

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS
MATERIAIS PARA O MEIO AMBIENTE

LEONARDO MENDONÇA TENÓRIO DE MAGALHÃES OLIVEIRA

**CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DAS FIBRAS DE PAINA (*Ceiba pentandra*
(*L.*) *Gaertn*) DO NORDESTE BRASILEIRO NA SORÇÃO DE ÓLEO DIESEL**

Maceió

2020

LEONARDO MENDONÇA TENÓRIO DE MAGALHÃES OLIVEIRA

**CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DAS FIBRAS DE PAINA (*Ceiba pentandra*
(*L.*) *Gaertn*) DO NORDESTE BRASILEIRO NA SORÇÃO DE ÓLEO DIESEL**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade Federal de Alagoas, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Ciências com ênfase em materiais.

Orientador: Prof. Dr. Lucas Meili.

Coorientadora: Prof^a. Dra. Lívia Maria de Oliveira Ribeiro.

Maceió

2020

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 – 1767

O48c Oliveira, Leonardo Mendonça Tenório de Magalhães.
Caracterização e avaliação das fibras de paina (*Ceiba pentandra* (L.) Gaertn do nordeste brasileiro na sorção de óleo diesel / Leonardo Mendonça Tenório de Magalhães Oliveira. – 2020.

131 f. : il.

Orientador: Lucas Meili.

Co-orientadora: Livia Maria de Oliveira Ribeiro.

Tese (doutorado em Materiais) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Materiais. Maceió, 2020.

Bibliografia: f. 103-116.

Apêndices: f. 117-131.

1. Derramamento de óleo. 2. Fibras naturais. 3. Cinética - Absorção e adsorção. 4. Biorremediação. 5. Gotejamento, Tempo de. I. Título.

CDU: 665.6/.7

Leonardo Mendonça Tenório de Magalhães Oliveira

Caracterização e Avaliação das Fibras de Pina (Ceiba pentandra (L.) Gaertn) do Nordeste Brasileiro na Sorção de Óleo Diesel

Tese apresentada ao Programa de PósGraduação em Materiais da Universidade Federal de Alagoas e aprovada em 15 de Abril de 2020.

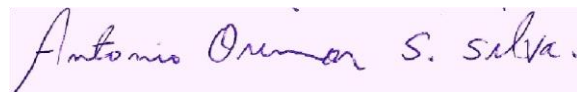
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Lucas Meili (Orientador - PPGMateriais/UFAL)



Prof^a. Dr^a. Livia Maria de Oliveira Ribeiro (Coorientadora – CTEC/UFAL)



Prof. Dr. Antônio Osimar Sousa da Silva (PPGMateriais/UFAL)



Prof. Dr. Eduardo Jorge da Silva Fonseca (PPGMateriais/UFAL)



Prof^a. Dr^a. Carmem Lucia de Paiva e Silva Zanta (PPGEQ/UFAL)



Prof. Dr. Guilherme Luiz Dotto (PPGEQ/UFSM)

Por uma natureza mais preservada

AGRADECIMENTOS

Aos meus familiares pela total dedicação a mim;

À minha esposa pelo companheirismo, amor e compreensão;

Aos meus amigos de todas as partes;

Aos componentes do Laboratório de Processos (LaPro), pelo espírito de equipe;

Aos laboratórios parceiros: Laboratório de Caracterização e Microscopia de Materiais (IF – UFAL), LSCat (CTEC – UFAL), LASSOP (CTEC – UFAL), LEAP (IQB – UFAL).

Aos meus orientadores, por depositarem tamanha confiança em minha pessoa para o desenvolvimento de um trabalho com tal nível de responsabilidade requerido;

E aos meus alunos, que me acompanharam até hoje e tanto me ensinam.

