2% da produção nacional de petróleo no ano de 2012 foi extraída do mar. O transporte marítimo de petróleo e derivados

pode ser efetuado através de navegação, utilizando-se para tal, navios tanque conhecidos como petroleiros, ou através de dutos submarinos instalados no leito marinho.

O Relatório de Sustentabilidade Petrobras 2013 informa que a subsidiária Petrobras Transporte S.A. (Transpetro) possui uma frota de 57 navios e transportou 59,4 milhões de toneladas de petróleo e derivados no ano de 2013. E ainda revela que o Programa de Modernização e Expansão da Frota (Promef) engloba a encomenda de 49 navios e 20 comboios hidroviários, com investimento de 11,2 bilhões de reais no período de 2007 a 2020, o que permite acrescentar 4 milhões de toneladas de porte bruto à capacidade da frota, além de incorporar novas tecnologias. Outra parte do transporte de petróleo e derivados ocorre através dos 7517 km de oleodutos e terminais, através dos quais no ano de 2013 foram movimentados 807,7 milhões de m³ de líquidos, 4,3% a mais que em 2012.

Contando que quase todo o óleo a ser processado, seja ele importado ou produzido em campos nacionais, é deslocado até as refinarias por navios, e que grande parte dos produtos refinados voltam aos navios para serem distribuídos pelos portos nacionais e internacionais, os petroleiros exercem um importante elo na cadeia produtiva e comercial da indústria do petróleo. Mundialmente este transporte lança no ambiente cerca de 100.000 toneladas de hidrocarbonetos por ano (SILVA, 2004).

É importante destacar que os portes dos derramamentos podem variar, desde os maiores, proporcionados por acidentes com petroleiros, até os relativamente pequenos, porém frequentes, ligados a descargas operacionais.

Conforme divulgado no Relatório de Sustentabilidade Petrobras 2013, no ano de 2012 a Petrobras criou o Plano Vazamento Zero, com o objetivo de reduzir o risco de derramamento de óleo em suas operações através do aperfeiçoamento da gestão, melhoria dos processos e garantia da integridade de equipamentos e instalações. Neste mesmo ano houve uma reformulação do modelo de comunicação, tratamento e registro de vazamentos visando melhorar o monitoramento dos incidentes, seus impactos e providências para

mitigação. A Tabela 1 apresenta os valores publicados pela Petrobras referentes aos vazamentos nos anos de 2006 a 2013. Os valores referentes aos anos de 2006 a 2010 foram obtidos no Relatório de Sustentabilidade Petrobras (2010) e os valores referentes aos anos de 2011 a 2013 no Relatório de Sustentabilidade Petrobras (2013). São considerados apenas os vazamentos maiores que 0,159 m³ que atingiram o ambiente.

Tabela 1 – Volume total de vazamentos de petróleo e derivados.

Ano	Vazamento de óleo e derivados (m³)
2006	293 ⁽¹⁾
2007	386 ⁽¹⁾
2008	436 ⁽¹⁾
2009	254 ⁽¹⁾
2010	668 ⁽¹⁾
2011	234 ⁽²⁾
2012	387 ⁽²⁾
2013	187 ⁽²⁾

Fonte: ⁽¹⁾PETROBRAS, 2010 e ⁽²⁾PETROBRAS, 2013.b.

Além do crescimento na produção de petróleo nos últimos anos no Brasil, percebemos também um aumento na adoção de medidas voltadas para a prevenção de acidentes envolvendo derramamento de óleo em meio aquático (a obrigatoriedade do casco duplo é um exemplo das mudanças que vem sendo implementadas), o que resulta em uma tendência de redução na quantidade de óleo derramado. De uma maneira geral, o aperfeiçoamento e a modernização dos processos e equipamentos ocorrem em função da legislação que pune a indústria petrolífera coibindo o poluidor em função dos altos valores estabelecidos.

No âmbito mundial, alguns derramamentos foram muito divulgados na mídia e chegaram ao conhecimento da população, outros derramamentos não foram divulgados na mídia e, por isso, não chegaram ao conhecimento da maior parte da população. Na Tabela 2 encontram-se listados os 20 maiores vazamentos de óleo entre 1967 e 2012. O navio Exxon Valdez está incluído na lista por ser

bastante conhecido, embora ele não tenha sido um dos 20 maiores desastres nos últimos 35 anos (FERRÃO, 2005).

Tabela 2 – Maiores acidentes do mundo por volume de óleo derramado.

Posição	Nome do navio	Ano	Local	Vazamento de óleo (toneladas)
1	Atlantic Empress	1979	Tobago – Índias	287,000
2	ABT Summer	1991	700 milhas náuticas da Angola	260,000
3	Castillo de Bellver	1983	Sul da África	252,000
4	Amoco Cadiz	1978	França	223,000
5	Haven	1991	Genova - Itália	144,000
6	Odyssey	1988	Canadá	132,000
7	Torrey Canyon	1967	Reino Unido	119,000
8	Sea Star	1972	Golfo de Oman	115,000
9	Irenes Serenade	1980	Navarino Bay - Grécia	100,000
10	Urquiola	1976	La Coruña - Espanha	100,000
11	Hawaiian Patriot	1977	Honolulu	95,000
12	Independenta	1979	Bósforo - Turquia	95,000
13	Jakob Maersk	1975	Porto - Portugal	88,000
14	Braer	1993	Ilhas Shetland – Reino Unido	85,000
15	Khark V	1989	Costa Atlântica - Morrocos	80,000
16	Aegean Sea	1992	La Coruña - Espanha	74,000
17	Sea Empress	1996	Milford Haven – Reino Unido	72,000
18	Nova	1985	Ilha Kharg – Golfo do Irã	70,000
19	Katina P	1992	Maputo - Moçambique	66,700
20	Prestige	2002	Galícia - Espanha	63,000
34	Exxon Valdez	1989	Alasca - EUA	37,000

Fonte: ITOPF, 2012.

Segundo Pereira (2002) apud Cerqueira (2010), dentre os principais impactos decorrentes do vazamento de óleo na zona costeira destacam-se os seguintes:

- alterações físicas e químicas de habitats;
- efeitos físicos de abafamento na flora e na fauna, como ilustrado na Figura 4, que mostra um caranguejo e uma ave atingidos por derramamento de óleo;
- efeitos tóxicos letais ou subletais na flora e na fauna;
- alterações de curto e de longo prazo nas comunidades biológicas, resultantes dos efeitos do óleo nos organismos chaves, como, por exemplo, o aumento de abundância nas algas entre marés, seguido da morte dos moluscos que normalmente delas se alimentam;
- perda de uso das áreas de recreação, tais como as areias das praias;
- perda de mercado para produtos de peixe e mariscos;
- perda de mercado para o turismo;
- interrupção temporária de processos industriais, por falta de água limpa.



Figura 4 – a) Caranguejo recoberto com óleo. b) Ave recoberta com óleo.

Fonte: a) LOPES; MILANELLI; POFFO, 2007.

b) CETESB, 2013.

Segundo a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB, 2013), duas formas principais de contaminação dos organismos marinhos ocorrem com o derramamento de óleo: a primeira, o efeito físico, é devido ao recobrimento e a segunda forma é o efeito químico, associado à toxicidade dos compostos presentes. Esses efeitos podem ocorrer simultaneamente. O que vai determinar qual efeito irá predominar é a

associação entre a densidade e toxicidade do óleo e a duração do contato. Em síntese, o efeito físico é predominante nos óleos de alta densidade e nos óleos de baixa densidade o efeito químico é mais representativo (ITOPF, 2011).

Nesse contexto, o derramamento de petróleo no mar pode ocasionar incalculáveis danos aos organismos marinhos, a todo meio ambiente de uma forma geral, o comprometimento da qualidade de vida e o desequilíbrio social da comunidade local.

Quando derramado no mar, o petróleo sofre alterações na sua composição original devido ao intemperismo, que consiste na combinação de processos físicos, químicos e biológicos, iniciados imediatamente após o derrame e processados a taxas variáveis. A eficiência do intemperismo depende das condições da água do mar, como pH, temperatura, correntes e salinidade; do clima, tais como umidade e incidência de radiação solar; da presença de bactérias e materiais particulados suspensos na água, além das propriedades físico-químicas do óleo derramado, tais como composição química, estado físico, densidade, viscosidade, solubilidade, temperatura e teor de oxigênio. A taxa do processo não é constante, sendo maior nas primeiras horas após o derrame (LOPES; MILANELLI; POFFO, 2007).

A compreensão do processo que pode ocorrer após o derramamento de óleo no mar é necessária para a decisão de qual será o método de remediação escolhido para cada caso de derramamento.

Conforme descrito por Annunciado, Sydenstricker e Amico (2005) quando o petróleo é derramado em um meio marinho, podem ocorrer espalhamento de óleo, evaporação, dissolução, fotólise, biodegradação e emulsificação água-óleo.

Nas primeiras 24 horas de um derrame, o espalhamento é um dos processos mais efetivos, o qual caracteriza-se pelo espalhamento horizontal na superfície da água, influenciado pela ação de ventos, marés, correntezas e ondas. Óleos mais densos espalham-se mais vagarosamente. A Figura 5 mostra uma mancha de óleo nas primeiras horas após o vazamento.



Figura 5 – Mancha de óleo nas primeiras horas após o vazamento.
Fonte: LOPES; MILANELLI; POFFO, 2007.

A evaporação depende da volatilidade do óleo derramado, associado às condições climáticas. Em dias quentes, com alta radiação solar e de baixa umidade relativa, espera-se maior taxa de evaporação.

Um dos mais importantes processos de intemperização durante os primeiros dias do derrame é a dispersão. Ela promove a quebra da mancha de óleo em pequenas gotículas suspensas na coluna d'água facilitando a biodegradação e a sedimentação. As ondas e a turbulência marinha ajudam a promover a dispersão do óleo.

A dissolução ocorre quando alguns componentes do óleo se dissolvem e passam para a coluna d'água. Os óleos leves tendem ser mais solúveis que os pesados. Comumente os óleos mais leves são também mais voláteis e são perdidos por evaporação mais rapidamente que por dissolução.

A biodegradação é a degradação do óleo por bactérias e fungos naturalmente presentes no mar. Este processo está diretamente ligado à disponibilidade de oxigênio, nutrientes e à temperatura da água. Em geral, inicia-se na primeira semana e pode durar até um ano ou mais.

A emulsificação ocorre devido à absorção de água pelas moléculas do óleo, formando a emulsão água-óleo. Quando essas emulsões são formadas por óleos pesados, tendem a ser mais estáveis do que as de óleos leves (LOPES, 2007).

No processo chamado oxidação, as moléculas de hidrocarbonetos reagem com o oxigênio do ambiente, formando compostos que tendem a ser mais solúveis e tóxicos. Estas reações ocorrem preferencialmente na superfície e são relativamente lentas em comparação aos demais processos de alteração físico-química, por estarem condicionadas à quantidade de oxigênio que pode penetrar na película de óleo e pela incidência de radiação solar. Quando a oxidação é promovida pela luz solar, é chamada fotólise.

Poucos óleos crus são suficientemente densos para afundar. Quando há a adesão de partículas de sedimento ou matéria orgânica ao óleo, ocorre a sedimentação. Este processo inicia-se logo após o derrame, atingindo seu pico algumas semanas depois. É um componente do intemperismo importante em áreas costeiras, onde há maior quantidade de organismos e partículas em suspensão na coluna d'água.

A Tabela 3 apresenta a síntese dos principais processos de intemperismo do óleo após derramamento no mar.

Segundo Millaneli (1994), a gravidade e a extensão dos danos ambientais resultantes da liberação de óleo no ambiente marinho dependem de vários fatores que agem simultaneamente, como: volume derramado; características físicas, químicas e toxicológicas do produto liberado; eficiência e rapidez dos procedimentos de contenção e recolhimento; distância entre a fonte do vazamento e as áreas atingidas; quantidade e extensão das áreas afetadas; hidrodinamismo da região; grau de sensibilidade dos ecossistemas atingidos; importância socioeconômica das áreas afetadas; e procedimentos adotados para a limpeza dos ambientes impactados.

Tabela 3 – Principais processos de intemperismo do óleo no mar.

Processo	Consequências principais	Escala de tempo	Fatores de influência
Espalhamento	Determinação da área da mancha.	Primeiros momentos do derrame (minutos a poucas horas).	Gravidade, inércia, viscosidade e tensão superficial.
Evaporação	Perda de massa da mancha e aumento da viscosidade e densidade.	Primeiras horas.	Área e espessura da mancha e coeficiente de transferência de massa.
Dissolução	Perda de massa. Importante sob o ponto de vista toxicológico.	Rapidamente após o derrame (até 15 minutos).	Presença de hidrocarbonetos solúveis.
Dispersão	Dispersão do óleo na superfície da coluna d'água.	Horas a dias.	Condições marítimas e meteorológicas.
Emulsificação	Aumento da viscosidade e volume da mancha, próximo ao valor da densidade da água.	Horas a dias.	Turbulência, temperatura e composição do óleo.
Sedimentação	Remoção do óleo da coluna d'água.	Horas a dias.	Aumento da densidade devido ao intemperismo do óleo.
Biodegradação	Destino final de grande parte do óleo dissolvido, disperso na coluna d'água e sedimentado.	Semanas a meses. Pode continuar por anos.	Composição da biota, concentração de nutrientes e oxigênio.
Oxidação	Aumento do conteúdo de frações persistentes. Influencia a emulsificação.	Detectável após uma semana ou mais.	Incidência de luz solar.

Fonte: CARDOSO, 2007.

Apesar da grande diversidade de características dos derramamentos de óleo no mar, os impactos podem ser reduzidos por meio da implantação adequada de métodos de remediação.

2.4 MÉTODOS DE REMEDIAÇÃO

Atualmente, uma grande quantidade de materiais tem sido empregada para remediação de derramamentos de óleo, como os dispersantes, sorventes, solidificantes, barreiras flutuantes de contenção (*booms*) e recuperação mecânica por escumadeira (*skimmers*) (ADEBAJO et al., 2003).

Segundo Lopes, Milanelli e Poffo (2007) é importante destacar que quase todos os métodos de limpeza disponíveis provocam algum tipo de impacto adicional específico ao meio ambiente. Em muitos casos, os danos causados pelo procedimento são tão ou mais graves que os gerados pelo próprio óleo, podendo causar a total supressão da comunidade biológica que existe no ambiente, dilatando significativamente o tempo de recuperação do ecossistema atingido. Para uma intervenção eficiente, é fundamental o conhecimento das características locais dos ambientes atingidos e dos impactos esperados tanto do vazamento como das ações de limpeza.

Lopes, Milanelli e Poffo (2007) relatam que do ponto de vista do órgão ambiental, um procedimento de limpeza eficiente é aquele que possibilita a remoção do contaminante, com mínimos impactos adicionais ao ecossistema atingido e favorece a recuperação do ambiente no menor tempo possível.

No caso de um derramamento, é importante a determinação das áreas mais sensíveis como prioritárias na limpeza do óleo. Assim, manguezais, marismas, planícies de marés, recifes de coral e costões rochosos abrigados são exemplos de ambientes que precisam receber cuidados especiais e, se necessário, intervenções prioritárias, por sua sensibilidade, afirmam Lopes, Milanelli e Poffo (2007).

A remoção do óleo por sorventes é uma das técnicas de remediação de derramamentos mais utilizadas. Os materiais sorventes podem estar disponíveis como particulados secos ou empacotados na forma de barreiras, travesseiros, mantas e almofadas. O uso de cada um desses formatos de agentes sorventes varia conforme as características do derramamento, por

exemplo: almofadas e travesseiros são aplicados em casos de derramamentos terrestres, enquanto os mesmos materiais em forma de mantas e barreiras são recomendados para mitigação em corpos hídricos (ANNUNCIADO, 2005).

Dentre os processos de remoção de petróleo dos corpos hídricos, o processo físico da sorção através da utilização de materiais sorventes ganha destaque por se tratar de um processo econômico e eficiente.

Segundo Teas et al. (2001), a adição de material sorvente em um derramamento de óleo facilita a mudança do óleo da fase líquida para a fase semi-sólida. Quando essa mudança é alcançada, é possível remover o óleo do ambiente através da remoção do sorvente. Enquanto hidrofobicidade e oleofilia são primariamente determinantes do sucesso dos sorventes, outros fatores incluem retenção ao longo do tempo, recuperação do óleo, quantidade de óleo sorvida por unidade de peso do sorvente e reusabilidade e biodegradabilidade do sorvente.

No mercado especializado existe grande oferta de produtos com propriedades sorventes para uso específico em vazamentos de hidrocarbonetos. Os materiais sorventes agregam o óleo, facilitando a sua posterior retirada do ambiente, sendo a sua maior eficiência em pequenas quantidades de óleo, por isso são indicados para uso em etapas posteriores ao recolhimento mecânico ou eventualmente integrado a elas (CERQUEIRA, 2010). Entre os possíveis impactos do uso inadequado de absorventes estão a contaminação de sedimentos, decorrente do afundamento de material impregnado e não recolhido.

Os sorventes comerciais mais utilizados atualmente são os materiais sintéticos, feitos de polipropileno e poliuretano. Eles possuem características favoráveis como: baixa densidade, baixa sorção de água, boa resistência física e química e boa sorção de óleo. Mas destaca-se como desvantagem desses materiais o fato de não serem biodegradáveis (DESCHAMPS et al., 2003).

Por isso, nos últimos anos uma nova classe de materiais sorventes tem atraído a atenção de pesquisadores do mundo todo: os sorventes naturais. Eles merecem destaque por serem biodegradáveis e provenientes de fontes

renováveis. Entretanto, a alta sorção de água tem sido apontada como uma desvantagem apresentada por alguns sorventes naturais.

Cabe destacar que após a remoção da maior quantidade possível do óleo (é muito difícil recolher todo o óleo derramado), é importante o monitoramento das áreas atingidas pelos derramamentos para acompanhamento da recuperação do ambiente local.

2.5 ADSORÇÃO

Para Annunziato, Sydenstricker e Amico (2005), nos materiais sorventes o processo de sorção ocorre devido a dois fenômenos que podem ser diferenciados pelo grau que a molécula de sorvato interage com o sorvente e a liberdade com que migra para o sorvente: a adsorção e a absorção. Na adsorção, o acúmulo do soluto é geralmente restrito a uma superfície ou interface entre a solução e o adsorvente. Já a absorção é um processo no qual o soluto, transferido de uma fase para outra, interpenetra na fase do sorvente no mínimo alguns nanômetros. Esses fenômenos podem ocorrer separadamente ou em conjunto.

A adsorção é uma operação de transferência de massa do tipo sólido fluido, na qual se explora a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em soluções líquidas ou gasosas, o que permite separá-las dos demais componentes dessas soluções (GOMIDE, 1988).

Há vários séculos a adsorção é utilizada como um processo de purificação. No princípio, seu emprego estava associado à purificação de água, açúcar, ar, etc. Hoje, está mais relacionada à separação de produtos de alto valor agregado (SILVA, 2000).

Os principais elementos da adsorção são o fluido, a superfície (normalmente um sólido poroso) e os compostos retidos pela superfície. No estudo deste

fenômeno estes elementos possuem uma designação especial. O fluido é chamado de adsorvato; o adsorvente é o sólido no qual ocorre o fenômeno e adsorvato é a fase constituída pelos compostos retidos pelo adsorvente (SILVA, 2000).

A adsorção pode ser classificada de acordo com o tipo de ligação, em: adsorção física (fisissorção) ou adsorção química (quimissorção). Na fisissorção, a ligação entre o adsorvente e o adsorvato é caracterizada por forças relativamente fracas do tipo van der Waals, normalmente ocorre a baixas temperaturas, de forma rápida e reversível. Por outro lado, na quimissorção a ligação é quase tão forte quanto uma ligação química, ocorre sob altas temperaturas e pode ser irreversível. Embora a quimissorção seja usada na compreensão da catálise heterogênea, a maioria das aplicações em processos de separação fundamenta-se na fisissorção (RUTHVEN, 1984).

Tabela 4 - Diferenças entre fisissorção e quimissorção.

Fisissorção	Quimissorção
Baixo calor de adsorção (duas ou três vezes menor que o calor latente de vaporização).	Alto calor de adsorção (duas ou três vezes maior que o calor latente de vaporização).
Não especificidade.	Altamente específica.
Pode ocorrer tanto em monocamada como também em multicamadas.	Ocorre somente em monocamadas.
Não há dissociação das espécies adsorvidas.	Pode envolver dissociação.
Só é significativa a baixas temperaturas.	É possível numa grande faixa de temperaturas.
Rápida, não ativada e reversível.	Ativada, pode ser lenta e irreversível.
Embora o adsorvato possa ser polarizado, não há transferência de elétrons.	Há transferência de elétrons com formação de ligação entre adsorvato e adsorvente.

Fonte: RUTHVEN, 1984.

2.6 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

O comportamento do equilíbrio dos adsorventes a uma temperatura constante é dado por uma isoterma de adsorção, a qual constitui-se na representação gráfica que mostra a relação entre a quantidade de soluto e a quantidade de adsorvente por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio. Os dados das isotermas de adsorção são específicos de cada sistema (SILVA, 1993).

Um método para se obter isotermas de adsorção consiste em alcançar o equilíbrio de soluções com concentrações diferentes de um soluto com quantidades conhecidas de um adsorvente. As medidas são realizadas a uma temperatura constante e as concentrações do soluto, em equilíbrio com a fase líquida, são colocadas em um gráfico versus as concentrações resultantes do soluto na fase adsorvente (SANTOS, 2005).

Vários fatores podem influenciar a forma de uma isoterma, como, o número de componentes na solução, a capacidade de adsorção do adsorvente, a concentração de adsorvato em solução, o grau de competição entre o adsorvato e os sítios ativos do adsorvente, características específicas de cada adsorvente e as propriedades físicas da solução como temperatura, pH, força iônica das demais espécies presentes etc.

A partir de observações experimentais dos vários tipos de isotermas, a IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada) classificou as isotermas de adsorção para o equilíbrio gás-sólido, conforme mostrado na Figura 6.

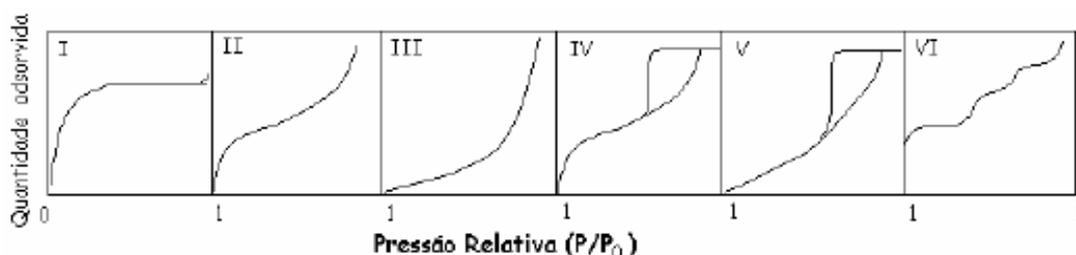


Figura 6 – Classificação das isotermas de equilíbrio de adsorção gás-sólido pela IUPAC.

Fonte: ARANOVICH e DONOHUE, 1998.

As isotermas do tipo I são características de sistemas compostos de adsorventes microporosos, onde o tamanho do poro não é muito maior que o diâmetro molecular do adsorvato. Nesses sistemas ocorre a formação de uma monocamada completa, devido ao limite de saturação definido pelo completo preenchimento dos microporos dos adsorventes.

As isotermas do tipo II são típicas de adsorventes macroporosos ou não porosos. Brunauer, Emmett e Teller, (1938) apud Silva (2000) concluíram que até o ponto de inflexão está representada a região em que a monocamada está completa, a partir desse ponto inicia-se a adsorção em multicamadas.

As isotermas do tipo III também são verificadas em adsorventes que apresentam grande variação no tamanho dos poros, mas a sua característica principal é a forte interação existente entre as moléculas do adsorvato e a camada adsorvida que é maior do que a interação deste com a superfície do adsorvente.

As isotermas do tipo IV, assim como as do tipo V, são caracterizadas pelo fenômeno da histerese, ou seja, a curva de dessorção apresenta um valor da quantidade adsorvida menor do que da curva de adsorção para um mesmo valor de pressão relativa em equilíbrio, numa situação típica de irreversibilidade termodinâmica. Este fenômeno está associado à condensação capilar de adsorventes mesoporosos. As isotermas do tipo IV se assemelham com as do tipo II. Quando a pressão relativa é baixa, observa-se a formação de mono e multicamadas e o aumento da pressão relativa leva à saturação do adsorvente.

As do tipo IV são raras. No início, comportam-se como as isotermas do tipo III, sendo as interações sorvato-sorvato mais importantes que as interações adsorvente-adsorvato.

Nas isotermas do tipo VI sugere-se a formação de multicamadas, onde cada degrau representa uma camada. Essas isotermas são observadas em adsorventes com superfície uniforme não porosa (AZEVEDO, 1993).

As isotermas de adsorção podem ser representadas através de diversos modelos. Dentre eles, podemos destacar as equações propostas por Freundlich, Langmuir e Temkin, por serem modelos muito utilizados nos últimos anos na determinação da capacidade de adsorção de diversos adsorventes (DADA et al., 2012; SOKKER et al., 2011; PICCIN, DOTTO e PINTO, 2011; BRANDÃO et al., 2010; ANWAR et al., 2010).

2.6.1 Freundlich

Esse modelo é utilizado para representar sistemas com superfície de energia heterogênea e para descrição da adsorção em multicamadas com a interação entre as moléculas adsorvidas (PICCIN, DOTTO e PINTO, 2011).

O modelo representa isotermas de adsorção através de uma equação empírica (Equação 1).

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad [1]$$

Onde q_e representa a quantidade adsorvida ($g_{\text{adsorvato}}/g_{\text{adsorvente}}$) e C_e a concentração no equilíbrio (g/mL). K_F e n são os parâmetros da isoterma de Freundlich e indicam a capacidade e a intensidade de adsorção, respectivamente (NG et al., 2002). A Equação 1 representa o modelo de Freundlich não linear.

A forma linearizada da Equação 1 é dada pela Equação 2, onde os valores das constantes K_F e n são determinados através do coeficiente linear e do coeficiente angular da reta, respectivamente.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad [2]$$

2.6.2 Langmuir

De acordo com Silva (2000) e Santos (2005) o modelo proposto por Langmuir em 1915 é um modelo simples utilizado para descrever a adsorção em monocamada, característica de isotermas do tipo I (Figura 6). Esse modelo foi baseado na idealidade, de acordo com as seguintes suposições:

- as moléculas são adsorvidas em um número fixo de sítios de localização bem definida;
- cada sítio adsorve apenas uma única molécula de adsorvato;
- todos os sítios são energeticamente equivalentes;
- não há interação entre as moléculas adsorvidas em sítios vizinhos.

O modelo de Langmuir é expresso pela Equação 3:

$$\theta = \frac{q_e}{q_s} = \frac{K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad [3]$$

Onde θ representa a fração de cobertura na superfície do adsorvente, q_e é a quantidade adsorvida ($g_{\text{adsorvato}}/g_{\text{adsorvente}}$), q_s é a capacidade de adsorção máxima e C_e a concentração no equilíbrio (g/mL). K_L e q_s são os parâmetros da isoterma de Langmuir. A Equação 3 representa o modelo de Langmuir não linear. A forma linearizada da Equação 3 é dada pela Equação 4.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L \cdot q_s \cdot C_e} + \frac{1}{q_s} \quad [4]$$

2.6.3 Temkin

Esta isoterma contém um fator que considera as interações adsorvente-adsorvato. Ignorando valores de concentração extremamente baixos e altos, o modelo assume que o calor de adsorção (função da temperatura) de todas as

moléculas na camada diminuiria de forma linear ao invés de logarítmica. O modelo de Temkin é dado pela Equação 5.

$$q_e = \frac{R.T}{B_T} \ln(K_T \cdot C_e) \quad [5]$$

Onde q_e é a quantidade adsorvida ($g_{\text{adsorvato}}/g_{\text{adsorvente}}$), R é a constante dos gases (8,31 J/K.mol), T é a temperatura (K), C_e é a concentração no equilíbrio (g/mL) e B_T é o calor de sorção (J/mol). B_T e K_T são os parâmetros da isoterma de Temkin.

A forma linearizada da Equação 5 é dada pela Equação 6, onde os valores das constantes B_T e K_T são determinados através do coeficiente angular e do coeficiente linear da reta, respectivamente.

$$q_e = \frac{R.T}{B_T} \ln K_T + \frac{R.T}{B_T} \ln C_e \quad [6]$$

2.7 SORVENTES PARA O SETOR DE PETRÓLEO

Para Brandani, Xu e Ruthven (1996) o sucesso da adsorção como processo de separação, depende da escolha do material adsorvente adequado ao processo em estudo e da otimização das variáveis do processo.

Teas et al. (2001) classificam os materiais sorventes de petróleo dentro de três classes maiores:

- minerais inorgânicos: perlita, grafite, vermiculitas e diatomita;
- produtos sintéticos: tais como polipropileno e espumas de poliuretano;
- fibras naturais.

De acordo com Moriwaki et al. (2009) fibras naturais são materiais ecológicos, devido à sua biodegradabilidade e reutilização. Estas características tornam as fibras naturais muito atraentes como sorventes de óleo em comparação com os

polímeros sintéticos. Além disso, em todos os países existem fibras vegetais, constituindo-se de um material localmente disponível.

Em relação à reutilização dos sorventes, no trabalho de Wang, Zheng e Wang (2012) está descrita metodologia utilizando alta pressão através de pistões, para viabilizar o reuso de fibras de kapok em sorção de óleo.

Por outro lado, alguns autores discutem a possibilidade de reutilização dos materiais sorventes ser atribuída exclusivamente às fibras naturais. Li et al. (2014) descreve que utilizou uma bomba de vácuo para remover o óleo retido no sorvente sintético polipropileno. O trabalho de Li et al. (2014) assegura que o material sintético utilizado mantém sua capacidade de sorção em níveis consideravelmente elevados mesmo após sete ciclos de dessorção.

Macedo et al. (2014) relata o desenvolvimento de um material compósito expandido e destaca que o óleo adsorvido por este material poderá ser novamente reaproveitado e o compósito poderá ser reutilizado em novas adsorções, através de prensagem.

Desconsiderando a questão da reutilização, há outros os aspectos favoráveis à utilização das fibras naturais. Dentre eles, destaca-se a Política Nacional de Resíduos Sólidos, instituída pela lei 12305 de 2010, que cita em seu artigo 7º inciso VI o incentivo à indústria da reciclagem, tendo em vista fomentar o uso de matérias-primas e insumos derivados de materiais recicláveis e reciclados. O inciso XI desta lei destaca a prioridade, nas aquisições e contratações governamentais, para produtos reciclados e recicláveis (BRASIL, 2010).

2.8 FIBRAS NATURAIS

As fibras naturais são aquelas que são encontradas na natureza e utilizadas *in natura* ou mesmo após certo grau de beneficiamento. Elas podem ser de origem animal, como as fibras de pelo e seda; mineral, como o amianto e a wollastonita; ou vegetal, como fibras de madeira, sementes, frutas e folhas. As

aplicações das fibras vegetais nos mais diversos setores da indústria têm aumentado segundo Morassi (1994).

As fibras vegetais usualmente são designadas como materiais lignocelulósicos. Algumas ocorrem espontaneamente na natureza, outras são cultivadas como atividade agrícola e ainda há aquelas que são resíduos gerados, principalmente, pela agroindústria (SILVA et al., 2009).

A grande disponibilidade de fibras lignocelulósicas, somada ao interesse na substituição de materiais poliméricos por materiais de fonte renovável, tem impulsionado o desenvolvimento de diversas pesquisas utilizando fibras vegetais como sorventes.

2.8.1 Fibras lignocelulósicas

As reações de fotossíntese convergem para a formação de componentes chaves, como a celulose e a hemicelulose, os quais consistem de vários carboidratos polimerizados. As fibras vegetais podem ser consideradas como compósitos de fibrilas de celulose mantidas coesas por uma matriz constituída de lignina e hemicelulose, que possui as funções de agir como barreira natural à degradação microbiana e servir como proteção mecânica (SILVA et al., 2009).

A organização mais comum das fibras vegetais está representada na Figura 7. O detalhe da MEV na figura abaixo é referente à fibra de eucalipto.

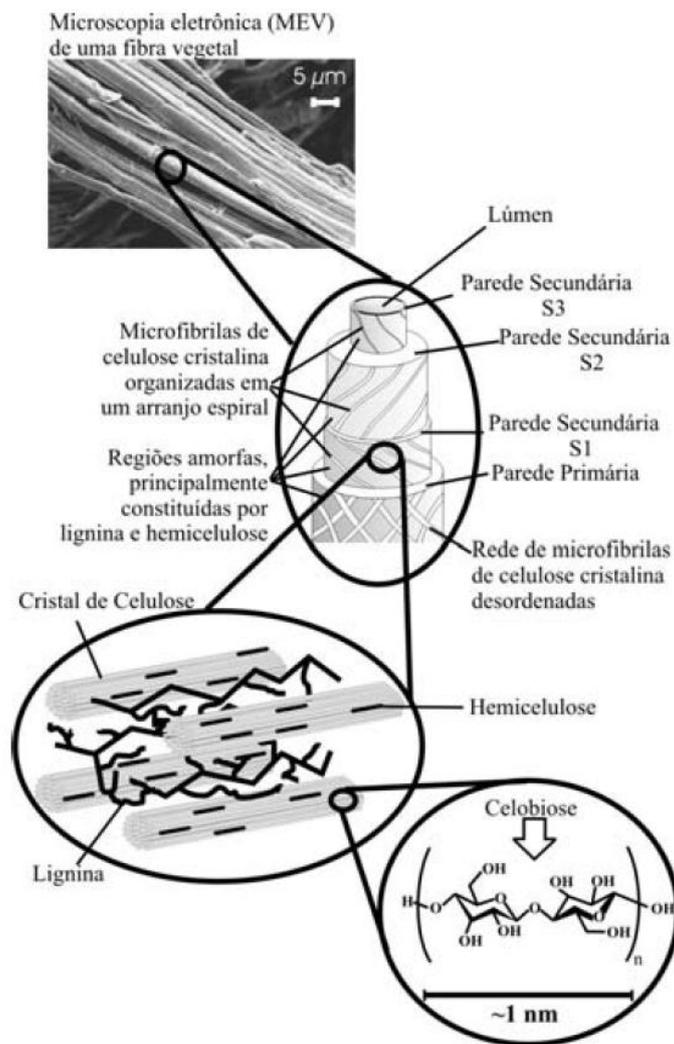


Figura 7 – Estrutura de uma fibra vegetal.
Fonte: SILVA et al., 2009.

Existem alguns fatores que afetam as propriedades das fibras, como, a região da planta em que a fibra foi retirada, a idade da planta quando a fibra foi colhida, como a fibra foi isolada e a permeabilidade e higroscopicidade da parede celular da planta. Fibras retiradas da folha, do caule ou das raízes apresentam diferentes propriedades físico-químicas.

Os principais componentes das fibras vegetais são celulose, hemicelulose e lignina. Além desses constituintes são encontrados compostos inorgânicos e moléculas extraíveis com solventes orgânicos, como pectinas, carboidratos simples, terpenos, alcalóides, saponinas, polifenólicos, gomas, resinas, gorduras e graxas, entre outros (SILVA et al., 2009).

2.8.1.1 Celulose

A celulose é o material orgânico mais abundante na terra, com uma produção anual de mais de 50 bilhões de toneladas (ARAÚJO; WALDMAN e DE PAOLI, 2008). A unidade repetitiva da celulose é composta por duas moléculas de glicose eterificadas por ligações β -1,4-glicosídicas. Esta unidade repetitiva, conhecida como celobiose, contém seis grupos hidroxila que estabelecem interações do tipo ligações de hidrogênio intra e intermolecular (Figura 8). Devido a essas ligações de hidrogênio, há uma forte tendência de a celulose formar cristais que a tornam completamente insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos (SILVA et al., 2009).

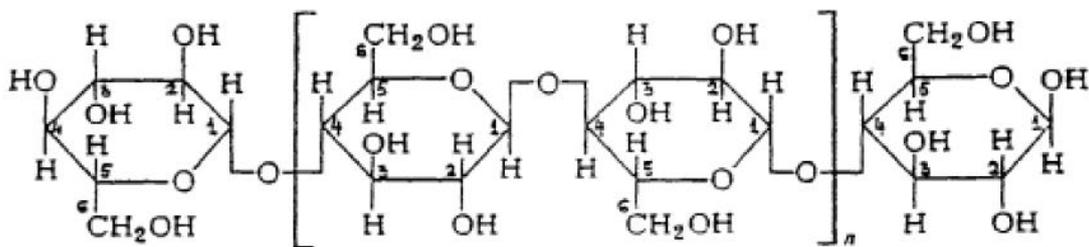


Figura 8 – Estrutura química da macromolécula de celulose com destaque, entre chaves, da unidade de celobiose.

Fonte: SILVA et al., 2009.

2.8.1.2 Hemicelulose

Segundo Rabelo (2010) as hemiceluloses estão presentes em todas as camadas da parede celular das plantas, onde estão intimamente associadas à celulose e lignina. As hemiceluloses são formadas por unidades de açúcares que podem ser subdivididas em grupos, tais como pentoses, hexoses, ácidos hexourônicos e desoxi-hexoses, (Figura 9). A hemicelulose é bastante hidrofílica, contém considerável grau de ramificação entre suas cadeias, com natureza altamente amorfa (SILVA et al., 2009).

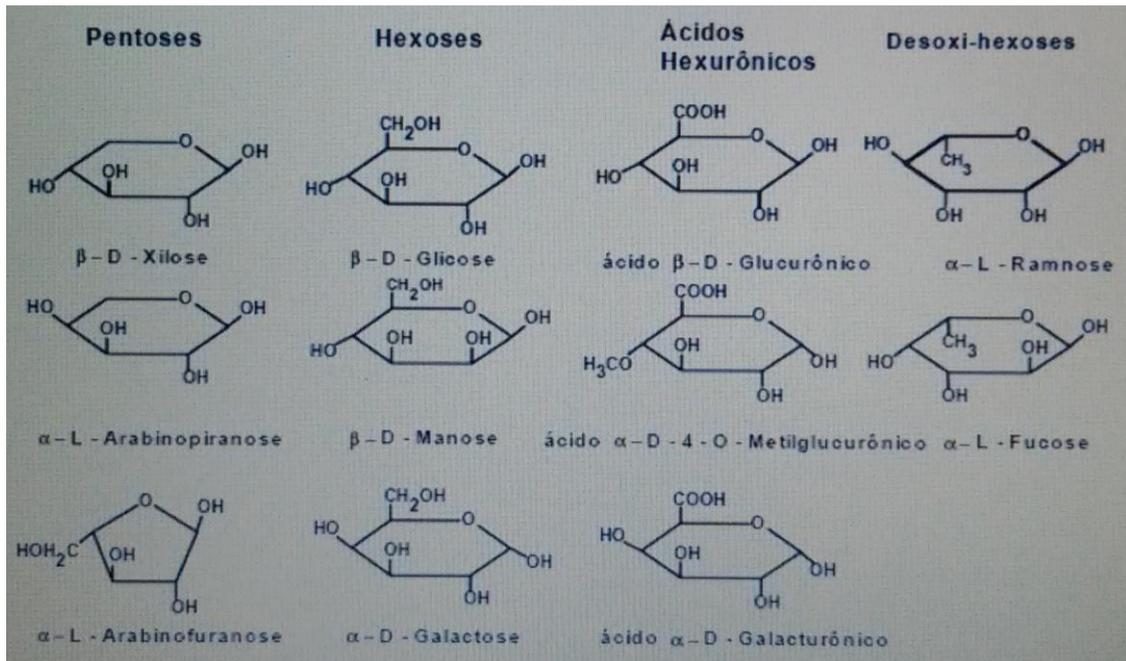


Figura 9 – Estrutura dos monossacarídeos componentes das hemiceluloses.
Fonte: FENDEL e WEGENER, 1989, apud RABELO, 2010.