RESUMO

Com a elevada demanda por transporte e armazenamento de petróleo e derivados, a problemática de sinistros de derramamentos em corpos d'água tem se mostrado frequente no mundo, e com sérios danos à fauna e flora marinha. Desse modo, inúmeros métodos de remediação ambiental e recuperação de óleo vem sendo desenvolvidos, onde o uso de materiais sorventes se destaca devido ao baixo custo, elevada eficiência de recuperação e capacidade regenerativa. Dentre os sorventes naturais, se distinguem as fibras de paina (*Ceiba pentandra* (L.) Gaertn) por serem materiais de origem agrícola e possuírem características de oleofilicidade (afinidade ao óleo), hidrofobicidade (aversão à água), boa fluatibilidade e, por serem biomassas, também apresentam biodegradabilidade. Portanto, neste trabalho a capacidade de sorção em óleo diesel das fibras de paina (*Ceiba pentandra* (L.) Gaertn) do nordeste brasileiro foi testada através da metodologia do teste de gotejamento. O material foi também caracterizado via Análise Termogravimétrica (TGA/DTG), Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Espectroscopia de Luminescência (PLE), e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Avaliou-se ainda a cinética de sorção das fibras de paina, e seu potencial de captura estável de óleo mesmo quando submetido à agitação. Foram feitos testes qualitativos para atestar o desempenho prático do material diante de um sistema monofásico de diesel e bifásico (óleo e água). Para compreender as contribuições funcionais da superfície no processo sorptivo, esta foi submetida a extração de seu conteúdo ceroso e sua posterior caracterização em Cromatografia Gasosa com Espectrometria de Massas (CG-EM), procedendo o material pós extração a novo teste de sorção. As fibras naturais demonstraram elevado potencial sorptivo, dentro de uma média de 58,5 g de diesel/g de sorvente, e a cinética de sorção indicou rápida taxa ainda nos primeiros 10 segundos de contato, e o material se mostrou excepcionalmente estável, mantendo 86% do óleo retido mesmo após agitação por 30 minutos. As caracterizações comprovaram a oleofilicidade funcional e um caráter fluorescente na região de 390 a 400 nm. Comprovou-se também uma morfologia microfibrosa tubular, que sugeriu grande porosidade e poder de flutuação. A extração das ceras superficiais indicou que elas estão diretamente ligadas ao potencial oleofílico das fibras com grupos alcanos e aromáticos identificados, porém não se mostraram grande contribuintes na capacidade sorptiva total, sendo a morfologia da paina o fator mais determinante para este processo.

Palavras-chave: Derramamento de óleo; fibras naturais; cinética de sorção; remediação; tempo de gotejamento.

ABSTRACT

Considering the high demand for transportation and storage of oil and oil products, the problem of spills in water bodies has been frequent in the world, and with serious damage to marine fauna and flora. Thus, numerous environmental remediation and oil recovery methods have been developed, where the use of sorbent materials stands out due to the low cost, high recovery efficiency and regenerative capacity. Among the natural sorbents, the kapok fibers (*Ceiba pentandra* (L.) Gaertn) are distinguished for being materials from agricultural origin and have characteristics of oleophilicity (oil affinity), hydrophobicity (water aversion), good buoyancy and, for being biomass, also present biodegradability. Therefore, in this work the diesel oil sorption capacity of the kapok fibers (*Ceiba pentandra* (L.) Gaertn) from northeastern Brazil was tested by dripping test methodology. The material was characterized by Thermogravimetric Analysis (TGA / DTG), Infrared Spectroscopy with Fourier Transform (FTIR) and Photoluminescence Spectroscopy (PLE), and Scanning Electron Microscopy (SEM). The sorption kinetics of the kapok fibers and their stable oil capture potential were also evaluated even when subjected to agitation. Qualitative tests were performed to attest to the practical performance of the material against a single-phase diesel and two-phase system (diesel and water). To understand the functional contributions of the surface in the sorptive process, it was subjected to extraction of its waxy content and its subsequent characterization in Gas Chromatography with Mass Spectrometry (GC-MS), and the material post-extracted to a new sorption test. Natural fibers showed high sorptive potential, within an average of 58.5 g of diesel / g of sorbent, and sorption kinetics indicated rapid rate within the first 10 seconds of contact, and the material was exceptionally stable, maintaining 86% of the oil retained after agitation by 30 minutes. The characterizations proved, the functional oleophilicity and a fluorescent character in the region at 390 to 400 nm. A tubular microfibrillar morphology was also verified, which suggested great porosity and buoyancy. The extraction of the superficial waxes indicated that they are directly linked to the oleophilic potential of the fibers with alkane and aromatic groups, but they do not have shown great contribution in the sorptive capacity, being the morphology of the fibers the most determining factor for this process.