2.8.1.3 Lignina

Conforme Silva et al. (2009) a lignina está associada com a celulose e a hemicelulose na composição de materiais lignocelulósicos. A lignina é um material hidrofóbico com estrutura tridimensional, altamente ramificada, podendo ser classificada como um polifenol, o qual é constituído por um arranjo irregular de várias unidades de fenilpropano que pode conter grupos hidroxila e metoxila como substituintes no grupo fenil, conforme apresentado na Figura 10.

As ligações éteres dominam a união entre as unidades da lignina, que apresenta um grande número de interligações. Esta resina amorfa atua como um cimento entre as fibrilas e como um agente enrijecedor no interior das fibras. A força de adesão entre as fibras de celulose e lignina é ampliada pela existência de ligações covalentes entre as cadeias de lignina e os constituintes da celulose e da hemicelulose. Existe uma grande dificuldade na elucidação

química da estrutura da lignina. Isso se deve a não haver um método bem estabelecido par isolar a lignina em sua forma nativa (SILVA et al., 2009).

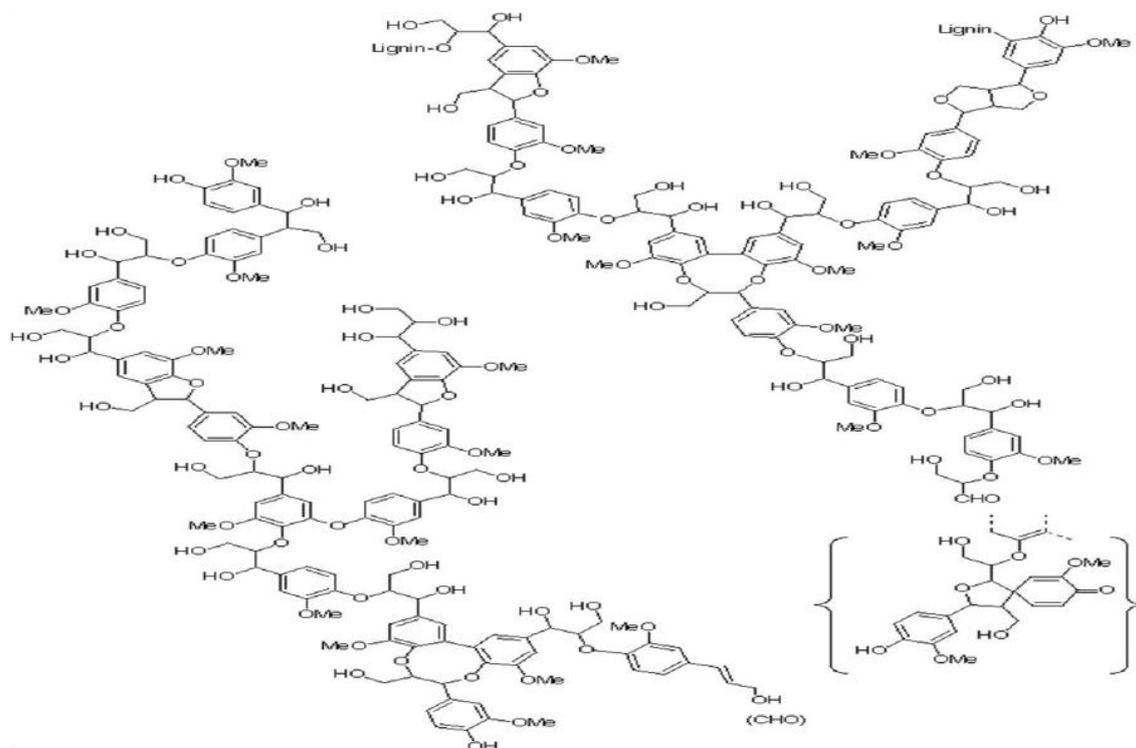


Figura 10 – Estrutura química da lignina.
Fonte: MIRANDA, 2011.

2.8.2 Aplicações das fibras naturais

De acordo com Silva et al. (2009), o setor de fibras lignocelulósicas está em expansão, incentivado pela injeção de recursos de algumas grandes empresas nacionais, devido à busca pela sustentabilidade. Eles acreditam que esse crescimento pode ser otimizado por uma melhor divulgação dos benefícios da utilização dessas fibras, por ações governamentais de incentivo ao setor e, principalmente, pela formação de parcerias entre universidades e empresas.

A quantidade de rejeitos gerados pelas culturas agrícolas é muito grande, pois o material passa por vários processos onde parte do produto é descartada

como resíduo. A reutilização desses rejeitos é uma maneira de contornar esse problema e ao mesmo tempo agregar valor ao resíduo.

Silva et al. (2009) destaca que o campo de emprego das fibras naturais é bastante amplo, abrangendo aplicações na indústria têxtil, utilização como reforço de matrizes poliméricas termoplásticas e termofixas, aplicação como material sorvente de metais pesados no tratamento de resíduos industriais e na fabricação de peças para a indústria automotiva.

Dentre as várias aplicações que podem ser atribuídas às fibras naturais, destaca-se a utilização desse material nos processos de sorção. A utilização dessas fibras como sorventes além de substituir a utilização de materiais sintéticos, apresenta baixo custo e agrega valor a biomassa residual que estava acumulando lixo nas principais cidades do Brasil.

Conforme definição de Mckendry (2002) biomassa é um termo utilizado para representar uma série de materiais orgânicos, como os resíduos agrícolas, que podem ser direta ou indiretamente empregados para a geração de combustíveis.

Santos, Alsina e Silva (2007) ressaltam que a fim de reduzir o alto custo dos processos de separação por adsorção, principalmente devido ao elevado valor de alguns adsorventes, vários métodos alternativos têm sido estudados; entre estes, a bioadsorção. Silva e Taranto (2000) definem a bioadsorção como um processo de purificação em que materiais poluentes são removidos das soluções aquosas, através de adsorção por biomassa.

Várias fibras naturais também vêm sendo estudadas a fim de se verificar sua eficiência como bioadsorventes em casos de derramamento de petróleo e similares em meio aquoso, conforme apresentado na Tabela 5.

Tabela 5 – Fibras naturais estudadas como sorventes nos últimos 10 anos.

Ano	Autor(es)	Sorvente	Fluido
2013	TELI e VALIA	Fibra de banana	Óleo de alta densidade disperso em água
2011	SOUZA, LIMA e SILVA	Bagaço de cana de açúcar	Óleo diesel e água
2010	CERQUEIRA	Mesocarpo de coco	Petróleo e água do mar
2009	SAID, LUDWICK e AGLAN	Bagaço de cana de açúcar	Óleo de motor e água destilada
2009	FERREIRA	Algodão, capoc, folha do abacaxizeiro, sisal e curauá	Petróleo e água do mar
2007	SANTOS, ALSINA e SILVA	Mesocarpo de coco, sabugo de milho, bagaço de cana de açúcar, serragem de madeira	Gasolina comercial tipo C, com 23% de álcool anidro em sua composição, dispersa em água
2007	SILVA, GOMES e ALSINA	Bagaço de cana de açúcar	Hexano, heptano e iso-octano dispersos em água
2006	SAYED e ZAYED	Casca de cebola e de alho	Mistura de óleos crus e solução salina
2005	ANNUNCIADO, SYDENSTRICKER e AMICO	Mesocarpo de coco, paina, esponja vegetal, serragem, sisal e serragem de madeira	Óleo cru e água destilada

Fonte: Autor.

O presente estudo se diferencia do trabalho de Teli e Valia (2013), pois neste foi investigada a adsorção de petróleo pela fibra *in natura* da bananeira enquanto naquele o alvo do estudo foi a acetilação da fibra para sorção de óleo de alta densidade.

2.9 BANANEIRA

Bananeira é uma denominação genérica para diversas espécies pertencentes ao gênero *Musa*, dentro da família das Musáceas. Cada espécie tem suas particularidades em termos de consistência e sabor. A produção de banana é uma atividade econômica importante em países tropicais, pois a bananeira se desenvolve preferencialmente em faixas de temperatura entre 25 - 30°C, mas pode tolerar temperaturas abaixo dos 15°C e acima dos 35°C, embora essas oscilações possam implicar na redução do desenvolvimento da planta. No geral, o período entre o plantio e a colheita do fruto pode variar entre 12 e 18 meses.

A bananeira é um vegetal herbáceo completo, com raiz, caule (rizoma), pseudocaule, folhas, flores e, em alguns casos, semente (SILVA, 1998).

No período inicial de desenvolvimento, as raízes da bananeira são fasciculadas e quando tornam-se maduras são suberosas. As raízes podem ter comprimento variável, de 5 a 10 metros, dependendo do genótipo e das condições edáficas. No geral, cerca de 70% das raízes são encontradas a uma profundidade de até 20 cm. O rizoma é morfologicamente definido como um caule horizontal, que desenvolve folhas na parte superior e raízes adventícias na parte inferior. O rizoma é constituído por duas partes: o córtex, que tem a função de proteção e o cilindro central, de onde o sistema radicular e a parte aérea se originam (LIMA; SILVA e FERREIRA, 2003).

O pseudocaule da bananeira, que equivale a seu tronco, é formado pela sobreposição das bainhas foliares e pode chegar a até 8 metros de altura. Em seu interior encontra-se o “palmito”, também chamado de coração central ou talo floral e no prolongamento das bainhas foliares encontram-se as folhas. O cacho é composto de engaço, ráquis, pencas de bananas e botão floral ou “coração” (GUIMARÃES, 2012).

A Figura 11 apresenta as partes constituintes de uma bananeira adulta.

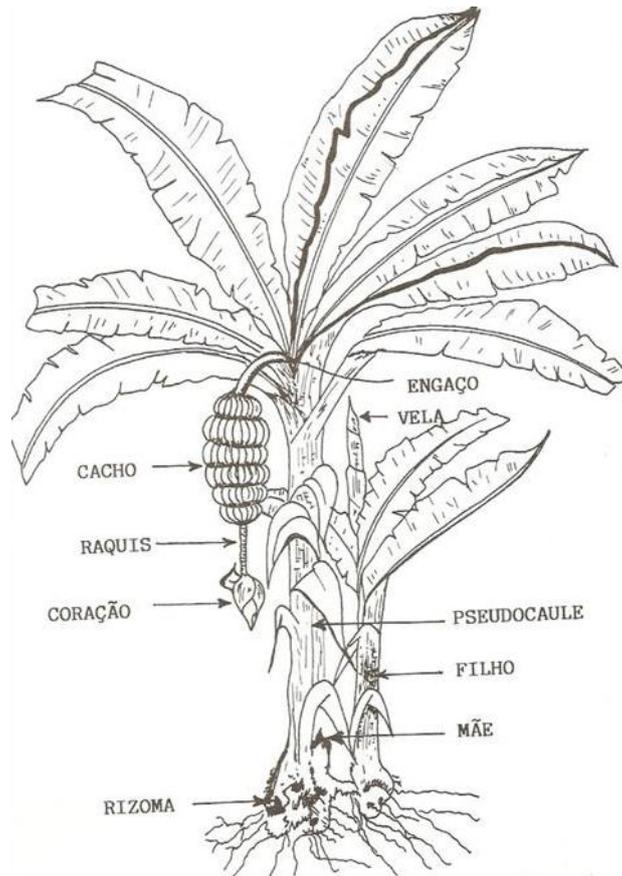


Figura 11 – Bananeira adulta.
Fonte: ALVES e SILVA, 2001.

A maior parte das pesquisas históricas indica a origem das espécies comestíveis de banana predominantemente no sudeste asiático, nas regiões que hoje compreendem Filipinas, Malásia e Indonésia. Apesar de não ser autóctone (ou seja, não ser natural do Brasil), o cultivo da banana no Brasil se espalhou de tal maneira que hoje se destaca como a fruta mais consumida no país. É ingerida crua, assada, frita, em farinha, em purê, em passas, em compotas, transformada em licor ou aguardente.

De acordo com Silva Neto e Guimarães (2011) os maiores produtores mundiais de banana são a Índia (26,21 milhões de toneladas), seguido por Filipinas (9,01 milhões de toneladas), China (8,20 milhões de toneladas) e Equador (7,30 milhões de toneladas). O Brasil é o quinto colocado com uma produção anual de 7,19 milhões de toneladas.

SEBRAE/ESPM (2008) ressalta que a grande produção brasileira abastece, quase que exclusivamente, a demanda interna. Dessa forma a participação do

nosso país no mercado internacional é considerada muito pequena, com exportações que não ultrapassam 1,5% do total transacionado entre as nações. Os estados de São Paulo e Bahia lideram a produção brasileira, seguidos de Santa Catarina, Minas Gerais e Pará.

A importância socioeconômica da banana em nosso país pode ser destacada devido a sua facilidade de cultivo, simplicidade no preparo, baixo preço e conteúdo nutricional.

O cultivo de banana no Brasil em sua grande maioria é voltado para o atendimento da demanda no consumo alimentar humano, mas existem também outras utilidades que podem ser atribuídas à bananeira, como a produção de peças artesanais voltadas para a decoração de ambientes, como caixas, bandejas, cestos, jogos americanos, porta retratos e tapetes. E ainda pode ser utilizada para a produção de acessórios como bijuterias, chapéus e bolsas.

A bananeira após dar o fruto e o filhote (outra bananeira que produzirá fruto) é comumente cortada e deixada na plantação, gerando muitos resíduos, incluindo o pseudocaule, o engaço e as folhas. Esse resíduo pode ser utilizado para fazer artesanato, pode ser incorporado ao solo, como cobertura morta para manter a umidade e evitar a erosão e até servir como fonte de nutrientes para o próprio bananal. Mas, caso não haja um controle ou manejo correto, tais resíduos podem provocar o desenvolvimento de organismos biodeterioradores ou atrair animais peçonhentos. Por isso, em muitos casos os resíduos gerados na bananicultura são depositados em outros lugares de maneira inadequada, podendo causar doenças ou contaminação do ambiente, visto que levam um tempo considerável para degradar e assim, adubar a terra.

O Brasil, por ser um dos maiores produtores mundiais de banana, gera grande quantidade de resíduo proveniente desta atividade de cultivo, o qual vem sendo objeto de estudo. Segundo Guimarães (2012), o pseudocaule pode ser aproveitado de diferentes formas, por exemplo, como matéria-prima na produção de polpa para fabricação de papel, para geração de energia, produção de artesanato, briquetes, pellets, aglomerados e painéis de fibra.

Demarch (2010) cita a aplicabilidade de placas de fibra de bananeira para absorção sonora em ambientes.

2.10 LEGISLAÇÃO AMBIENTAL PARA DERRAMAMENTO DE ÓLEO NO BRASIL

Todos têm conhecimento da importância da proteção ambiental, mas, muitas vezes, algumas práticas apenas passam a ser adotadas quando há a exigência legal. Essa seção apresenta uma breve abordagem do caminho percorrido no âmbito legislativo brasileiro das questões relacionadas a derramamento de óleo no meio aquático.

No Brasil, o surgimento do Direito Ambiental foi marcado pela publicação da Lei 6938, no ano de 1981, estabelecendo a Política Nacional do Meio Ambiente. No ano de 1988 o dever de preservação do meio ambiente foi imposto pela Constituição Federal no Artigo 225 onde se lê: “Todos têm direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado, bem de uso comum do povo e essencial à sadia qualidade de vida, impondo-se ao poder público e à coletividade o dever de defendê-lo e preservá-lo para as presentes e futuras gerações.” No parágrafo segundo desse mesmo artigo da Constituição Federal Brasileira é expresso que: “Aquele que explorar recursos minerais fica obrigado a recuperar o meio ambiente degradado, de acordo com solução técnica exigida pelo órgão público competente, na forma da lei.”

O direito ambiental brasileiro se baseia em princípios, que são idéias centrais que atribuem um sentido harmônico, lógico e coerente nas suas diversas aplicações. É comum a denominação e a quantidade dos princípios variarem de um autor para outro, pois os princípios são doutrinas extraídas da Constituição Federal de 1988, da Política Nacional do Meio Ambiente, das Constituições Estaduais, das Declarações da ONU, entre outras, podendo admitir interpretações diversificadas. De uma maneira geral, alguns princípios são citados pela maioria dos autores, são eles: princípio da informação,

prevenção, precaução, do desenvolvimento sustentável e do poluidor-pagador (MACHADO, 2001; MILARÉ, 2004).

Uma das normas mais referenciadas quando se trata de derramamento de óleo é a Convenção Internacional para a Prevenção da Poluição por Navios, abreviada como MARPOL 73/78 (*marine pollution*), criada em 1973, alterada pelo Protocolo de 1978, mas que entrou em vigor apenas em 1983. O Brasil é signatário desta convenção, que visa contribuir para a proteção do meio marinho, reconhecendo a necessidade de melhorar a prevenção da poluição, especialmente por hidrocarbonetos, e o controle da poluição marinha causada, particularmente, por navios petroleiros. Dentre as disposições estabelecidas no protocolo destaca-se a exigência do certificado de vistoria para os navios.

Além de aderir à MARPOL o Brasil também se comprometeu, através do Decreto 2870, em 1998, com a Convenção Internacional sobre Preparo, Resposta e Cooperação em Casos de Poluição por Óleo promulgada em 1990 (OPRC/90). Esta convenção sugere a cooperação e o fornecimento de serviços de assessoramento, apoio técnico e equipamento para resposta a incidentes de poluição por óleo, a pedido de qualquer uma das partes afetadas ou passível de ser afetada. Cabe salientar que a OPRC/90 deixa explícito seu apoio e incentivo a programas de pesquisa e desenvolvimento destinados a aperfeiçoar o estado da arte do preparo e da resposta à poluição por óleo, inclusive as tecnologias e as técnicas para vigilância, contenção, recolhimento, dispersão, limpeza e outros meios para minimizar ou mitigar os efeitos da poluição por óleo. Além dos itens citados, essa convenção abordava temas como a elaboração de planos de emergência e relatórios sobre poluição por óleo que posteriormente foram legislados no âmbito nacional.

No ano de 1998 foi decretada a lei 9605, também conhecida como Lei dos Crimes Ambientais. Esta lei define as atividades classificadas como crimes ambientais e estabelece a punição aplicável a cada caso. Em seu artigo 33, fica determinado que quem provocar, pela emissão de efluentes ou carreamento de materiais, o perecimento de espécies da fauna aquática existentes em rios, lagos, açudes, lagoas, baías ou águas jurisdicionais brasileiras será penalizado com detenção, de um a três anos, ou com multa, ou

com ambas cumulativamente. No artigo 40 dessa lei lê-se que quem causar dano direto ou indireto às Unidades de Conservação será penalizado com retenção de um a cinco anos. No artigo 54 fica definido que quem causar poluição de qualquer natureza em níveis tais que resultem ou possam resultar em danos à saúde humana, ou que provoquem a mortandade de animais ou a destruição significativa da flora devido ao lançamento de óleos ou substâncias oleosas será penalizado com reclusão de um a cinco anos.

A lei 9966 de 28 de abril de 2000, conhecida como Lei do Óleo, dispõe sobre a prevenção, o controle e a fiscalização da poluição causada por lançamento de óleo e outras substâncias nocivas ou perigosas em portos organizados, instalações portuárias, plataformas e navios em águas sob jurisdição nacional. Essa lei exige que os portos organizados, instalações portuárias e plataformas, bem como suas instalações de apoio deverão, entre outras determinações, dispor de Plano de Emergência Individual (PEI) para o combate à poluição por óleo e substâncias nocivas ou perigosas, o qual será submetido à aprovação do órgão ambiental competente. Em caso de infrações, a punição pode ser de multa, em valores variando entre sete mil e cinquenta milhões de reais, até a suspensão imediata das atividades.