Keywords: Oil spill; natural fiber; sorption kinetics; remediation; dripping time.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Consequências do derramamento de petróleo e derivados. (a) Mortandade de aves no desastre da Exxon Valdez (1989); (b) Pelicano coberto de óleo no derramamento do Golfo do México da Deepwater Horizon (2010); (c) Navio tanque Exxon Valdez durante seu vazamento.	24
Figura 2 – Barreiras de contenção e coletores: (a) Aplicação de booms para delimitar e concentrar área de vazamento e (b) booms para contenção de óleo em torno do navio; (c) skimmer usado na recuperação de óleo nos limites dos booms.	27
Figura 3 – Métodos químicos: (a) Uso de dispersantes em derramamentos de óleo; (b) Aplicação da técnica de queima controlada in situ.	27
Figura 4 – Sorventes em aplicação: (a) Booms sorventes; (b) Tecidos/almofadas sorventes; (c) Booms sorventes construídos a partir de serragem e uma rede de contenção; (d) Material sorvente sintético de polipropileno.	29
Figura 5 - Árvore paineira em Maceió/Alagoas (Brasil).	31
Figura 6 – Fruto da paineira: (a) Fruto fechado; (b) Fruto aberto; (c) Fibras e sementes da paineira.	32
Figura 7 – Etapas do processo de sorção: (a) Transporte do sorvato até a superfície do material; (b) Processo de absorção – Transporte para o interior do sólido causando inchamento. (c) Processo de adsorção – Deposição superficial via afinidade entre espécies químicas.	35
Figura 8 – Forças interfaciais: (a) Presença da tensão superficial em decorrência da força resultante na interface, levando as moléculas para o centro do bulk de fluido; (b) Esquema de capilar submetido à força superficial na interface entre dois fluidos.	40
Figura 9 - Presença do ângulo de contato em função do equilíbrio de tensões.	41
Figura 10 - Fenômeno de hidrofobicidade em função do ângulo de contato θ	42
Figura 11 – Morfologia do material: (a) Fibra vazada apresentando lúmen exposto; (b) Superfície lisa da fibra recoberta de parafinas.	57
Figura 12 – Efeitos de tratamentos: (a) Fibras de paina tratada com NaOH, sofrendo deterioração da camada parafínica com perda também na resistência mecânica em função do excesso de dobras e fibras afiladas; (b) Superfície tratada com NaClO ₂ com resposta imediata de elevação da rugosidade local.	58
Figura 13 - Abordagem metodológica empregada.	62
Figura 14 – Etapas de preparo de amostra: (a) Remoção das fibras do interior das cascas; (b) Separação de sementes e impurezas secundárias (areia e cascalhos); (c) Aplicação das fibras em forma de aglomerados esféricos.	63
Figura 15 – Condicionamento do aparato de sorção: (a) Aparato com suporte universal montado na balança analítica; (b) Béquer padronizado com volume em torno de 100 mL de óleo diesel; (c) Gancho de três dentes para suportar a amostra.	67
Figura 16 – Método de análise: (a) Sorvente em contato com sorvato; (b) Sistema sob gotejamento.	67
Figura 17 - Aparato para teste de estabilidade de captura.	70

Figura 18 - Processo de extração por soxhlet das fibras de paina.	71
Figura 19 - (a) Arranjo de fibras cilíndricas delgadas. (b) Extremidade da fibra com presença de lúmen.	76
Figura 20 - (a) Fibra de paina com extremidade fechada. (b) Fibra com presença de fenda e exposição de espaço interno.	77
Figura 21 - Superfície notoriamente lisa da fibra a um aumento de (a) 300 vezes e (b) 700 vezes; (c) Superfície da fibra com pequenas protuberâncias paralelas sob aumento de 3000 vezes. .	78
Figura 22 - Diâmetro médio das fibras de paina e lúmens.	79
Figura 23 - Espectro de absorção no infravermelho para fibras de paina in natura.	80
Figura 24 - Esquema de interação intermolecular para as fibras de paina e moléculas de água, mostrando o efeito de hidrofobicidade.	81
Figura 25 - Curvas de perda de massa (TGA) com o aumento da temperatura e da derivada da curva de TG (DTG).	82
Figura 26 – Espectroscopia de luminescência das fibras de paina in natura.	83
Figura 27 - Cinética de gotejamento das fibras de paina em óleo diesel.....	85
Figura 28 - Curva cinética dos dados experimentais.....	87
Figura 29 – Ajustes aos modelos cinéticos de PPO, PSO e FL-LDF.....	89
Figura 30 - Capacidade de captura de óleo das fibras de paina in natura.....	92
Figura 31 – Cromatograma por detecção de massa do conteúdo de ceras das fibras de paina brasileiras.....	94
Figura 32 – Análise de PLE para fibras de paina pós-extraídas.....	95
Figura 33 – Espectros de FTIR para fibras de paina naturais (preto) e pós-extraídas (vermelho).	96
Figura 34 – Estabilidade dinâmica de captura das fibras de paina pós-extraídas.....	98
Figura 35 - Sistema monofásico em processo sorptivo.	99
Figura 36 - Estudo estático: (a) Sistema multifásico diesel/água; (b) Após 3 segundos de contato; (c) Sistema recuperado; (d) Processo de sorção estática.	100
Figura 37 - (a) Sistema multifásico; (b) Sistema sob agitação; (c) Água tratada após sorção; (d) Processo de sorção dinâmica.	101
Figura 38 - Principais componentes do microscópio eletrônico de varredura.	118
Figura 39 – Vibrações moleculares comuns: (a) Modos de estiramento: Simétrico e assimétrico; (b) Modos de dobramento: balanço, tesoura, abano e torção.	121
Figura 40 - Esquema de um espectrofotômetro FTIR.	122
Figura 41 - Curva termogravimétrica padrão.	123
Figura 42 – Fenômeno de fluorescência a partir da excitação do elétron partindo do estado fundamental sob maior energia (a) e emitindo radiação de menor energia (b).	125
Figura 43 – Esquema do detector de fluorescência.	125

Figura 44 – Cromatograma padrão, com os picos indicando cada componente separado na coluna. 126

Figura 45 – (a) Paina antes da sorção em diesel; (b) Início do contato com o sorbato; (c) Fibras em contato durante 3 segundos; (d) Soerguimento com rápida e eficiente sorção..... 132

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Alguns dos principais vazamentos ocorridos no mundo.	23
Tabela 2 - Caracterizações gerais do óleo diesel.	25
Tabela 3 - Composição química geral da fibra de paina de diferentes regiões da Ásia.	33
Tabela 4 - Metodologias de <i>dripping time test</i> citando desvios da normativa ASTM F726-12.	55
Tabela 5 - Número de onda referente aos grupos funcionais presentes no espectro das fibras de paina (kapok) de acordo com a literatura.	58
Tabela 6 – Capacidade de sorção média das fibras asiáticas.	60
Tabela 7 - Propriedades físicas do óleo diesel.	75
Tabela 8 - Capacidade total de sorção em diesel das fibras de paina.	86
Tabela 9 – Testes de evaporação do óleo diesel.	87
Tabela 10 - Parâmetros dos modelos cinéticos de adsorção.	90
Tabela 11 - Codificação dos ensaios de captura.	92
Tabela 12 – Compostos identificados no conteúdo de ceras da superfície da paina.	94
Tabela 13 – Análise de FTIR para cristalinidade e resistência.	97
Tabela 14 - Capacidade total de sorção em diesel das fibras de paina pós-extraídas.	97
Tabela 15 - Dados de massa dos componentes do sistema – Estudo monofásico.	99
Tabela 16 – Simulação da sorção com os modelos cinéticos calibrados.	100

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Ensaio cinéticos de gotejamento.....	128
Quadro 2 - Ensaio em duplicatas para testes cinéticos de sorção.	129
Quadro 3 - Dados de ajuste PFO.	129
Quadro 4 - Dados de ajuste PSO.	130
Quadro 5 – Dados de ajuste para FL-LDF.	130
Quadro 6 - Ensaio de sorção preliminares para aplicação em teste de estabilidade de captura (paina natural).....	131
Quadro 7 - Dados de sorção após teste de estabilidade de captura.	131
Quadro 8 - Ensaio de sorção preliminares para aplicação em teste de estabilidade de captura (paina pós-extração).	131
Quadro 9 - Dados de sorção após teste de estabilidade de captura (paina pós-extração).....	131

LISTA DE SÍMBOLOS

$^{\circ}$ API – Grau da American Petroleum Institute para classificação de óleos

ϕ – Porosidade absoluta (-)

V_p – Volume de poroso (m^3)

V_t – Volume total do material (m^3)

μ – Viscosidade absoluta (cp)