O decreto 4871 de 2003 instituiu a elaboração de Planos de Áreas como instrumento de combate à poluição por óleo em águas sob jurisdição nacional. Esse decreto estabelece que os Planos de Emergência Individuais serão consolidados em um único Plano de Área, que deverá conter, entre outros itens, o mapa de sensibilidade ambiental, conforme as especificações e normas técnicas para elaboração de cartas de sensibilidade ambiental para derramamento de óleo – Cartas SAO; identificação dos cenários acidentais que requeiram o acionamento do Plano de Área, definidos em função da sensibilidade ambiental da região, da magnitude do derramamento e das potenciais consequências do incidente de poluição por óleo; inventário e localização de recursos humanos e materiais disponíveis na área para resposta aos incidentes de poluição por óleo; programas de treinamento e de exercícios simulados conjuntos; instrumentos que permitam a integração com outros Planos de Áreas e acordos de cooperação com outras instituições; critérios

para o monitoramento das áreas afetadas após o encerramento das operações de emergência e de avaliação dos danos provocados pelo incidente de poluição por óleo.

No ano de 2004 foi publicado o decreto 5098 criando o Plano Nacional de Prevenção, Preparação e Resposta Rápida a Emergências Ambientais com Produtos Químicos Perigosos P2R2 que objetiva prevenir a ocorrência de acidentes com produtos químicos perigosos e aprimorar o sistema de preparação e resposta a emergências químicas no país.

É possível percebermos a preocupação do poder legislativo nacional em relação à preservação ambiental. Nesse sentido, destaca-se a resolução Conama 398 de 2008 que orienta a elaboração e dispõe sobre o conteúdo mínimo do Plano de Emergência Individual (PEI) para incidentes de poluição por óleo em águas sob jurisdição nacional. Essa resolução, em seu anexo I, esclarece que no PEI deverão estar relacionados os equipamentos e materiais de resposta a incidentes de poluição por óleo, tais como aqueles destinados à contenção, recolhimento e dispersão do óleo, proteção e isolamento de áreas vulneráveis, limpeza de áreas atingidas, produtos absorventes e adsorventes, acondicionamento de resíduos oleosos, veículos e equipamentos de proteção individual (EPIs) disponíveis. Segundo as orientações desta resolução, no PEI deverão estar descritos todos os procedimentos de resposta previstos para controle e limpeza de derramamento de óleo para cada cenário acidental considerado. A dispersão química, mecânica ou outras técnicas poderão compor a estrutura de resposta de instalação, desde que justificadas tecnicamente e aceitas pelo órgão ambiental competente.

Mais recentemente, o decreto 8127 de 2013 instituiu o Plano Nacional de Contingência para Incidentes de Poluição por Óleo em Águas sob Jurisdição Nacional (PNC) e criou o Sistema de Informações sobre Incidentes de Poluição por Óleo em Águas sob Jurisdição Nacional (Sisnóleo). O PNC fixa responsabilidades, estabelece estrutura organizacional e define diretrizes, procedimentos e ações, com o objetivo de permitir a atuação coordenada de órgãos da administração pública e entidades públicas e privadas para ampliar a capacidade de resposta em incidentes de poluição por óleo que possam afetar

as águas sob jurisdição nacional, minimizar danos ambientais e evitar prejuízos para a saúde pública. O PNC exige a comunicação imediata de qualquer incidente de poluição por óleo em águas sob jurisdição nacional, ao Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), ao órgão ambiental estadual da jurisdição do incidente, à Capitania dos Portos ou à Capitania Fluvial da jurisdição do incidente e à ANP. E ainda determina que o poluidor deve fornecer periodicamente às autoridades relatórios de situação informando se o incidente está controlado ou não, confirmando o volume da descarga, o volume que ainda possa vir a ser descarregado, as características do produto, áreas afetadas, medidas adotadas e planejadas, data e hora da observação, localização atual, extensão e trajetória prevista da mancha de óleo, recursos humanos e materiais mobilizados e a necessidade de recursos adicionais. O Sisnóleo é um sistema criado para permitir o acesso em tempo real de informações sobre prevenção, preparação e resposta aos incidentes de poluição por óleo.

Podemos observar que a legislação ambiental brasileira está em processo de evolução. Nos últimos 12 anos houve a criação de vários planos visando a prevenção, controle e mitigação dos acidentes envolvendo derramamento de óleo nas águas sob jurisdição nacional. Assim, o estudo e desenvolvimento de novas tecnologias e materiais para serem aplicados em casos de vazamento de óleo passam a ser, cada vez mais, questões do interesse das empresas do setor petrolífero, dos órgãos ambientais, das comunidades litorâneas e da comunidade científica.

Neste contexto, destaca-se a importância do aprimoramento dos métodos de mitigação já disponíveis e desenvolvimento de novos materiais e métodos para reduzir os impactos gerados por derramamentos de petróleo em meio aquático.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo descreve as etapas realizadas neste trabalho. Inicialmente, é apresentada a metodologia de preparo e as técnicas de caracterização da fibra. Em seguida, são descritas as técnicas utilizadas na caracterização do petróleo. Sequencialmente é apresentado o planejamento estatístico desenvolvido para a identificação das variáveis significativas no processo investigado. Posteriormente, está detalhado o procedimento experimental realizado para a construção das curvas de cinética e de equilíbrio de adsorção. Por fim, são citados os modelos matemáticos utilizados para correlacionar os dados experimentais da curva de equilíbrio.

3.1 PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DA FIBRA

No presente trabalho foi utilizada a fibra extraída do pseudocaulo da bananeira do tipo prata (*Musa paradisiaca*), obtida em Salvador, como adsorvente de petróleo para derramamento em meio aquático. A escolha da bananeira como material adsorvente ocorreu devido à abundância desta espécie no estado da Bahia e ao interesse em estudar a reutilização deste resíduo.

Após o pseudocaulo da bananeira ser retirado da planta, ele foi manualmente “desfiado”, lavado com água e deixado secar por dois dias à temperatura ambiente, de aproximadamente 27°C (Figura 12.a). As fibras foram cortadas entre 1,0 e 2,0 mm (Figura 12.b), granulometria adequada para os testes propostos conforme Santos, Alsina e Silva, 2007 e Tsai et al., 2001.

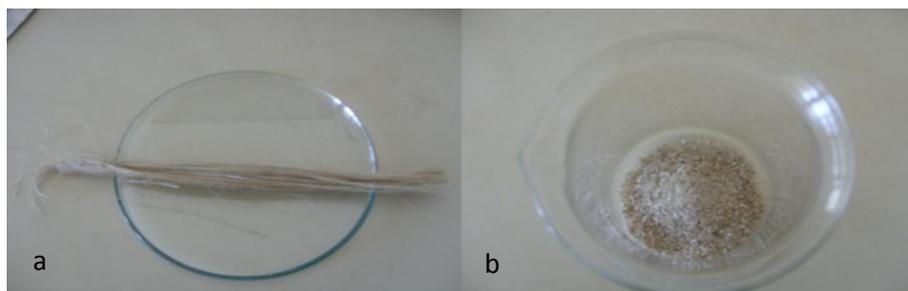


Figura 12 – Fibra. a) desfiada, lavada e seca. b) cortada.
Fonte: Autor.

A fibra foi caracterizada para o conhecimento de suas características químicas e físicas, sua estrutura e a compreensão de seu comportamento, visando maior eficiência em sua utilização. Para isso, foram realizadas análises para conhecimento de seu teor de hemicelulose, celulose e lignina, termogravimetria, microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura, que estão descritas a seguir.

3.1.1 Teor de Hemicelulose, Celulose e Lignina

O teor de hemicelulose, celulose e lignina presentes na fibra obtida do pseudocaule de bananeira foi determinado através da metodologia descrita por Van Soest e Wine (1967). Este método permite a separação dos componentes da fibra em conteúdo celular e parede celular, classificando os constituintes da parede celular em Fração em Detergente Neutro (FDN) e Fração em Detergente Ácido (FDA). A análise foi realizada pelo Laboratório de Nutrição Animal (Lana) da Universidade Federal da Bahia.

O detergente neutro é capaz de separar o conteúdo celular (parte da forragem solúvel no detergente neutro), formado principalmente por proteínas, gorduras, carboidratos solúveis, pectina e outros constituintes da parede celular solúveis em água. Parte da forragem é insolúvel em detergente neutro, também chamada de Fração em Detergente Neutro (FDN), que é constituída basicamente de celulose, hemicelulose, lignina e proteína danificada pelo calor e proteína da parede celular e mineral (cinzas) (MIRANDA, 2011).

O detergente ácido específico é capaz de solubilizar o conteúdo celular, a hemicelulose e os minerais solúveis, além de maior parte da proteína insolúvel, obtendo-se um resíduo insolúvel no detergente ácido, denominado Fração em Detergente Ácido (FDA), composto em quase sua totalidade por lignina e celulose (lignocelulose), proteína danificada pelo calor e parte da proteína da parede celular e de minerais insolúveis (cinzas). Finalmente, por intermédio de um reagente (H_2SO_4 72%), a lignina é solubilizada, completando-se o fracionamento das constituintes da parede celular.

A solução em detergente neutro é composta por acetona, ácido etilenodiaminotetracetato (EDTA), borato de sódio hidratado, fosfato ácido de sódio anidro, hidróxido de sódio, sulfato láurico de sódio, sulfito de sódio anidro e trietileno glicol. A solução em detergente ácida é constituída em acetona, ácido sulfúrico e brometo-cetil-trimetilamônio (CTAB).

Miranda (2011) e Rabelo (2010) descreveram o procedimento experimental proposto por Van Soest para a determinação do teor de hemicelulose, celulose e lignina presente em materiais lignocelulósicos. Nessa metodologia, inicialmente, pesa-se 1,0 g da amostra, colocando em um béquer e adiciona-se a solução FDN. Em seguida, aquece-se por 1 hora e filtra-se à vácuo em um cadinho filtrante (com sua massa pesada), lava-se com água destilada e depois com acetona. Depois, coloca-se o material (cadinho + amostra) em uma estufa a 105°C por, no mínimo, 4 horas. Assim, obtém-se a quantidade de FDN (hemicelulose, lignina e celulose).

A amostra que se encontra no cadinho filtrante é colocada no béquer, adicionando-se a solução FDA, repetindo o mesmo procedimento anterior. Depois da secagem obtém-se o valor de FDA (lignina + celulose). Em seguida, coloca-se a amostra em contato com a solução de ácido sulfúrico 72% por, no mínimo, 3 horas, em seguida, aquece-se a 550°C por 2 horas para a solubilização da lignina. Ressaltando que $\text{FDN} - \text{FDA} = \text{hemicelulose}$ e $\text{FDA} - \text{lignina} = \text{celulose}$.

3.1.2 Termogravimetria

A análise térmica é definida como um grupo de técnicas por meio das quais uma propriedade física de uma substância e/ou de seus produtos de reação é medida em função da temperatura, enquanto essa substância é submetida a uma programação controlada de temperatura e sob uma atmosfera especificada (HAINES, 1995). Essa definição implica que três critérios devem ser satisfeitos para que uma técnica térmica seja considerada termoanalítica: a) uma propriedade física deve ser medida; b) a medida deve ser expressa direta ou indiretamente em função da temperatura; c) a medida deve ser executada sob um programa controlado de temperatura.

A termogravimetria, comumente abreviada como TG, é uma das principais técnicas utilizadas quando a propriedade física medida é a massa. Segundo Canevarolo (2002), a TG possibilita conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que elas adquirem composição química fixa, definida e constante, a temperatura em que começam a se decompor, acompanhar o andamento de reações de desidratação, oxidação, combustão, decomposição etc. Essa técnica fornece curvas termogravimétricas da massa da amostra em função da temperatura (T) ou do tempo (t).

Neste trabalho, a fibra foi submetida a análise termogravimétrica (TG) realizada em equipamento TGA-50H sob atmosfera de nitrogênio, com taxa de escoamento de 50 mL por minuto e taxa de aquecimento de 10°C por minuto em um intervalo entre 20 e 800°C.

3.1.3 Microscopia Óptica

A principal função de qualquer microscópio é tornar visível ao olho humano o que for muito pequeno para tal. A forma mais antiga e usual é a lupa seguida

do microscópio óptico, que ilumina o objeto com luz visível ou ultravioleta. O limite máximo de resolução dos microscópios ópticos é estabelecido pelos efeitos de difração, devido ao comprimento de onda da radiação incidente (DEDAVID et al., 2007).

Com o objetivo de visualizar a estrutura da superfície longitudinal externa da fibra, ela foi observada em um microscópio óptico. A imagem da fibra, com aumento de 100 vezes sobre o tamanho natural, foi obtida através de um Microscópio Óptico ZEISS modelo AXIO Lab.A1 com câmera Digilab acoplada.

3.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

As várias técnicas de microscopia eletrônica são hoje as principais ferramentas disponíveis para o estudo da estrutura fina e da morfologia de materiais. Suas principais versões são: microscopia eletrônica de transmissão, de varredura e de transmissão com varredura. A microscopia eletrônica de transmissão é comumente utilizada para estudar os detalhes mais finos de uma estrutura, fornecendo informações sobre sua estrutura interna. Já a microscopia eletrônica de varredura (MEV) é ideal para estudar a topografia de superfície de objetos sólidos.

Assim, a MEV é um importante método de caracterização que visa avaliar a morfologia dos materiais pela obtenção de imagens através de fotomicrografias da superfície ou da fratura.

Segundo Dedavid et al. (2007), um microscópio eletrônico de varredura utiliza um feixe de elétrons no lugar dos fótons utilizados nos microscópios ópticos convencionais, o que permite melhor resolução. Além disso, a MEV fornece imagens com a aparência tridimensional da amostra e o exame em pequenos aumentos e com grande profundidade de foco, o que faz com que a imagem eletrônica complemente a informação dada pela imagem óptica.

Neste trabalho, para viabilizar a visualização da amostra foi necessária sua metalização, a qual foi feita através da deposição de ouro em um Denton Vacuum DeskV. Em seguida, a MEV foi realizada em equipamento da marca Jeol modelo JSM-6610LV.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS PETRÓLEOS

No decorrer do trabalho foram utilizados dois petróleos com origens e características físico-químicas diferentes. O petróleo 1 foi obtido na Bacia do Recôncavo da Bahia pelo Projeto Campo – Escola, através do convênio ANP/UFBA. O petróleo 2 foi produzido pela Petrobras, unidade operacional Sergipe. Ambos os óleos foram cedidos ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal da Bahia (PPEQ/UFBA) para a realização deste estudo. O petróleo 1 foi caracterizado por Pinheiro (2014). O petróleo 2 foi caracterizado conforme descrito a seguir.

3.2.1 Massa Específica

Massa específica (ρ) é a razão entre a massa de uma quantidade da substância e o volume por ela ocupado. A massa específica do petróleo 2 foi determinada em um densímetro DSA5000 Anton Paar na faixa de temperatura de 20 a 70°C com intervalos de 5°C e incerteza de 0.00001 g/cm³.

3.2.2 Viscosidade

A viscosidade é a medida da resistência interna do fluido em escoar, descrevendo a fricção interna do fluido em movimento. Assim, quanto maior a

viscosidade, mais difícil é o escoamento do fluido. A viscosidade do petróleo é uma função da temperatura e da pressão (PINHEIRO, 2014).

A viscosidade do petróleo 2 foi obtida utilizando-se um viscosímetro SVM3000 Anton Paar, sob pressão de 1 atm e na faixa de temperatura de 25 a 70°C com incerteza de 2%, de acordo com a metodologia ASTM D7042.

3.2.3 Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais

Quando ocorre o resfriamento do óleo, existe uma temperatura limite em que os primeiros cristais de parafina são formados, esta é a Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais (TIAC). De acordo com Saraceno (2007), as parafinas são componentes do petróleo constituídas por alcanos, com fórmula genérica C_nH_{2n+2} , sendo n o número de átomos de carbono que estão na molécula. Assim, quanto maior for a cadeia molecular da parafina, maior será sua temperatura de cristalização.

Neste estudo, a TIAC foi obtida utilizando os dados da massa específica. A partir da mudança do perfil da reta, observada pela mudança do coeficiente angular, foi determinada a TIAC, conforme metodologia proposta por Pinheiro (2014).

3.2.4 Ponto de Fluidez

O ponto de fluidez revela a temperatura abaixo da qual o óleo não flui sob a ação gravitacional e onde as propriedades reológicas do petróleo mudam drasticamente, passando a comportar-se como substância semi-sólida. Esta mudança de comportamento está associada à formação e ao crescimento dos cristais de parafina no seio do petróleo (BARRETO et al., 2011).

O ponto de fluidez foi determinado num medidor de ponto de fluidez Herzog HCP852, conforme a ASTM D97-12. Este equipamento fornece a temperatura do ponto de fluidez com uma incerteza de 3,0°C.

3.2.5 Grau API

A densidade relativa a 60°F é expressa em °API, uma escala hidrométrica idealizada pelo *American Petroleum Institute* – API, juntamente com a *National Bureau of Standards*, utilizada para medir a densidade relativa de líquidos. Para a determinação do °API é utilizada a Equação 7 com o valor da densidade relativa (d) na temperatura de 60°F.

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{d_{\left(\frac{60F}{60F}\right)}} - 131,5 \quad [7]$$

Geralmente, petróleos com °API maior que 31,1 são considerados leves, chamados de parafínicos; petróleos com °API entre 22,1 e 31,1 são considerados médios, chamados de naftênicos; óleos com °API menor que 22 são classificados como óleos pesados e abaixo de 10 são considerados extrapesados (THOMAS, 2004).

3.3 PLANEJAMENTO ESTATÍSTICO DOS EXPERIMENTOS

Segundo Neto, Scarminio e Bruns (2001) usando planejamentos experimentais baseados em princípios estatísticos, os pesquisadores podem extrair do sistema em estudo o máximo de informação útil, fazendo um número mínimo de experimentos, o que resulta na redução de custos. Além disso, permite análise simultânea de variáveis e das informações obtidas com os experimentos, além da determinação dos erros experimentais.

Para um mapeamento das condições experimentais foram selecionadas três variáveis que se supõe ter influência sobre a capacidade de adsorção das fibras. Estas variáveis (chamadas de variáveis independentes) são: volume de petróleo, temperatura e agitação do sistema. Cada uma dessas variáveis independentes (são aquelas que podem ser manipuladas) foi investigada em dois níveis. Esse tipo de planejamento é chamado de planejamento fatorial. A variável Resposta, neste estudo foi a sorção, determinada através da Equação 8 apresentada a seguir na seção 3.4, é chamada de variável dependente.

Segundo Calado e Montgomery (2003), o planejamento fatorial permite uma combinação de todas as variáveis em todos os níveis, obtendo-se a análise de uma variável sujeita a todas as combinações das demais. Esse tipo de planejamento é muito utilizado para saber quais variáveis têm influência sobre o processo investigado. A representação de um planejamento fatorial em dois níveis é 2^k , onde 2 indica o número de níveis e k o número de fatores.

Neste estudo, k é igual a 3, pois foram três as variáveis investigadas: volume de petróleo, temperatura e agitação, levando a um fatorial de 2^3 . Nesse planejamento seria necessária a realização de 8 ensaios. Para a determinação dos erros experimentais esses ensaios deveriam ser repetidos (em duplicata, por exemplo), mas esse tipo de planejamento, muitas vezes, necessita da realização de muitos experimentos (em nosso estudo, seriam 16 experimentos, caso fossem feitos em duplicata), o que demandaria maior quantidade de materiais e a geração de grande quantidade de resíduos. Por esses motivos, substituiu-se a repetição dos experimentos pela adição de pontos centrais, em que se realiza a repetição do ponto central dos valores experimentais por três vezes. Dessa maneira, foram realizados 11 experimentos, 5 ensaios a menos do que seria necessário se fizéssemos cada medida em duplicata.