$\frac{\partial q_i}{\partial t}$ – Variação da quantidade de sorvato adsorvida no tempo (mg/g.min)

q_t – Quantidade de sorvato adsorvido por grama de sorvente a um tempo t (mg/g)

q_e – Quantidade de sorvato adsorvido por grama de sorvente no equilíbrio (mg/g)

A – Área da seção transversal ao escoamento (cm^2)

k_1 – Constante de pseudoprimeira ordem (min^{-1})

k_2 – Constante de pseudo segunda ordem (mg/g.min)

h – Altura de fluido ocupada no capilar (m).

r_c – Raio do capilar (m)

σ_a – Tensão interfacial entre o sólido e o fluido de contato (N/m)

σ_b – Tensão interfacial entre o sólido e o fluido ambiente (N/m)

σ_c – Tensão interfacial entre o fluido ambiente e o fluido de contato (N/m)

σ_A – Tensão de adesão (N/m)

F_s – Força superficial (N)

g_c – Constante gravitacional de conversão de unidades (32,17 lbf.ft/lbf.s²)

g – Aceleração da gravidade (m/s^2)

P_c - Pressão capilar entre as fases (Pa)

θ – Ângulo de contato dos fluidos com o sólido (Graus ou Radianos)

ρ – Massa específica do fluido (kg/m^3)

ρ^* – Massa específica relativa do fluido (-)

m_i – Massa inicial do sistema (g)

m_f – Massa final do sistema (g)

m_a – Massa de amostra (g)

$m_{estável}$ – Massa de amostra após agitação (g)

$S(g/g)$ – Capacidade de sorção total (g/g)

$S_{estável}(g/g)$ – Capacidade de sorção após agitação (g/g)

m_t – Massa absorvida em um tempo t (g)

$m_{\text{máx}}$ – Máximo valor de massa absorvível pelo material (g)

D' – Coeficiente de transferência de massa observável (-)

α – Grau de heterogeneidade de poros (-)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	OBJETIVOS	21
2.1	Objetivos Gerais	21
2.2	Objetivos Específicos	21
3	FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	22
3.1	Derramamentos de Petróleo	22
3.2	Óleo diesel.....	24
3.3	Processos de remediação e recuperação de óleos derramados	25
3.4	Materiais sorventes.....	28
3.4.1	Paina (<i>Ceiba pentandra (L.) Gaertn</i>)	30
3.5	Processo de sorção	34
3.5.1	Cinética de sorção.....	36
3.5.2	Modelos cinéticos	36
3.6	Propriedades dos materiais sorventes	38
3.6.1	Porosidade	38
3.6.2	Capilaridade.....	39
3.6.3	Molhabilidade.....	41
3.6.4	Área superficial.....	43
4	ESTADO DA ARTE.....	44
4.1	Tecnologias de remediação em cenários de derramamento de óleo	44
4.2	Materiais sorventes.....	47
4.3	Testes de sorção	55
4.4	Caracterizações de fibras de paina (<i>kapok</i>).....	56
4.5	Inovações à arte publicada	59
5	MATERIAIS E MÉTODOS	61
5.1	Materiais.....	61
5.1.1	Fibras de paina (<i>Ceiba pentandra (L.) Gaertn</i>).....	61
5.1.2	Óleo diesel	61
5.2	Métodos	61
5.2.1	Preparação e condicionamento das fibras de paina	63

5.2.2	Caracterização do óleo diesel	63
5.2.3	Caracterização das fibras de paina (<i>Ceiba pentandra (L.) Gaertn</i>).....	64
5.2.4	Capacidade de sorção	65
5.2.5	Cinética de sorção.....	69
5.2.6	Ensaio de estabilidade de captura.....	69
5.2.7	Extração das ceras superficiais	71
5.2.8	Caracterização e testes de sorção das fibras pós-extração.....	72
5.2.9	Caracterização do produto de extração.....	72
5.2.10	Testes qualitativos	72
6	RESULTADOS	75
6.1	Caracterização dos materiais <i>in natura</i>	75
6.1.1	Óleo diesel	75
6.1.2	Paina	76
6.2	Testes de sorção – Fibras de paina <i>in natura</i>	84
6.2.1	Cinética de gotejamento	84
6.2.2	Sorção total	86
6.2.3	Cinética de sorção.....	87
6.2.4	Estabilidade de captura.....	91
6.3	Influência das funcionalizações superficiais	93
6.3.1	Caracterizações do conteúdo de ceras e fibras pós-extraídas	93
6.3.2	Comportamento de sorção para as fibras pós-extraídas	97
6.4	Análise de viabilidade qualitativa das fibras de paina naturais.....	99
7	CONCLUSÕES.....	103
	REFERÊNCIAS	104
	APÊNDICES	118

1 INTRODUÇÃO

Devido à atual necessidade de sustentabilidade motivada pelo apelo de um cenário ambiental devastado, há uma tendência ao desenvolvimento de pesquisas que visam a melhoria de processos ou criação de materiais que possuam a capacidade de atuar na minimização de impactos gerados, principalmente pelas atividades na indústria petrolífera.

A cada ano, cerca de 5 milhões de toneladas de petróleo são transportadas por via marítima pelo globo, existe severa gravidade do impacto gerado quando ocorrem acidentes de derramamento de petróleo e derivados nas águas, afetando todo o ecossistema (NIKKAHAH et al., 2015).

De acordo com ITOPF (2018), já houve mais de 10 mil acidentes envolvendo derramamentos de óleo registrados. Só entre 2010 e 2013, estima-se que 22 mil toneladas de óleo tenham sido liberadas em ambiente marinho (DONG, WANG, XU, 2014) e segundo Xiong et al. (2014), 48% destes são derivados de petróleo na forma de combustíveis. No Canadá, 36% dos acidentes de derramamento são oriundos desses derivados, onde 11% são referentes à gasolina e 25% ao diesel.

Para contornar tais eventos de derramamento são comumente aplicados tecnologias baseadas no isolamento (*booms*) e recolhimento de óleo (*skimmers*), além do uso de métodos químicos, como a aplicação de dispersantes, solidificantes, agentes biorredutores, e até mesmo a queima *in situ* do combustível disperso (GE et al., 2014). Porém tais métodos têm se mostrado ineficientes, de elevado custo e com capacidade de geração de poluentes secundários oriundos da tentativa de remediação (GE et al., 2014).

Desse modo, têm crescido o número de estudos que se interessam pelo método de aplicação de sorventes, e comprovam a aplicabilidade de diversos desses materiais voltados a cenários de derramamentos (DONG, WANG, XU, 2014; WANG, ZHENG, WANG, 2012; ANNUNCIADO, SYDENSTRICKER, AMICO, 2005). O uso de agentes sorventes têm se expandido em função de suas altas capacidades sorptivas (LIM e HUANG, 2007), que atuam na renovação do ambiente marinho, bem como recuperam o óleo perdido, além de poderem ser regenerados e reutilizados (WANG, ZHENG, WANG, 2012).

Os materiais sorventes utilizados podem ser classificados genericamente como minerais inorgânicos, orgânicos sintéticos e orgânicos naturais (DONG, WANG, XU, 2014), porém, em sua grande maioria, aqueles de maior aplicação atualmente são de origem sintética como as espumas de poliuretano (PU), embora os de origem natural são mais preferíveis por sua abundância (disponibilidade) e biodegradabilidade (LIM e HUANG, 2007).

Dentre aqueles de origem natural, se destaca a paina (*Ceiba pentandra* (L.) Gaertn) por ser um produto agrícola fibroso oriundo dos frutos da árvore de algodão de seda, conhecida no Brasil como Sumaúma, bem como por sua alta hidrofobicidade e oleofilicidade, elevada capacidade de sorção para óleos, além de apresentar boa fluatuabilidade, o que demonstra excelentes condições de se aplicar em ambiente marinho (ABDULLAH, RAHMAH, MAN, 2010; DONG, WANG, XU, 2015). É uma biomassa composta basicamente por celulose, lignina, polissacarídeos e uma camada superficial de parafina, que contribui com a alta oleofilicidade. (RIJAVEC, 2008; ZHENG et al., 2015).

Dependendo do cenário de aplicação em termos do tipo e volume e óleo derramado, além da severidade de uso desses materiais sorventes naturais, suas capacidades de sorção e estabilidade dinâmica podem não ser suficientes para contornar o problema, limitando cada sorvente a ambientes de derramamento bastante específicos.

Adicionalmente, uma elevação da demanda desses materiais de origem natural gera a perspectiva de prejudicar sua disponibilidade em função da sazonalidade de ocorrência de certos produtos agrícolas. Assim, estudos indicando qual material utilizar e em qual panorama de derramamento, podem ser vistos como uma forma de otimização da aplicação destes.