Esse planejamento estatístico foi realizado com o petróleo 1 que possui maior grau de parafinização em relação ao petróleo 2, visando a determinação das variáveis relevantes no processo de adsorção investigado. Os ensaios foram realizados utilizando-se dois níveis de cada uma das variáveis, (A) volume de petróleo (5,0 e 10,0 mL), (B) temperatura (25 e 40°C) e (C) agitação do sistema (0 e 180 rpm), conforme apresentado na Tabela 6. O tempo de contato entre a

fibra (0,500 g) e o petróleo foi de 60 minutos, conforme realizado por Annunciado, Sydenstricker e Amico (2005), e o volume total da mistura água/petróleo foi de 100 mL.

Tabela 6 – Variáveis independentes.

	Nível (-)	Nível (+)	Ponto central (PC)
Volume de Petróleo (mL)	5,0	10,0	7,5
Temperatura (°C)	25	40	32,5
Agitação do sistema (rpm)	0	180	90

Fonte: Autor.

Os valores do volume de petróleo utilizados foram escolhidos após testes preliminares; a temperatura mínima foi escolhida a partir do ponto de fluidez do petróleo 1 (apresentado na seção 4.2) e a temperatura máxima foi determinada através do acréscimo de 60% no valor mínimo adotado para a temperatura, a fim de garantir um intervalo em que fosse possível observar a influência da temperatura sobre a capacidade de adsorção da fibra; agitação mínima do sistema foi escolhida considerando-se um sistema estático e a agitação máxima foi definida respeitando o limite de trabalho do equipamento.

3.4 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

O processo de adsorção em estudo ocorre progressivamente ao longo de um período de tempo até que os sítios adsorventes disponíveis estejam ocupados. Assim, o estudo da cinética visa determinar qual é o tempo necessário para que a adsorção atinja seu máximo e permaneça constante. A fim de estudar o efeito do tempo na capacidade de adsorção, este foi progressivamente aumentado a cada experimento, mantendo-se os outros parâmetros constantes.

Para construir a curva da cinética de adsorção da fibra, foram utilizados os dois petróleos caracterizados previamente. Em cada experimento foram utilizados 5

mL de petróleo, 95 mL de água e 0,5000 g de fibra (medido em uma balança analítica Shimadzu AX200 com precisão de +/-0,0001 g). A mistura água, petróleo e fibra foi colocada em um banho Dubnoff Q226M1, da marca Quimis, na temperatura de 40°C (+/- 0,5°C), e agitação de 180 rpm. Depois de transcorrido o tempo definido, a mistura foi filtrada a vácuo com o auxílio de papel filtro quantitativo (diâmetro da maioria dos poros de 8 µm), e o produto obtido, constituído pela fibra mais o material sorvido, foi pesado em balança analítica. Para o sistema utilizando o petróleo 1 foram adotados os tempos de equilíbrio de 5, 10, 20, 40, 50 e 60 minutos. Para o sistema utilizando o petróleo 2 foram adotados os tempos de 1, 3, 5, 10, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos. Cada ponto da curva foi realizado em duplicata.

Por possuírem TIAC de 34°C (petróleo 1) e 35°C (petróleo 2) e ponto de fluidez de 25°C (petróleo 1) e 30°C (petróleo 2), os experimentos de cinética de adsorção foram realizados na temperatura de 40°C, a fim de garantir que não haveria formação de cristais nos óleos.

Os valores obtidos foram utilizados no cálculo do balanço de massa, onde a sorção foi expressa na forma de quantidade de óleo adsorvido por massa seca da fibra de acordo com a Equação 8.

$$S = \frac{(S_t - S_o)}{S_o} \quad [8]$$

Sendo S a capacidade de sorção da fibra, expressa em grama de material adsorvido por grama de fibra ($g_{\text{adsorvato}}/g_{\text{adsorvente}}$), S_t a massa total da amostra após a sorção e S_o a massa inicial da fibra seca. Os valores obtidos foram utilizados para construir as isotermas com a cinética de adsorção.

3.5 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

Devido ao fato de o número de sítios disponíveis para a adsorção ser fixo, a sorção ocorre até o equilíbrio ser atingido. Para a investigação da quantidade

de petróleo necessária para “saturar” a fibra, ou seja, para a determinação do maior volume de petróleo que pode ser sorvido pela fibra, foi construída a curva do equilíbrio de adsorção.

Nos experimentos foram utilizadas quantidades fixas de 0,5000 g da fibra e volumes crescentes de 0, 2, 4, 6, 8 e 10 mL do petróleo 2, menos viscoso, sendo o restante do volume completado com água até que o volume final da mistura água/petróleo de 100 mL fosse obtido. Os experimentos foram realizados em um banho Dubnoff Q226M1, da marca Quimis, na temperatura de 40°C (+/- 0,5°C), e agitação de 180 rpm. Depois de transcorrido o tempo definido de 1 hora (que foi o tempo encontrado no estudo da cinética de adsorção como tempo necessário para que o petróleo 2 atinja o equilíbrio), a mistura foi filtrada a vácuo, com a utilização de um filtro de tecido não tecido (TNT), e o produto obtido, constituído pela fibra mais o material sorvido, foi pesado em balança analítica de precisão Shimadzu AX200 com precisão de +/- 0,0001 g).

Os valores obtidos foram utilizados no cálculo do balanço de massa, onde a sorção foi expressa na forma de quantidade de óleo adsorvido por massa seca da fibra de acordo com a Equação 8.

3.6 MODELAGEM MATEMÁTICA

O estudo do equilíbrio de adsorção fornece informação sobre a capacidade de adsorção de um determinado adsorvente e é representado por uma isoterma de adsorção, que é caracterizada por certos valores constantes, que expressam propriedades da superfície e a afinidade do adsorvente. Neste trabalho, a regressão linear dos modelos de Freundlich (Equação 2), Langmuir (Equação 4) e Temkin (Equação 6) foi utilizada para obtenção dos valores estimados solicitados pelo pacote de tratamento gráfico para a realização da regressão não linear dos dados.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos na caracterização da fibra, através da determinação de seu teor de hemicelulose, celulose e lignina, análise termogravimétrica, microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura; na caracterização dos petróleos, através da determinação da massa específica, viscosidade, temperatura inicial de aparecimento de cristais, ponto de fluidez e grau API; no planejamento estatístico dos experimentos e no estudo da cinética de adsorção do petróleo pelas fibras. Por fim, é apresentado o estudo do equilíbrio de adsorção e a correlação de seus resultados através dos modelos de Freundlich, Langmuir e Temkin.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA FIBRA

A seguir, são descritos os resultados da caracterização da fibra através da determinação de seu teor de hemicelulose, celulose e lignina, análise termogravimétrica e microscopia óptica e eletrônica de varredura.

4.1.1 Teor de Hemicelulose, Celulose e Lignina

As fibras vegetais, também chamadas de materiais lignocelulósicos, são compostas basicamente por celulose, hemicelulose e lignina, além de pequenas quantidades de outros componentes. De acordo com Silva et al. (2009), a hemicelulose é bastante hidrofílica, contém considerável grau de ramificação entre suas cadeias, com natureza altamente amorfa. Já as estruturas de celulose e lignina possuem caráter hidrofóbico, o que facilita o processo de adsorção do óleo pela fibra.

A análise da composição química pelo método de Van Soest foi realizada com o objetivo de determinar a porcentagem em massa de lignina, celulose e hemicelulose presente na fibra (Tabela 7). Revelando que 48,00% do material que compõe a fibra apresenta características oleofílicas e 40,08% de material possui características hidrofílicas. Tal composição reflete na seletividade da sorção, favorecendo a adsorção do petróleo frente à da água presente no meio. Assim, é possível assumir que a maior parte do material adsorvido pela fibra seja petróleo, embora parte da massa adsorvida possa ser atribuída à água.

Tabela 7 – Teor de hemicelulose, celulose e lignina presentes na fibra obtida da bananeira, em porcentagem de peso (%).

Autor(es)	LIG	CEL	HEM
Este trabalho	11,63	36,37	40,08
Teli e Valia (2013)	13,30	57,64	29,05
Sathishkumar et al. (2013)	5	83	-
Reddy e Yang (2005) apud Guimarães (2012)	5 - 10	60 – 65	6 - 8
Sreekumar et al. (2008)	5	63 - 64	19
Shedden (1978) e Torres (1981) apud Roja e Neves (2002)	11,73	53,50	15,92

LIG = lignina; CEL = celulose; HEM = hemicelulose.

Fonte: Autor.

O teor de hemicelulose, celulose e lignina obtido foi comparado com valores relatados na literatura (Tabela 7). Os resultados apresentados por todos os autores indicam uma porcentagem maior das estruturas oleofílicas (lignina + celulose) em relação às estruturas hidrofílicas (hemicelulose) na composição da fibra de bananeira, característica favorável para a utilização desta fibra como material sorvente em misturas água/óleo. As diferenças existentes entre os valores encontrados pelos diversos autores podem ser atribuídas às diferenças no tipo de banana analisada ou, mesmo analisando uma mesma espécie, os valores podem variar muito quando são analisadas partes diferentes do vegetal. Além disso, os autores utilizaram métodos diferentes para a determinação dos componentes da fibra. Neste trabalho foi utilizada a metodologia proposta por Van Soest e Wine (1967) a qual forneceu resultados

mais próximos dos valores obtidos por Teli e Valia (2013), que adotou a metodologia proposta por Moubasher, Abdel-Hafez e Mohanram (1982).

4.1.2 Termogravimetria

A Figura 13 mostra a análise termogravimétrica da fibra de bananeira, onde observam-se três estágios de perda de massa. No primeiro estágio, entre 22 e 117,5°C, ocorreu perda de massa de 12,5%. Essa primeira perda de massa é atribuída à perda de umidade e de substâncias voláteis presentes na fibra. No segundo estágio, entre 243,5°C e 375°C, a perda de massa foi de 57,5%. Neste segundo evento ocorre a despolimerização da hemicelulose e a quebra das ligações glicólicas da celulose (BECKER et al., 2011). No terceiro estágio, observado de 375°C até os 800°C, a perda de massa foi lentamente diminuindo até restar 10,3% do material. De acordo com Becker et al. (2011), a perda de massa observada nesse intervalo pode ser atribuída à decomposição dos subprodutos formados no segundo estágio e, segundo Yang et al. (2007), à continuidade da decomposição da lignina que ocorre numa faixa de temperatura de 160 a 900°C. A perda de massa total observada na faixa de temperatura estudada (entre 20 e 800°C) foi de 89,7%. A primeira derivada foi utilizada para auxiliar na identificação das diferentes etapas obtidas no comportamento termogravimétrico.

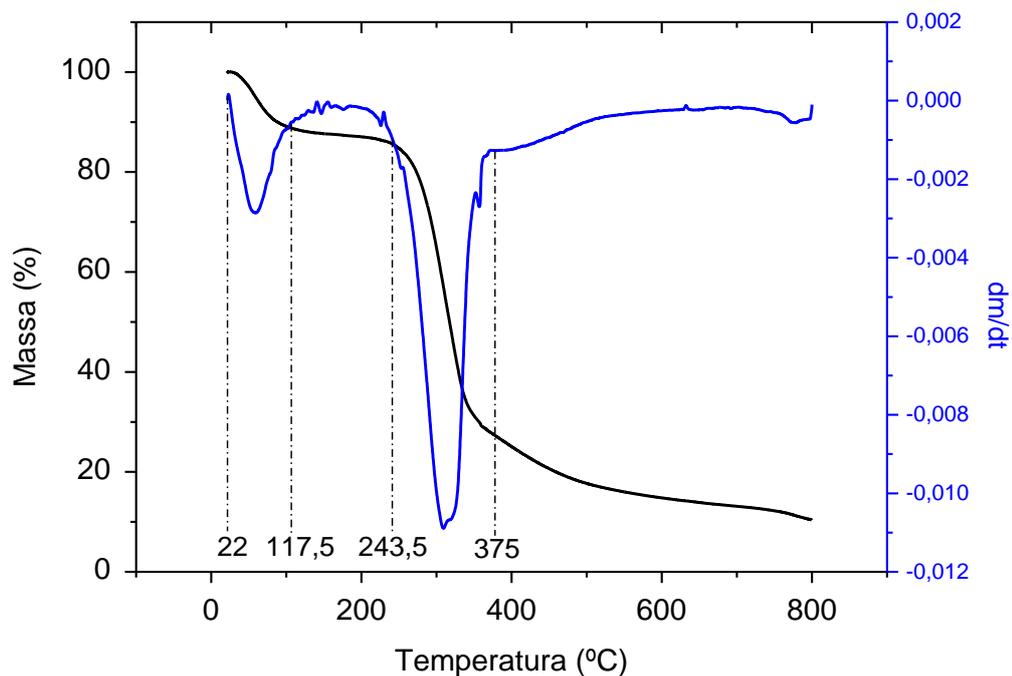


Figura 13 – Curva de termogravimetria da fibra de bananeira.
Fonte: Autor.

Yang et al. (2007) estudaram a pirólise dos três principais componentes das biomassas (hemicelulose, celulose e lignina). Os autores relatam que a hemicelulose apresentou perda de massa principalmente entre 220-315°C e a celulose entre 315-400°C. Entretanto, a decomposição da lignina foi mais difícil, sua perda de massa ocorreu a uma taxa muito baixa e em um grande intervalo de temperatura, de 160 a 900°C.

Comparando a análise termogravimétrica obtida neste trabalho com os resultados apresentados por Yang et al. (2007), percebemos que os resultados são semelhantes. O intervalo de temperatura que atribuímos à decomposição da hemicelulose e da celulose, chamado nesse estudo de segundo estágio, é bem próximo ao intervalo relatado por Yang para a decomposição desses componentes. A etapa final da perda de massa, chamada de terceiro estágio, foi atribuída à decomposição dos subprodutos formados no segundo estágio por Becker et al. (2011) e à continuidade de decomposição da lignina por Yang et al. (2007). É importante ressaltar que no estudo realizado por Yang os constituintes foram analisados separadamente, permitindo a identificação dos

intervalos de perda de massa sem interferências ou sobreposições. No presente estudo a fibra foi analisada em sua forma *in natura*, ou seja, com a presença integral de seus constituintes.

4.1.3 Microscopia Óptica

A Figura 14 apresenta a superfície da fibra observada com aumento de 100 vezes, no microscópio óptico. Através da observação desta figura percebe-se que não há porosidade capaz de proporcionar sorção ao longo do corpo externo da fibra.

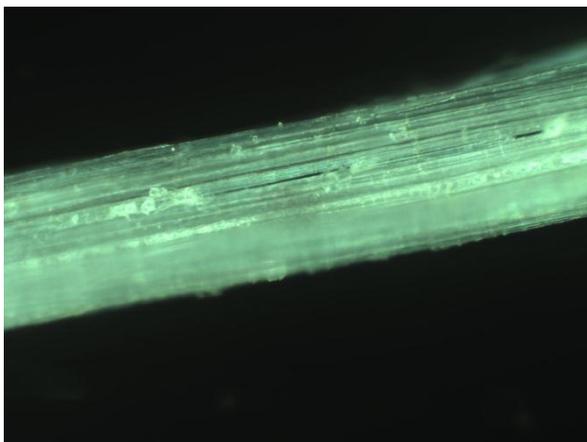


Figura 14 – Microscopia óptica da superfície da fibra com aumento de 100 vezes.
Fonte: Autor.

4.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

Na Microscopia Eletrônica de Varredura da seção transversal da fibra podem ser observados poros com diâmetros variados. Na Figura 15, foram identificados poros com abertura do canal de até 25 micrômetros no eixo maior (eixo x) e na Figura 16, poros com abertura do canal de até 14 micrômetros na direção do eixo menor (eixo y). O formato elíptico dos canais pode ser

resultado do manuseio da fibra, especialmente na etapa de preparo e corte, onde a lâmina cortante pode ter provocado uma deformação no formato natural dos poros. A capacidade de adsorção apresentada pela fibra do pseudocaule da bananeira pode ser atribuída, entre outros fatores, como, ao grau de hidrofobicidade e à estrutura molecular dos compostos, à existência desses poros.

É importante destacar que no microscópio eletrônico a fibra é irradiada por um feixe de elétrons, gerando imagens com grande resolução e profundidade de foco. A incidência desse feixe de elétrons faz com que a observação da abertura do canal seja comprometida, pois promove a deformação da estrutura fazendo os poros, aos poucos, ressecarem.

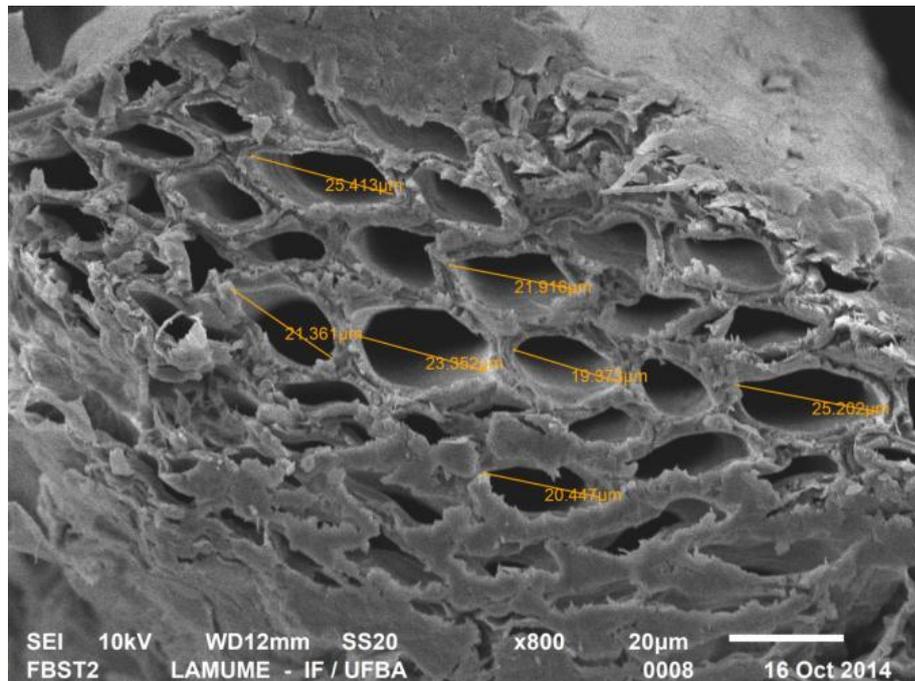


Figura 15 – Microscopia eletrônica de varredura da seção transversal da fibra com aumento de 800 vezes e marcação da abertura dos poros no eixo maior.

Fonte: Autor.

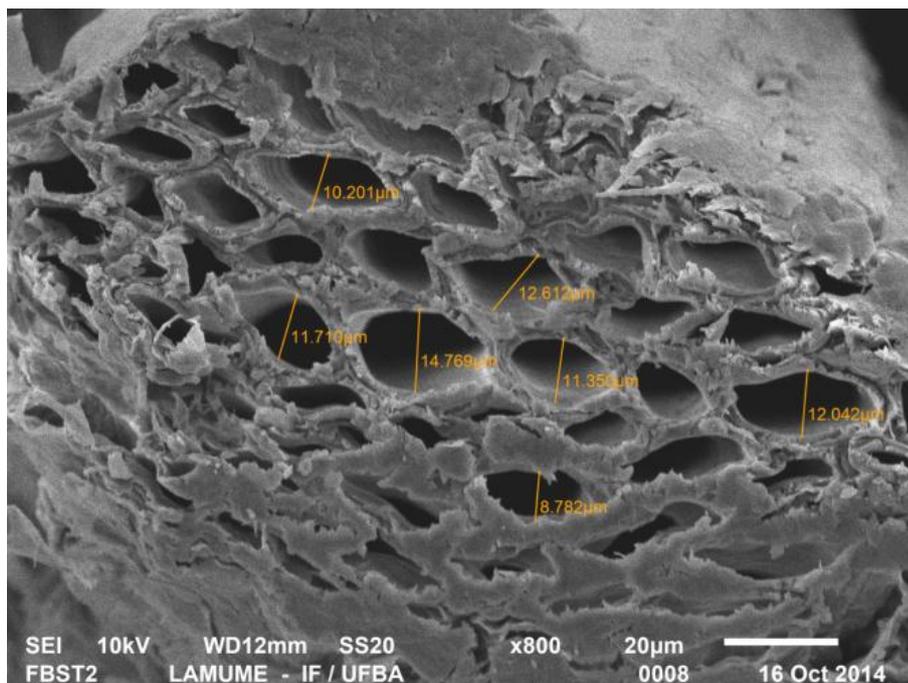


Figura 16 – Microscopia eletrônica de varredura da seção transversal da fibra com aumento de 800 vezes e marcação da abertura dos poros no eixo menor.
Fonte: Autor.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS PETRÓLEOS

Os dados da caracterização dos petróleos 1 e 2 encontram-se na Tabela 8, onde observa-se que o petróleo 2 possui maior massa específica, menor grau API e viscosidade em relação ao petróleo 1.

Tabela 8 – Propriedades físicas dos petróleos.

	Petróleo 1	Petróleo 2
TIAC (°C)	34*	35
Ponto de fluidez (°C)	25*	30
Viscosidade a 40°C (cp)	10.49*	9.384
Massa específica a 40°C (g.cm⁻³)	0.8064*	0.8473
Massa específica a 25°C (g.cm⁻³)	0.8189*	0.8607
°API	40.07*	32.2

Fonte: *Pinheiro (2014).

É possível perceber nos dados da Tabela 6 que os óleos analisados são parafínicos, pois possuem °API maior que 31,1. De acordo com Tarantino (2013) e Barreto et al. (2011), a maior parte dos petróleos produzidos na Bahia são classificados como parafínicos. Thomas (2004) é mais abrangente ao afirmar que grande parte do petróleo oriundo do nordeste brasileiro é parafínico, o que confirma o grau API encontrado para os petróleos 1 e 2. O ponto de fluidez do petróleo 1 é 25°C, então tomamos o cuidado de não realizar experimentos de sorção abaixo desta temperatura, a fim de garantir que o óleo estivesse fluido durante os experimentos. Já o petróleo 2 possui ponto de fluidez de 30°C, então, para garantir o escoamento do óleo, os experimentos utilizando este óleo foram realizados acima dessa temperatura.

4.3 PLANEJAMENTO ESTATÍSTICO DOS EXPERIMENTOS

O petróleo utilizado nesta etapa do trabalho foi o petróleo 1, que é um óleo mais parafínico em relação ao petróleo 2. A menor temperatura utilizada foi de 25°C, que é o limite do ponto de fluidez deste óleo.

A Tabela 9 apresenta o planejamento estatístico dos experimentos, onde o sinal (-) indica o nível menor e o (+) indica o nível maior de cada variável independente, e os resultados obtidos. As três últimas linhas indicam o ponto central (PC), obtido através da média simples dos pontos máximo e mínimo. A última coluna à direita (Resposta), apresenta os valores da sorção obtidos através da Equação 8, expressos em $g_{adsorvato}/g_{adsorvente}$, que quantifica a variável dependente.

Tabela 9 – Planejamento estatístico experimental 2^3 com 3 repetições no ponto central.

	(A) Volume petróleo	(B) Temperatura	(C) Agitação	Resposta (Sorção)
1	-	-	-	6,45
2	+	-	-	14,04
3	-	+	-	5,37
4	+	+	-	13,26
5	-	-	+	7,31
6	+	-	+	14,24
7	-	+	+	5,51
8	+	+	+	11,91
9	PC	PC	PC	8,01
10	PC	PC	PC	8,48
11	PC	PC	PC	6,85

Fonte: Autor.

Os dados experimentais obtidos foram tratados por um pacote estatístico para obtermos as análises dos resultados e a identificação das variáveis significativas para o processo.

O pacote investiga e modela a relação entre as variáveis estudadas e fornece os efeitos, erros padrão, $T(4)$ (indicando a diferença calculada em unidades de desvio-padrão), os coeficientes e os erros padrão dos coeficientes. Os efeitos representam a variação da variável dependente (Resposta) em função da variação da variável independente, assim, quanto maior o valor do efeito, maior é sua influência sobre a Resposta. O erro padrão avalia a precisão do cálculo da média populacional, então, quanto melhor a precisão no cálculo da média populacional, menor será o erro padrão. O valor de $T(4)$ indica o tamanho da diferença em relação à variação dos dados na amostra. O coeficiente representa a equação do plano e o erro padrão do coeficiente indica o erro associado aos coeficientes.

Tabela 10 – Efeitos estimados.

Fator	Efeito	Erro padrão	T(4)	Coefficiente	Erro padrão coeficiente
Variáveis/ Intercepção	9,2209	0,4781	19,2858	9,2209	0,4781
(A)	7,2025	1,1213	6,4234	3,6012	0,5606
(B)	-1,4975	1,1213	-1,3355	-0,7487	0,5606
(C)	-0,0375	1,1213	-0,0334	-0,0187	0,5606
A com B	-0,0575	1,1213	-0,0513	-0,0287	0,5606
A com C	-0,5375	1,1213	-0,4794	-0,2687	0,5606
B com C	-0,5675	1,1213	-0,5061	-0,2837	0,5606

Fonte: Autor.

A Equação 9 foi obtida a partir dos dados apresentados na Tabela 10. Esta equação é chamada de equação empírica, pois através dela é possível prever resultados para valores não testados experimentalmente dentro da faixa dos valores testados.

$$R = 9,2209 + 3,6012A - 0,7487B - 0,0187C - 0,0287AB - 0,2687AC - 0,2837BC \quad [9]$$

Onde R é a resposta, sorção, A é o volume de petróleo utilizado, B é a temperatura, C é a agitação do sistema.

O valor de R^2 obtido foi 91,58, indicando que 91,58% dos resultados podem ser explicados pelo modelo. O valor obtido representa um bom coeficiente de determinação do modelo.

A Tabela 11 apresenta a análise de variância também conhecida como ANOVA (*Analysis of variance*), utilizada para aceitar ou rejeitar, estatisticamente, as hipóteses investigadas com os experimentos. O objetivo desta técnica é analisar a variação média dos resultados dos testes e demonstrar quais são os fatores que realmente produzem efeitos (principais e de interação) significativos nas respostas de um sistema (GALDÁMEZ, 2002).

Na análise estatística o exame dos resíduos é fundamental para a avaliação da qualidade do ajuste de qualquer modelo. Cada soma dos quadrados está associada a certo número de graus de liberdade e a divisão de cada soma

quadrática pelos respectivos graus de liberdade gera a média quadrática. O único valor de $F_{\text{calculado}}$ maior que o F_{tabelado} (6,16) é o referente à variável A (volume de petróleo) por isso, seu p-valor é menor que 0,05. De acordo com MacMillan et al. (2007), o p-valor é um dado estatístico que detalha o quanto existe de evidência para rejeitar a explicação mais comum para o conjunto de dados. De um ponto de vista mais prático, em nosso estudo consideramos que uma variável é avaliada como significativa quando seu p-valor for menor que 5%. A análise de variância confirma que, para 95% de confiança, dentre as variáveis investigadas, a que influencia a sorção da fibra é a variável A (volume de petróleo), pois é a única que apresentou p-valor abaixo de 0,05.

O valor de $F_{\text{calculado}}$ apresentado na Tabela 11 para a variável A é superior ao valor de F_{tabelado} , podendo-se considerar a regressão significativa para essa variável não apenas estatisticamente, mas também útil para fins preditivos. Assim, pode-se deduzir que o modelo obtido na Equação 9 foi preditivo, sendo possível sob este critério gerar a respectiva superfície de resposta.

Tabela 11 – Análise da Variância ANOVA.

Fator	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	F calculado	p-valor
(A)	103,7520	1	103,7520	41,2602	0,0030
(B)	4,4850	1	4,4850	1,7836	0,2526
(C)	0,0028	1	0,0028	0,0011	0,9749
A com B	0,0066	1	0,0066	0,0026	0,9616
A com C	0,5778	1	0,5778	0,2298	0,6567
B com C	0,6441	1	0,6441	0,2561	0,6394
Erro	10,0583	4	2,5146		
Total SS	119,5267	10			

Fonte: Autor.

Foram obtidas superfícies de resposta que possibilitam a identificação das condições que provocaram maior sorção pela fibra. Observando a Figura 17 percebe-se que o volume de petróleo (A) apresentou grande influência no sistema em estudo, enquanto a temperatura (B) não provocou alterações

significativas. A legenda no canto direito da figura mostra a equivalência entre a escala de cores e a sorção, em $g_{\text{adsorvato}}/g_{\text{adsorvente}}$.

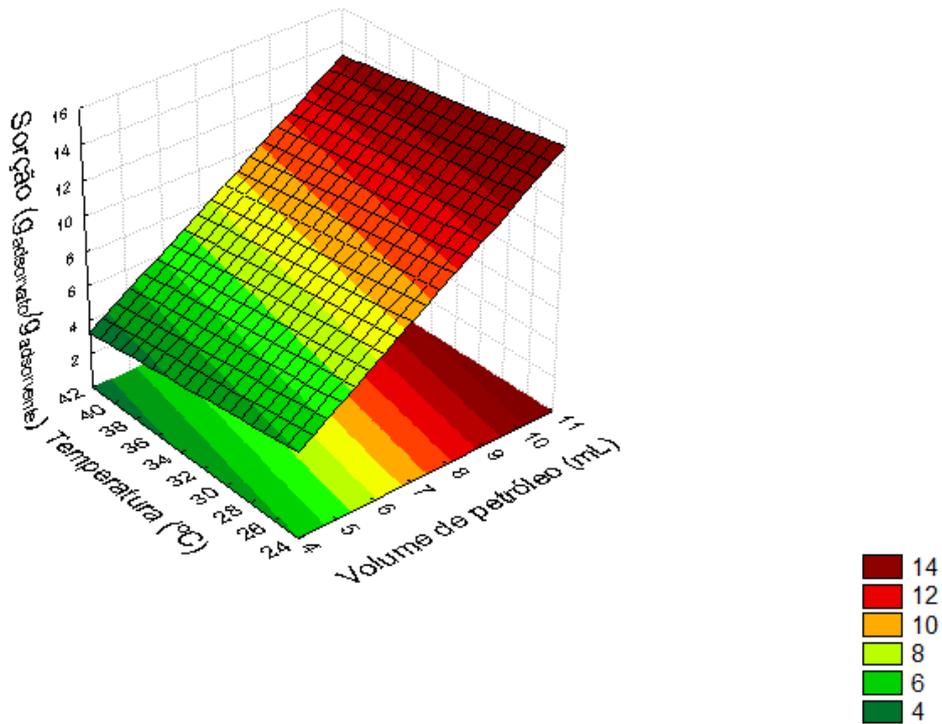


Figura 17 – Superfície de resposta – volume de petróleo x temperatura.
Fonte: Autor.

Na Figura 18 é apresentada a superfície de resposta gerada pela interação entre o volume de petróleo (A) e a agitação (C). É possível perceber que o volume de petróleo apresentou grande influência no sistema em estudo, enquanto a agitação não provocou alterações significativas.

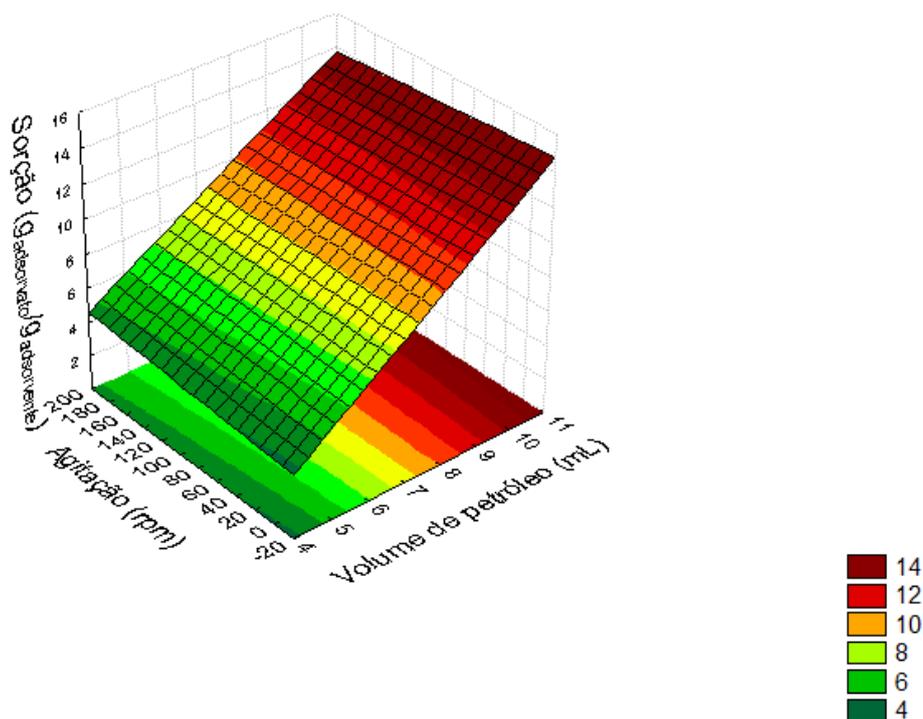


Figura 18 – Superfície de resposta – volume de petróleo x agitação.
Fonte: Autor.

Santos (2005) também realizou um planejamento estatístico para determinação das variáveis com influência sobre o sistema em estudo e uma das variáveis investigadas foi a rotação (agitação) do sistema. O sistema em análise consistia em experimentos para determinação da capacidade de adsorção de gasolina dispersa em água pelas biomassas de sabugo de milho, serragem de madeira, mesocarpo de coco e bagaço de cana, e os níveis de rotação analisados foram de 200 e 600 rpm, com ponto central de 400 rpm. O autor também descreve que a variável rotação não apresentou influência significativa sobre os valores da capacidade de adsorção para as biomassas estudadas. Santos (2005) destaca que mesmo sem apresentar influência sobre a capacidade de adsorção das biomassas utilizadas, a variável rotação pode apresentar efeitos cinéticos.

A Figura 19 apresenta a superfície de resposta gerada pela interação entre a temperatura (B) e a agitação (C). É possível perceber que a agitação do sistema não provocou alterações significativas na sorção e que a temperatura (B) apresentou influência mais efetiva no sistema do que a agitação, tendo sido encontrado maiores valores de sorção (Resposta) em menores temperaturas,

característica de processos de fisissorção. Apesar da existência de uma linha de tendência indicando maior sorção em menores temperaturas, a temperatura e agitação não são variáveis estatisticamente significativas para o sistema em estudo, nas condições estabelecidas.

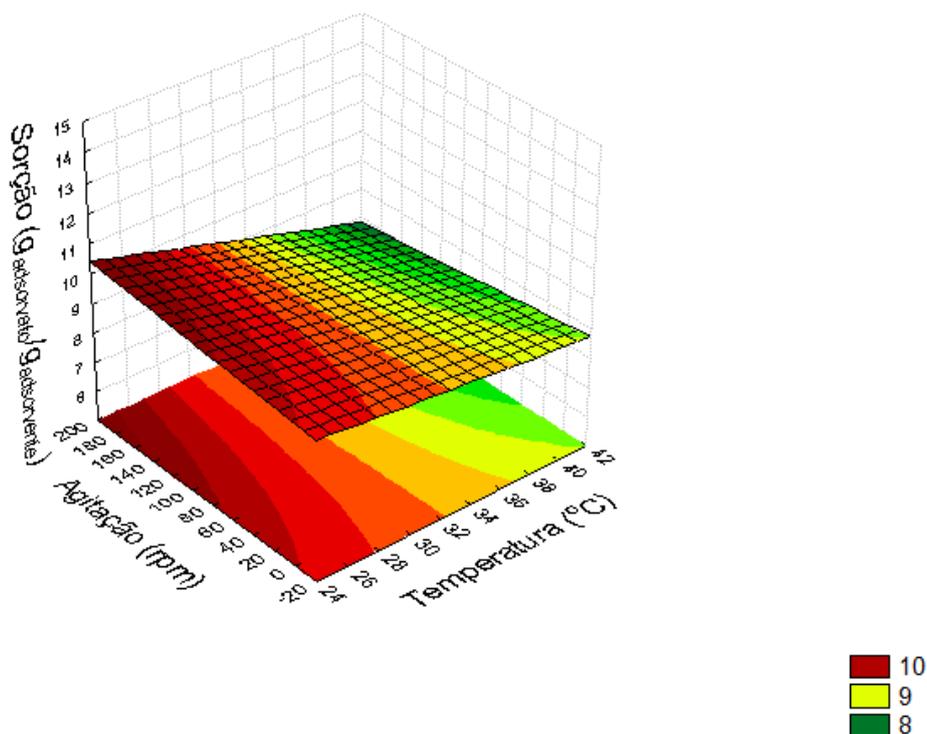


Figura 19 – Superfície de resposta – temperatura x agitação.
Fonte: Autor

4.4 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

As curvas de cinética de adsorção (Figura 20) foram construídas com valores obtidos nos experimentos, onde a capacidade de adsorção de óleo pelas fibras foi monitorada de 0 a 60 minutos. As curvas cinéticas são apresentadas na forma de capacidade de adsorção da fibra, ou seja, quantos gramas de adsorvato foram adsorvidos por grama de biomassa, em função do tempo de contato.

Como esperado, a capacidade de adsorção das fibras cresce com o aumento do tempo de contato entre a fibra e a mistura água/óleo até atingir valor constante, saturação da fibra.

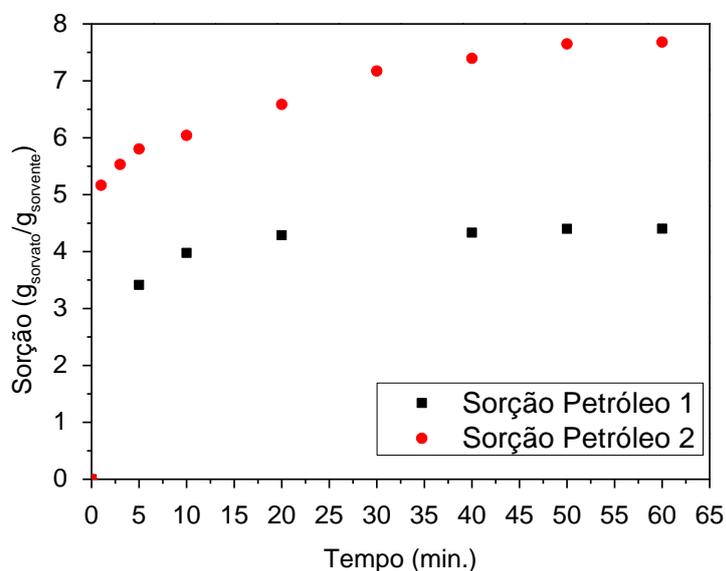


Figura 20 – Curvas de cinética de adsorção da fibra de bananeira para petróleo 1 e petróleo 2 à 40°C e 180 rpm.

Fonte: Autor.

As curvas de cinética de adsorção apresentadas na Figura 20 revelaram que o petróleo 1, mais viscoso, atingiu o equilíbrio a partir de 20 minutos de contato entre a fibra e o sistema, enquanto o petróleo 2, menos viscoso, teve uma cinética de sorção mais lenta, atingindo o equilíbrio em torno de 60 minutos após o contato entre a fibra e o sistema. Em contrapartida, a capacidade de adsorção da fibra em contato com o petróleo 2 foi maior (7,7 g_{adsorvato}/g_{adsorvente}) que com o petróleo 1 (4,26 g_{adsorvato}/g_{adsorvente}). Considerando um tempo de contato entre a fibra e o sistema de 60 minutos, a capacidade de adsorção da fibra foi cerca de 60% maior para o petróleo 2 do que para o petróleo 1.

O fato de a fibra ter adsorvido maior massa do petróleo 2 e menor massa do petróleo 1 pode ser explicado devido ao óleo 1, com maior viscosidade e maior grau API, apresentar maior dificuldade em escoar para dentro dos poros da fibra, devido a sua parafinização, diminuindo sua sorção pela fibra.