Vários autores testaram e mediram a capacidade de sorção das fibras de paina em diesel, tal como Lim e Huang (2007), 36 g/g, Abdullah, Rahmah e Man (2010), 36,7 g/g, Kartina e Nor Suhaila (2012), 30 g/g, Ali et al. (2011), 19,35, Wang, Zheng, Wang (2012), 38,1, Abejero et al. (2013), 22,9 g/g, Dong et al. (2015), 12,53, Albuquerque (2017), 38,6 g/g, indicando uma capacidade sorptiva aproximada entre 12 e 40 g de óleo/g de fibras.

Entretanto, existem outros parâmetros que precisam ser levados em consideração nessas análises de sorção: A origem do material sorvente e a metodologia do teste empregado. A maioria desses experimentos se utilizaram de fibras oriundas de países asiáticos e, segundo Dick et al. (2007), existe principalmente dois tipos de *Ceiba pentandra*: *caribea* e *indica*, em que a *caribea* é encontrada nas Américas e África, enquanto a *indica* é originária da Ásia. Os autores ainda indicam que o regionalismo influencia gerando frutos e fibras produzidos com diferentes características físicas.

Ademais, de acordo com Bazargan, Tan e McKay (2015), embora haja uma normativa específica para testes de sorção em materiais (ASTM F726-12), esta é bastante limitada e os pesquisadores preferem seguir métodos arbitrários. Isso torna, então, difícil decidir em que condições o material pode ser aplicado como sorvente com elevada performance em uma situação de derramamento real.

Portanto, o presente trabalho propõe caracterizar e avaliar a capacidade sorptiva das fibras de paina (*Ceiba pentandra (L.) Gaertn*) oriundas do nordeste brasileiro, considerando sua aplicação para derramamentos de óleo diesel. Foram estudados parâmetros como a estabilidade de captura de óleo, a cinética do fenômeno de sorção, além das características físico-químicas responsáveis pelo desempenho do material enquanto sorvente.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

Estudar a viabilidade de aplicação de fibras de paina (*Ceiba pentandra* (L.) Gaertn) brasileiras em cenários de derramamento de óleo diesel a partir da análise de seu comportamento sorptivo e caracterizações morfológicas e funcionais.

2.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar as fibras de paina (*Ceiba pentandra* (L.) Gaertn) via Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Análise Termogravimétrica (TGA) e Espectroscopia de Fotoluminescência (PLE);
- Caracterizar o óleo diesel (comercial) em densidade, °API e viscosidade;
- Condicionar a metodologia do teste de sorção gravimétrico via gotejamento (*dripping time test*) para o sistema sorvente-sorbato considerado;
- Estudar o comportamento cinético da sorção do sistema paina-diesel via teste de gotejamento;
- Determinar melhor ajuste de dados cinéticos entre os modelos de adsorção de pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem, e ao modelo de absorção *Fractal Like-Linear Driving Force*;
- Promover teste de estabilidade de captura de óleo diesel em paina (*Ceiba pentandra* (L.) Gaertn);
- Analisar qualitativamente o desempenho de sorção das fibras de paina em diesel (*Ceiba pentandra* (L.) Gaertn) *in natura*.
- Promover a extração das ceras superficiais das fibras de paina (*Ceiba pentandra* (L.) Gaertn);
- Testar a capacidade de sorção e estabilidade de captura das fibras pós-extração das ceras;
- Caracterizar via FTIR e PLE as fibras de paina pós-extração;
- Caracterizar via Cromatografia Gasosa com Espectrometria de Massas (CG-EM) as ceras superficiais extraídas;
- Estudar parâmetros superficiais de maiores influências no caráter sorvente das fibras de paina (*Ceiba pentandra* (L.) Gaertn).

3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Esta seção está reservada para descrever todo aparato teórico utilizado na produção desse trabalho. Aqui serão citados tópicos referentes à problematização de derramamentos de óleo em meios aquáticos, seu histórico de influência no mundo, os métodos utilizados de remediação, como os materiais sorventes se destacam e agem como ferramentas para recuperar o óleo e o ambiente afetado, além dos fenômenos e variáveis envolvidas nos processos sorptivos.

3.1 Derramamentos de Petróleo

O petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos que se originam via maturação termoquímica de rochas com elevado acúmulo de matéria orgânica sob elevadas pressões e tempo de confinamento. Em seguida, este composto migra para regiões chamadas de rocha reservatório, a qual possui elevada porosidade e permeabilidade, facilitando assim sua exploração, fluxo e produção em escala (ZOLOTUKHIN e URSIN, 2000).