Teas et al. (2001) descreve que o aumento da viscosidade do óleo reduz a taxa de sorção no interior dos poros e capilares dos materiais sorventes, devido ao aumento da aderência sobre a superfície do material e no interior dos poros durante a drenagem.

4.5 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

A Figura 21 apresenta os resultados obtidos, onde se percebe que o equilíbrio foi atingido a partir da utilização de 4,0 mL de petróleo e 96,0 mL de água para 0,5 g de fibra.

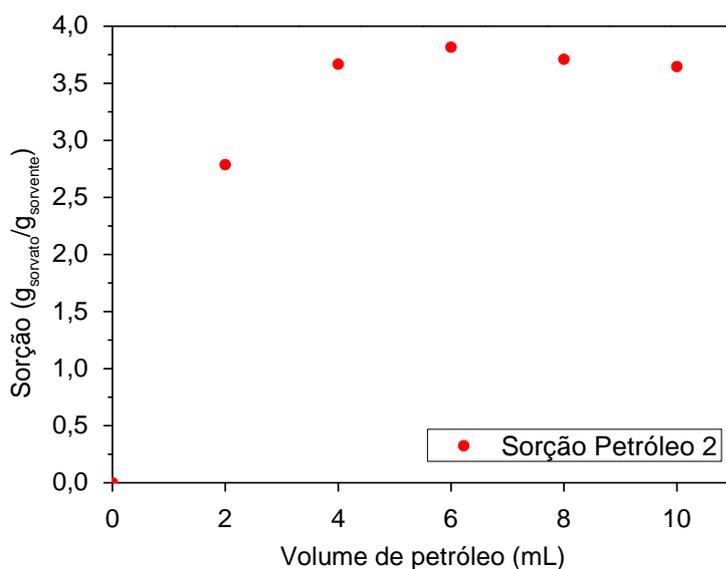


Figura 21 – Curva de equilíbrio de adsorção da fibra de bananeira para o petróleo 2 à 40°C e 180 rpm.

Fonte: Autor.

A capacidade de adsorção obtida foi de $3,7 \text{ g}_{\text{adsorvato}}/\text{g}_{\text{adsorvente}}$, valor diferente do observado na curva de cinética de adsorção, que foi de $7,7 \text{ g}_{\text{adsorvato}}/\text{g}_{\text{adsorvente}}$. Todas as condições e os procedimentos experimentais adotados para a construção de ambas as curvas foram iguais, exceto o filtro utilizado na etapa de filtração. Por se tratar de uma análise gravimétrica, a pesagem do material adsorvente e do material adsorvido é uma etapa muito importante para a

determinação da capacidade de adsorção da fibra. Por isso, devido ao tecido não tecido (TNT) ser um material que possui diâmetro dos poros maior que o papel quantitativo, permitiu a passagem de maior quantidade do fluido, água e óleo, restando como filtrado um material mais seco, com menor massa. Essa diferença na condição experimental justifica a discrepância no valor encontrado para a capacidade de adsorção da fibra na curva de cinética e de equilíbrio de adsorção.

A comparação dos resultados obtidos com outros dados de adsorção relatados na literatura não é adequada porque além das diferenças existentes entre as metodologias adotadas por diversos autores, as características dos óleos utilizados nos experimentos também afetam a capacidade de adsorção.

4.6 MODELAGEM MATEMÁTICA

Os resultados experimentais do equilíbrio de adsorção foram correlacionados utilizando os modelos propostos por Freundlich, Langmuir e Temkin. Os parâmetros foram ajustados através das equações lineares e não lineares dos modelos propostos.

4.6.1 Freundlich

A correlação dos resultados experimentais do equilíbrio de adsorção através do modelo proposto por Freundlich utilizando sua equação não linear (Equação 1) e linear (Equação 2) estão representados nas Figuras 22 e 23, respectivamente.

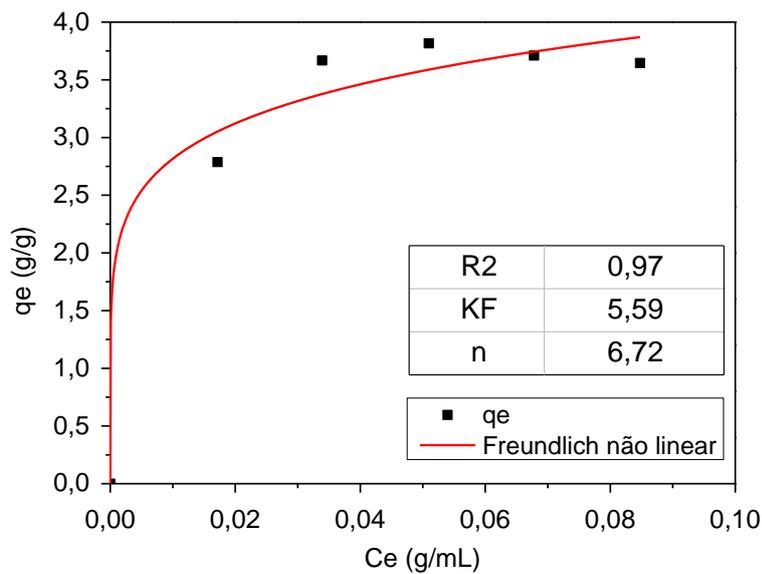


Figura 22 – Curva de equilíbrio de adsorção ajustada pelo modelo de Freundlich não linear.
 Fonte: Autor.

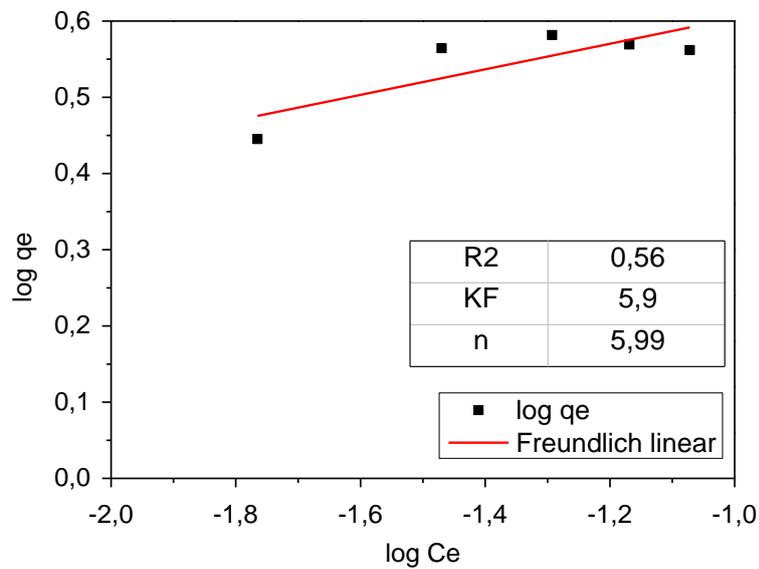


Figura 23 – Curva de equilíbrio de adsorção ajustada pelo modelo de Freundlich linear.
 Fonte: Autor.

Comparando as Figuras 22 e 23 percebe-se que os resultados se ajustaram melhor ao modelo de Freundlich através da regressão não linear, em comparação com a regressão linear. Os valores obtidos para os parâmetros da

isoterma de Freundlich (K_F e n) exibiram valores próximos tanto para o ajuste não linear quanto para o linear.

4.6.2 Langmuir

Os resultados experimentais do equilíbrio de adsorção também foram correlacionados utilizando o modelo proposto por Langmuir através de sua equação não linear (Equação 3) e linear (Equação 4) e encontram-se representados nas Figuras 24 e 25, respectivamente.

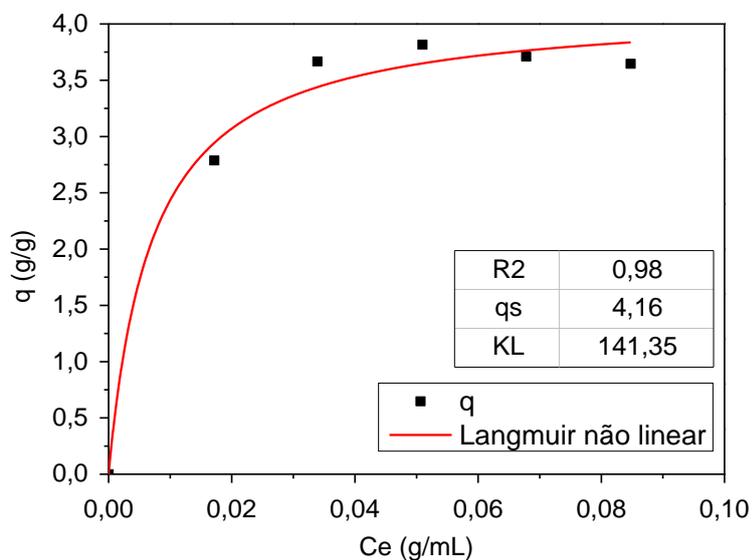


Figura 24 – Curva de equilíbrio de adsorção ajustada pelo modelo de Langmuir não linear.

Fonte: Autor.

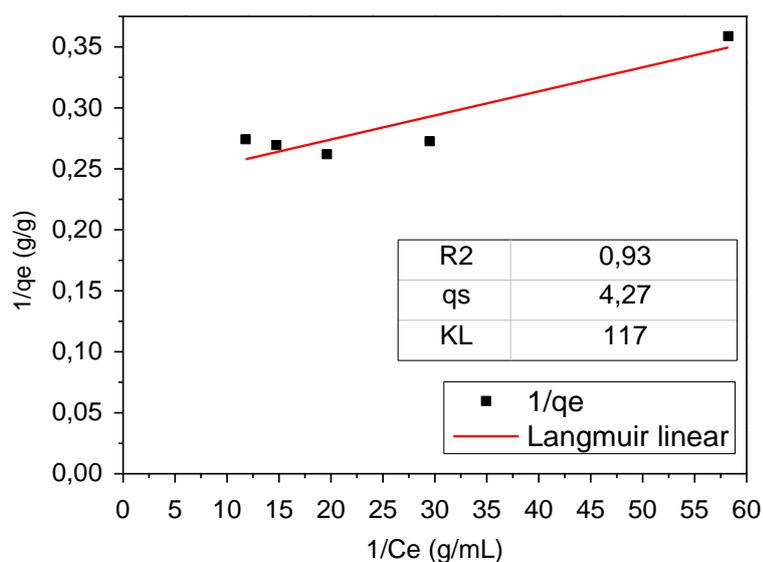


Figura 25 – Curva de equilíbrio de adsorção ajustada pelo modelo de Langmuir linear.
 Fonte: Autor.

Os resultados experimentais se ajustaram melhor ao modelo de Langmuir através da regressão não linear, em comparação com a regressão linear. Os valores obtidos para os parâmetros da isoterma de Langmuir (K_L e q_s) exibiram valores próximos tanto para o ajuste não linear quanto para o linear.

4.6.3 Temkin

Os resultados experimentais do equilíbrio de adsorção foram correlacionados utilizando também o modelo proposto por Temkin através de sua equação não linear (Equação 5) e linear (Equação 6). Os resultados estão representados nas Figuras 26 e 27, respectivamente.

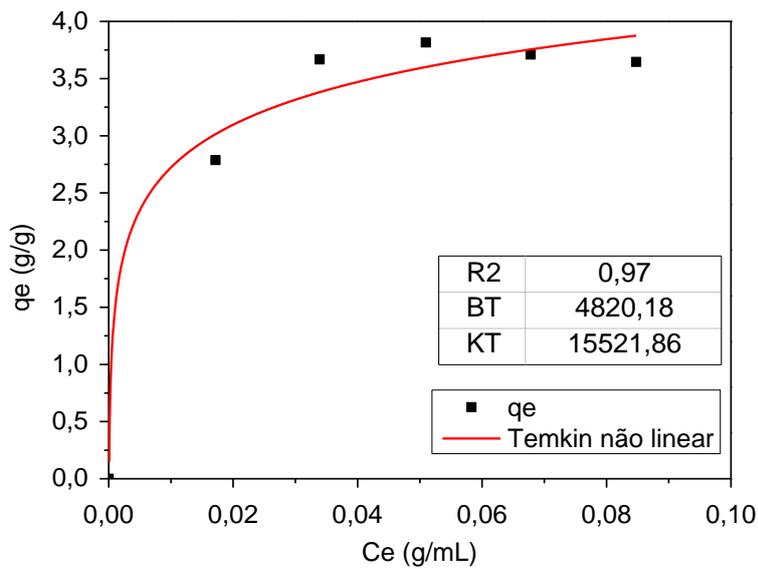


Figura 26 – Curva de equilíbrio de adsorção ajustada pelo modelo de Temkin não linear.
 Fonte: Autor.

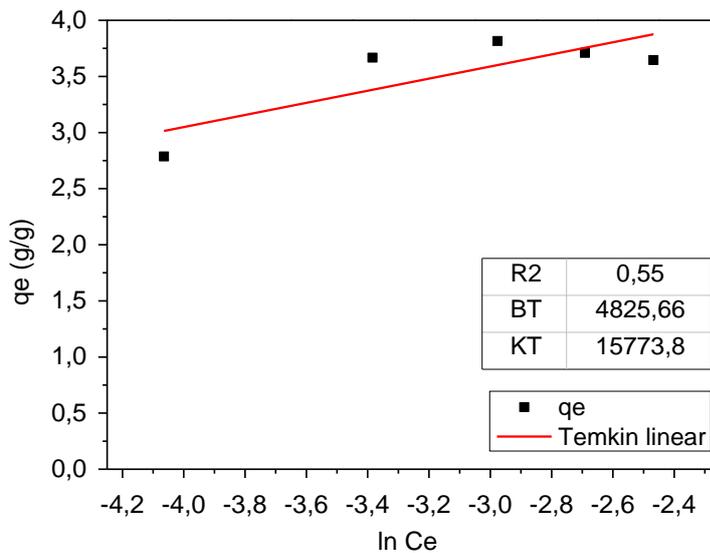


Figura 27 – Curva de equilíbrio de adsorção ajustada pelo modelo de Temkin linear.
 Fonte: Autor.

O modelo de Temkin ajustou melhor os dados experimentais através da regressão não linear, em comparação com a regressão linear. Os parâmetros da isoterma de Temkin (K_T e B_T) exibiram valores próximos tanto para o ajuste não linear quanto para o linear.

O parâmetro B_T , referente ao calor de sorção, em torno de 4,82 kJ/mol, indica fraca interação entre o adsorvente e o adsorvato.

Segundo Anwar et al. (2010) calores de sorção menores que 8 kJ/mol indicam baixa interação entre o adsorvato e o adsorvente, característica de processos de fisissorção.

A Tabela 12 apresenta o coeficiente de correlação e os parâmetros obtidos através das isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin. Dentre os três modelos aplicados, o de Langmuir apresentou maior coeficiente de correlação dos dados experimentais, sendo o que melhor se adequou aos resultados, fato que pode ser justificado por ser, dentre os modelos testados, o único que descreve adsorção em monocamada.

Tabela 12 – Coeficiente de correlação e parâmetros das isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin.

Langmuir			Freundlich			Temkin		
	não linear	linear		não linear	linear		não linear	linear
R^2	0,98	0,93	R^2	0,97	0,56	R^2	0,97	0,55
K_L	141,35	117	K_F	5,59	5,9	K_T	15521,86	15773,8
q_s	4,16	4,27	n	6,72	5,99	B_T	4820,18	4825,66

Fonte: Autor.

5. CONCLUSÕES

A análise do teor de hemicelulose, celulose e lignina revelou composição em massa discretamente maior das estruturas hidrofóbicas e, portanto, oleofílicas, o que reflete na seletividade da sorção, favorecendo a adsorção do petróleo frente à adsorção da água presente no meio. A microscopia eletrônica de varredura revelou a existência da porosidade na seção transversal do material com diâmetros na ordem de 20 μm no eixo maior e 10 μm no eixo menor.

Através do planejamento estatístico dos experimentos determinou-se que, dentre as variáveis analisadas, a variável A (volume de petróleo) foi a única que apresentou influência significativa sobre a capacidade de sorção da fibra de bananeira prata, nas condições investigadas. A temperatura e a agitação do sistema não apresentaram influência significativa sobre a capacidade de sorção da fibra.

As curvas de cinética de adsorção revelaram que o equilíbrio foi atingido mais rápido para o petróleo 1, embora a fibra de bananeira tenha apresentado maior capacidade de adsorção do petróleo 2, menos viscoso, ($7,7 \text{ g}_{\text{adsorvato}}/\text{g}_{\text{adsorvente}}$), em comparação ao petróleo mais viscoso. É possível concluir que após 1 hora de contato entre a fibra e a mistura água/óleo, ambos os experimentos já haviam atingido o equilíbrio de adsorção. A curva do equilíbrio de adsorção, obtida com o petróleo menos viscoso, indicou capacidade de sorção de $3,7 \text{ g}_{\text{adsorvato}}/\text{g}_{\text{adsorvente}}$.

Comparando-se os fatores de correlação obtidos através dos modelos matemáticos aplicados, o modelo de Langmuir não linear apresentou os maiores valores de R^2 . O modelo de Temkin forneceu calor de sorção de 4,82 kJ/mol característico de processos de adsorção física.

Enfim, pode-se concluir que o objetivo deste trabalho, estudar a utilização da fibra de bananeira como material adsorvente em derramamento de petróleo em meio aquático, foi alcançado. Os resultados desse estudo mostraram a viabilidade do uso do pseudocaule de bananeira como opção de material

sorvente obtido de fonte renovável, em substituição aos materiais sintéticos atualmente utilizados para a remediação em derramamentos de óleo. Além disso, a reutilização do pseudocaule da bananeira evita o desperdício e acúmulo de resíduo nas plantações. O preparo da fibra pode constituir uma fonte de renda para áreas agrícolas e rurais, representando uma alternativa sob o aspecto ambiental, social e econômico, especialmente no Brasil, por ser um dos maiores produtores mundiais de banana.

6. REFERÊNCIAS

ADEBAJO, M. O.; FROST, R. L.; KLOPROGGE, J. T.; CARMODY, O.; KOKOT, S. Porous materials for oil spill cleanup: a review of synthesis and absorbing properties. **Journal of Porous Materials**. Holanda: Kluwer Academic Publishers, 2003. v. 10. p. 159-170.

ALVES É. J.; SILVA S. O. **Cultivo da Bananeira Tipo Terra**. Empresa Brasileira de pesquisa agropecuária. Embrapa Mandioca e Fruticultura. Cruz das Almas, 2001.

ANNUNCIADO, T. R. **Estudo da *Chorisia speciosa* e outras fibras vegetais como sorventes para o setor petrolero**. Dissertação (Mestrado). Curitiba: Universidade do Paraná, 2005.

ANNUNCIADO, T. R.; SYDENSTRICKER, T. H. D.; AMICO, S. C. **Avaliação da capacidade de sorção de óleo cru de diferentes fibras vegetais**. Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, 2005.

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2013. Disponível em: <www.anp.gov.br/?dw=68644>. Acesso em: 20/06/2015.

ANWAR, J.; SHAFIQUE, U.; ZAMAN, W.; SALMAN, M.; DAR, A.; ANWAR, S. Removal of Pb(II) and Cd (II) from water by adsorption on peels of banana. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 1752-1755, 2010.

APETRO – ASSOCIAÇÃO PORTUGUESA DE EMPRESAS PETROLÍFERAS. Disponível em <<http://www.apetro.pt/documentos/producao.pdf>>. Acesso em: 09/09/2014.

ARANOVICH, G.; DONOHUE, M. Analysis of Adsorption Isotherms: Lattice Theory Predictions, Classification of Isotherms for Gas-solid Equilibria, and Similarities in Gas and Liquid Adsorption Behavior. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 200, p. 273-290, 1998.

ARAÚJO, J. R.; WALDMAN, W. R.; DE PAOLI, M. A. Thermal properties of high density polyethylene composites with natural fibres: Coupling agent effect. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, p. 1770-1775, 2008.

AZEVÊDO, D. C. S. **Estudo Cinético e Termodinâmico da Adsorção para o Sistema Etanol-Água sobre Zeólita 3A Comercial**. Dissertação (Mestrado), São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 1993.

BARRETO, S.; SALES, A.; SANTOS, L. C. L.; MATTEDI, S. **Caracterização físico-química do petróleo produzido pelo Campo-Escola (ANP/UFBA)**. 6º CBTermo, Salvador, Bahia, Brasil, 2011.

BECKER, D.; KLEINSCHMIDT, A. C.; BALZER, P. S.; SOLDI, V. Influência da sequência de mistura do PP-MA nas propriedades dos compósitos de PP e fibra de bananeira. **Polímeros**, v. 21, n. 1, p. 7-12, 2011.

BP Statistical Review of World Energy 2014. Disponível em: <<https://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/Energy-economics/statistical-review-2014/BP-statistical-review-of-world-energy-2014-full-report.pdf>>. Acesso em: 09/09/2014.

BRANDANI, S.; XU, Z.; RUTHVEN, D. M. Transport diffusion and self-diffusion of benzene in NaX and CaX zeolite crystals studied by ZLC and tracer ZLC methods. **Microporous Materials**, v. 7, p. 323-331, 1996.

BRANDÃO, P. C.; SOUZA, T. C.; FERREIRA, C. A.; HORI, C. E.; ROMANIELO, L. L. Removal of petroleum hydrocarbons from aqueous solution using sugarcane bagasse as adsorbent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, p. 1106-1112, 2010.

BRASIL. **Constituição (1988)**. Constituição da República Federativa da Brasil. Brasília, DF: Senado, 1988.

_____. **Convenção Internacional para a Prevenção da Poluição por Navios (1973)**. Estabeleceu regras para a completa eliminação da poluição intencional do meio ambiente por óleo e outras substâncias danosas oriundas

de navios. Disponível em: <<https://www.ccaimo.mar.mil.br/marpol>>. Acesso em: 24/09/2015.

_____. Decreto nº 2870, de 10 de dezembro de 1998. Promulga a Convenção Internacional sobre Preparo, Resposta e Cooperação em Caso de Poluição por Óleo. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/D2870.htm>. Acesso em: 24/09/2015.

_____. Decreto nº 4871, de 06 de novembro de 2003. Dispõe sobre a instituição dos Planos de Áreas para o combate à poluição por óleo em águas sob jurisdição nacional e dá outras providências. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/d4871.htm>. Acesso em: 24/09/2015.

_____. Decreto nº 5098, de 03 de junho de 2004. Dispõe sobre a criação do Plano Nacional de Prevenção, Preparação e Resposta Rápida a Emergências Ambientais com Produtos Químicos Perigosos – P2R2, e dá outras providências. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2004/decreto/d5098.htm>. Acesso em: 24/09/2015.

_____. Decreto nº 8127, de 22 de outubro de 2013. Institui o Plano Nacional de Contingência para Incidentes de Poluição por Óleo em Águas sob Jurisdição Nacional, altera o Decreto nº 4871, de 06 de novembro de 2003, e o Decreto nº 4136, de 20 de fevereiro de 2002, e dá outras providências. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2011-2014/2013/Decreto/D8127.htm>. Acesso em: 24/09/2015.

_____. Lei nº 12305, de 02 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos, altera a Lei nº 9605 e dá outras providências. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm>. Acesso em: 24/09/2015.

_____. Lei nº 6938, de 31 de agosto de 1981. Institui a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação e dá outras providências. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/Leis/L6938.htm>. Acesso em: 24/09/2015.

_____. Lei nº 9605, de 12 de fevereiro de 1998. Dispõe sobre as sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente, e dá outras providências. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/LEIS/L9605.htm>. Acesso em: 24/09/2015.

_____. Lei nº 9966, de 28 de abril de 2000. Dispõe sobre a prevenção, o controle e a fiscalização da poluição causada por lançamento de óleo e outras substâncias nocivas ou perigosas em águas sob jurisdição nacional e dá outras providências. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/LEIS/L9966.htm>. Acesso em: 24/09/2015.

_____. Resolução Conama nº 398, de 11 de junho de 2008. Dispõe sobre o conteúdo mínimo do Plano de Emergência Individual para incidentes de poluição por óleo em águas sob jurisdição nacional, originados em portos organizados, instalações portuárias, terminais, dutos, sondas terrestres, plataformas e suas instalações de apoio, refinarias, estaleiros, marinas, clubes náuticos e instalações similares, e orienta sua elaboração. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=575>>. Acesso em: 24/09/2015.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. (1938) apud SILVA, A. C. M. **Recuperação de óleos isolantes por adsorção**. Dissertação (Mestrado). Natal: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2000.

CALADO, V.; MONTGOMERY, D. C. **Planejamento de Experimentos usando o Statistica**. Rio de Janeiro: E-Papers Serviços Editoriais, 2003.

CANEVAROLO, S. V. **Ciência dos Polímeros**. Artliber Editora. São Carlos, SP. 2002.

CARDOSO, A. M. **Sistema de informações para planejamento e resposta a incidentes de poluição marítima por derramamento de petróleo e derivados**. Dissertação (Mestrado). Rio de Janeiro: Programa de Pós-Graduação em Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007.

CERQUEIRA, P. R. O. **Proteção e limpeza de ambientes costeiros da Ilha de Boipeba contaminados por petróleo: o uso alternativo da fibra de coco como barreiras e sorventes naturais.** Dissertação (Mestrado). Salvador: Universidade Católica de Salvador, 2010.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. 2013. Disponível em: < <http://www.cetesb.sp.gov.br/>>. Acesso em: 05/02/2013.

DADA, A. O.; OLALEKAN, A. P.; OLATUNYA, A. M.; DADA, O. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevick isotherms studies of equilibrium sorption of Zn²⁺ unto phosphoric acid modified rice husk. **Journal of Applied Chemistry**, v. 3, p. 38-45, 2012.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores.** Porto Alegre. EDIPUCRS, 2007.

DEMARCH, C. A. **Aplicabilidade de placas de fibra de bananeira: produção, caracterização e absorção sonora.** Dissertação (Mestrado). Londrina: Universidade Estadual de Londrina, 2010.

DESCHAMPS, G.; CARUEL, H.; BORREDON, M. E.; BONNIN, C.; VIGNOLES, C. Oil removal from water by selective sorption on hydrophobic cotton fibres. 1. Study of sorption properties and comparison with other cotton fibre-based sorbents. **Environmental Science Technology**, v. 37(5), p. 1013–1015, 2003.

EPE - EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Balanco Energético Nacional 2014: Ano base 2013.** Rio de Janeiro, 2014. Disponível em: <<http://www.epe.gov.br/>>. Acesso em: abril/2015.

FENGEL, D.; WEGENER, G. (1989) apud RABELO, S. C. **Avaliação e otimização de pré-tratamentos e hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar para a produção de etanol de segunda geração.** Tese (Doutorado). Campinas: Universidade Estadual de Campinas, SP, 2010.

FERRÃO, C. M. **Derramamentos de óleo no mar por navios petroleiros**. Trabalho de Conclusão de Curso (Especialização). Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.

FERREIRA, T. R. **Sorção de petróleo por fibras vegetais**. Dissertação (Mestrado). Natal: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2009.

GALDÁMEZ, E. V. C. **Aplicação das técnicas de planejamento e análise de experimentos na melhoria da qualidade de um processo de fabricação de produtos plásticos**. Dissertação (Mestrado). São Carlos: Universidade de São Carlos, 2002.

GOMIDE, R. **Operações unitárias: operações de transferência de massa**. 1ª ed. São Paulo: Dag Gráfica e Editora Ltda., 1988. p. 311 – 315. v. 4.

GUIMARÃES, B. M. R. **Tratamento químico de partículas de pseudocaule da bananeira visando à produção de painéis aglomerados**. Dissertação (Mestrado). Lavras: Universidade Federal de Lavras, 2012.

HAINES, P. J. *Thermal Methods of Analysis Principles, Applications and Problems*. **Blackie Academic & Professional**. 1st Ed., Glasgow, 1995.

ITOPF - THE INTERNATIONAL TANKER OWNERS POLLUTION FEDERATION LIMITES. 2011. Effects of oil pollution on the environment. Disponível em: < <http://www.itopf.com/knowledge-resources/documents-guides/document/tip-13-effects-of-oil-pollution-on-the-marine-environment/>>. Acesso em: 07/09/2015.

ITOPF - THE INTERNATIONAL TANKER OWNERS POLLUTION FEDERATION LIMITES. 2012. Disponível em: <<http://www.itopf.com/information-services/data-and-statistics/statistics/>>. Acesso em: 21/03/2013.

LI, H.; WU, W.; BUBAKIR, M. M.; CHEN, H.; ZHONG, X.; LIU, Z.; DING, Y.; YANG, W. Polypropylene Fibers Fabricated via Needleless Melt-Electrospinning Device for Marine Oil-Spill Cleanup. **Journal of Applied Polymer Science**. 2014, DOI: 10.1002/APP.40080.

LIMA, M. B.; SILVA, S. de O.; FERREIRA, C. F. **Banana: o produtor pergunta, a Embrapa responde**. Brasília: EMBRAPA Mandioca e Fruticultura, 2003, p. 182.

LOPES, C. F.; MILANELLI, J. C. C.; POFFO, I. R. F. **Ambientes costeiros contaminados por óleo: procedimentos de limpeza - manual de orientação**. São Paulo: Secretaria de Estado do Meio Ambiente, 2007.

MACEDO, V.; BARROS, A. R.; SCIENZA, L. C.; ZATTERA, A. J. Espumas de compósitos de Poliuretano para adsorção de óleos diversos. In: X Encontro Brasileiro sobre Adsorção, Guarujá, São Paulo, 2014.

MACHADO, P. A. L. M. **Direito ambiental brasileiro**. 9ª ed. São Paulo: Malheiros, 2001, p. 43-78.

MacMILLAN, A.; PRESTON, D.; WOLFE, J.; YU, S. Basic Statistics: mean, median, average, standard deviation, z-scores, and p-value. **The Michigan Chemical Process Dynamics and Controls Open Text Book**, 2007.

McKENDRY, P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. **Bioresource Technology**, v. 83, p. 37-46, 2002.

MILARÉ, E. **Direito do ambiente**. 3ª ed. São Paulo: Revista dos Tribunais, 2004, p. 136-152.

MILANELLI, J. C. C. **Efeitos do petróleo e da limpeza por jateamento em um costão rochoso da praia de Barequeçaba, São Sebastião, São Paulo**. Dissertação (Mestrado). São Paulo: Universidade de São Paulo, v. 2, 1994, 103 p.

MIRANDA, C. S. **Síntese e caracterização de poliésteres e compósitos reforçados com fibra de piaçava**. Dissertação (Mestrado). Salvador: Universidade Federal da Bahia, 2011.

MORASSI, J. O. Fibras naturais: aspectos gerais e aplicação na indústria automobilística. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 1994, São Paulo. Anais... São Paulo: ABPol, 1994. p. 1259-1262.

MORIWAKI, H.; KITAJIMA, S.; KURASHIMA, M.; HAGIWARA, A.; HARAGUCHI, K.; SHIRAI, K.; KANEKATSU, R.; KIGUCHI, K. Utilization of silkworm cocoon waste as a sorbent for the removal of oil from water. **Journal of Hazardous Materials**, Japão, v. 165, p. 266–270, 2009.

MOUBASHER, M. H.; ABDEL-HAFEZ, S. H.; MOHANRAM, A. M. Direct estimation of cellulose, hemicellulose, lignin. **Journal of Agricultural Research**, v. 46, p. 1467–1476, 1982.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 2. ed. Campinas: Editora da Unicamp, 2001.

NG, C.; LOSSO, J. N.; MARSHALL, W. E.; RAO, R. M. Freundlich Adsorption Isotherms of Agricultural By-Product-Based Powered Activated Carbons in a Geosmin-Water System. **Bioresource Technology**, v. 85, p. 131-135, 2002.

PEREIRA (2002) apud CERQUEIRA, P. R. O. **Proteção e limpeza de ambientes costeiros da Ilha de Boipeba contaminados por petróleo: o uso alternativo da fibra de coco como barreiras e sorventes naturais**. Dissertação (Mestrado). Salvador: Universidade Católica de Salvador, 2010.

PETROBRAS. Plano Estratégico Petrobras 2030. 2013.a. Disponível em: <<http://petrobras.com.br/pt/quem-somos/estrategia/plano-de-negocios-e-gestao>> Acesso em: 09/09/2014.

PETROBRAS. Relatório de Sustentabilidade Petrobras 2010. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/pt/sociedade-e-meio-ambiente/relatorio-de-sustentabilidade/>>. Acesso em: 08/04/2015.

PETROBRAS. Relatório de Sustentabilidade Petrobras 2013. 2013b. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/pt/sociedade-e-meio-ambiente/relatorio-de-sustentabilidade/>>. Acesso em: 15/03/2015.

PICCIN, J. S.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Adsorption isotherms and thermochemical data of FD&C red n° 40 binding by chitosan. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 28, N° 2, p. 295-304, 2011.

PINHEIRO, S. B. **Caracterização e Estudo Termodinâmico de Petróleos de Campos Maduros**. Dissertação (Mestrado). Salvador: Universidade Federal da Bahia, 2014.

RABELO, S. C. **Avaliação e otimização de pré-tratamentos e hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar para a produção de etanol de segunda geração**. Tese (Doutorado). Campinas: Universidade Estadual de Campinas, SP, 2010.

ROJA, M. L. B.; NEVES, J. M. Caracterização de fibras de bananeira “nanição” (Musa Grupo AAA, “Giant Cavendish”) como possível matéria prima para produção de pasta celulósica para fabricação de papel. **Congresso Iberoamericano de Investigación em Celulosa e Papel**, 2002.

ROSA, A. J.; CARVALHO, R. S.; XAVIER, J. A. D. **Engenharia de reservatórios de petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência, 2006. ISBN 85-7193-135-6.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption & Adsorption Process**. New York, John Wiley & Sons, 1984.

SAID, A. E. A.; LUDWICK, A. G.; AGLAN, H. A. Usefulness of raw bagasse for oil adsorption: A comparison of raw and acylated bagasse and their components. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 2219-2222, 2009.

SANTOS, E.; ALSINA, O. L. S.; SILVA, F. L. H. **Desempenho de biomassas na adsorção de hidrocarbonetos leves em efluentes aquosos**. Química Nova, v. 30, Nº. 2, p. 327-331, 2007.

SANTOS, E. G. **Estudo da adsorção de contaminantes orgânicos provenientes da água de produção do petróleo, em coluna de leito fixo, utilizando biomassas como adsorvente**. Tese (Doutorado). Campina Grande: Universidade Federal de Campina Grande, 2005.

SARACENO, A. da S. P. **Estudo do fenômeno de parafinização a partir de um óleo cru**. Dissertação (Mestrado). Rio de Janeiro: COPPE – Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2007.

SATHISHKUMAR, T. P.; NAVANEETHAKRISHNAN, P.; SHANKAR, S.; RAJASEKAR, R.; RAJINI, N. Characterization of natural fiber and composites – A review. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**. v. 32 (19), p. 1457-1476, 2013.

SAYED, S. A.; ZAYED, A. M. Investigation of the effectiveness of some adsorbent materials in oil spill clean-ups. **Desalination**, v. 194, p. 90-100, 2006.

SEBRAE/ESPM. **Relatório de Estudos de Mercado sobre a Banana**. 2008.

SHEDDEN, M. (1978) apud ROJA, M. L. B.; NEVES, J. M. Caracterização de fibras de bananeira “nanição” (Musa Grupo AAA, “Giant Cavendish”) como possível matéria prima para produção de pasta celulósica para fabricação de papel. **Congresso Iberoamericano de Investigación em Celulosa e Papel**, 2002.

SILVA, A. C. M. **Recuperação de óleos isolantes por adsorção**. Dissertação (Mestrado). Natal: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2000.

SILVA, A. G. **Utilização do pseudocaule de bananeira para produção de celulose e papel**. Dissertação (Mestrado). Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 1998.

SILVA, F. L. H. **Estudos de Equilíbrio e da Cinética de Adsorção de Metanol-Tolueno em Zeólitas 4-A**. Dissertação (Mestrado). João Pessoa: Universidade Federal da Paraíba, 1993.

SILVA, J. F.; TARANTO, O. P. **Estudo da Modelagem para Retenção de Metais Pesados através de Bioadsorção**. Livro de Resumos do III Encontro de adsorção. Recife, p. 35, 2000.

SILVA NETO, S. P. da; GUIMARÃES, T. G. Evolução da cultura da banana no Brasil e no mundo. Planaltina, DF: Embrapa Cerrados, 2011. Disponível em: <<http://www.cpac.embrapa.br/noticias/artigosmidia/publicados/287/>>. Acesso em: 18/11/2015.

SILVA, P. R. **Transporte marítimo de petróleo e derivados na costa brasileira: estrutura e implicações ambientais.** Dissertação (Mestrado). Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2004.

SILVA, R., HARAGUCHI, S. K., MUNIZ, E. C., RUBIRA, A. F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, v. 32, No. 3, p. 661-671, 2009.

SILVA, V. L. M. M.; GOMES, W. C.; ALSINA, O. L. S. **Utilização do bagaço de cana de açúcar como biomassa adsorvente na adsorção de poluentes orgânicos.** Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 2, p. 27-32, 2007.

SOKKER, H. H.; EL-SAWY, N. M.; HASSAN, M. A.; EL-ANADOULI, B. E. Adsorption of crude oil from aqueous solution by hidrogel of chitosan based polyacrylamide prepared by radiation induced graft polymerization. **Journal of Hazardous Materials**, v. 190, p. 359-365, 2011.

SOUZA, R. S.; LIMA, L. M. R.; SILVA, V. L. M. M. **Adsorção de óleo diesel em sistema de leito diferencial com biomassa bagaço de cana-de-açúcar.** Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 6.2, p. 123-126, 2011.

SREEKUMAR, P. A.; ALBERT, P.; UNNIKISHNAN, G.; JOSEPH, K.; THOMAS, S. Mechanical and Water Sorption Studies of Ecofriendly Banana Fiber-Reinforced Polyester Composites Fabricated by RTM. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 109, p. 1547-1555, 2008.

TARANTINO, G. B. **Estudo e avaliação do escoamento de petróleo parafínico.** Dissertação (Mestrado). Salvador: Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – UFBA, 2013.

TEAS, C.; KALLIGEROS, S.; ZANIKOS, F.; STOURNAS, S.; LOIS, E.; ANASTOPOULOS, G. Investigation of the effectiveness of absorbent materials in oil spills clean up. **Desalination**, v. 140, p. 259-264, 2001.

TELI, M. D.; VALIA, S. P. Acetylation of banana fibre to improve oil absorbency. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, p. 328-333, 2013.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. 2 ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2004.

TISSOT, B. P.; WELTE, D. H. **Petroleum formation and occurrence**. 2. ed. Berlin: Springer-Verlag, p. 375-423. 1984.

TORRES, M. (1981) apud ROJA, M. L. B.; NEVES, J. M. Caracterização de fibras de bananeira “nanicão” (Musa Grupo AAA, “Giant Cavendish”) como possível matéria prima para produção de pasta celulósica para fabricação de papel. **Congresso Iberoamericano de Investigación em Celulosa e Papel**, 2002.

TSAI, W. T.; CHANG, C. Y.; WANG, S. Y.; CHANG, C. F.; CHIEN, S. F.; SUN, H. F. Cleaner production of carbon adsorbents by utilizing agricultural waste corn cob. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 32, p. 43-53, 2001.

VAN SOEST, P. J.; WINE, R. H. Use of detergents in the analysis of fibrous feeds. IV. Determination of plant cell-wall constituents. **Journal Association of Official Analytical Chemists**, v. 50, p. 50-55, 1967.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, p.1781-1788, 2007.

WANG, J.; ZHENG, Y.; WANG, A. Effect of kapok fiber treated with various solvents on oil absorbency. **Industrial Crops and Products**, v. 40, p. 178-184, 2012.