A produção mundial de petróleo superou 4400 milhões de toneladas (IEA, 2018), correspondendo a aproximadamente 32% da demanda energética do globo, e toda essa demanda eleva as possibilidades de derramamentos e perdas, principalmente pelos modais marítimos, que se submetem a um transporte médio de 5 milhões de toneladas de óleo todos os anos (AL-MAJED, ADEBAYO e HOSSAIN, 2012), com consequências econômicas, visto que o custo de limpeza de contaminações pode variar de 20 a 200 dólares por litro, mas principalmente é chamada a atenção pela presença de danos ambientais severos (ABDULLAH, RAHMAH, MAN, 2010).

Abdullah, Rahman e Man (2010) afirmam que entre 1974 e 1994 foram catalogados 175 grandes vazamentos de óleo pelo mundo. Estima-se também que mais de 224 mil toneladas de petróleo já foram derramadas somente em eventos registrados entre 2000 e 2011 em ambiente marinho, afetando diversos ecossistemas e causando a morte de inúmeras plantas e animais (WAHI et al., 2013), conforme indicado na Figura 1. Apesar disso, existe uma tendência histórica de queda de vazamentos de óleos em ambiente marítimo. Em 1970, a média de acidentes de derramamento era de 80 por ano, caindo para uma faixa abaixo de 7 em 2017 (ITOPF, 2018).

Entre os principais eventos de derramamento de óleo em ambiente marinho está o sinistro da *British Petroleum* (BP) com a plataforma *Deep water Horizon*, ocorrido no Golfo do México em 2010, onde cerca de 210 milhões de galões se espalharam pelo oceano durante meses,

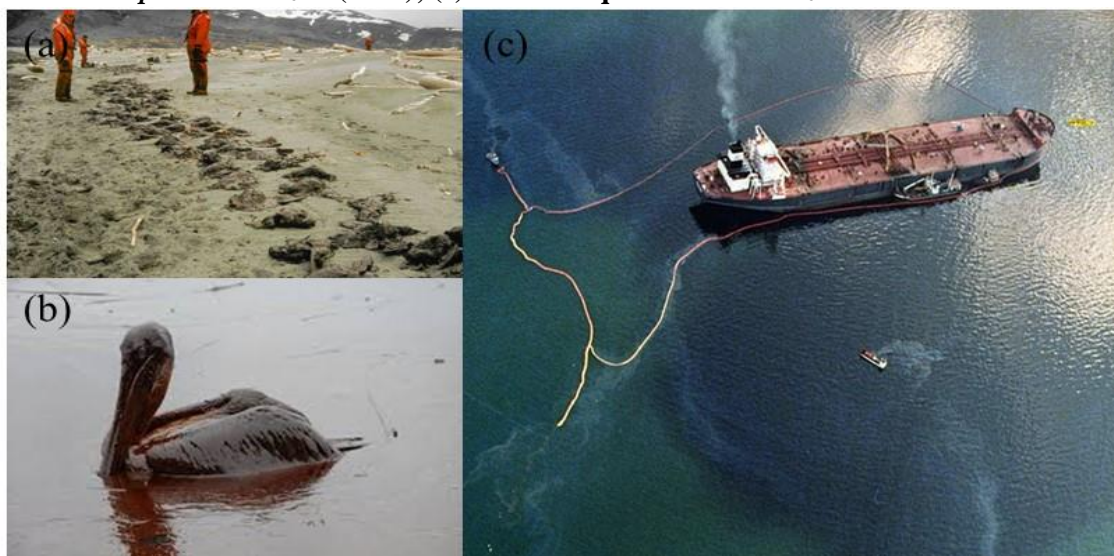
acarretando custos de limpeza superiores a 20 bilhões de dólares (AL-MAJED, ADEBAYO e HOSSAIN, 2012). A Tabela 1 abaixo lista os principais acidentes de derramamento, bem como as consequências ambientais e financeiras em termos do volume de óleo e área atingida.

Tabela 1 - Alguns dos principais vazamentos ocorridos no mundo.

Evento	Ano	Quantidade derramada	Extensão de área afetada
Torrey Canyon (Reino Unido)	1967	120000 toneladas	100 milhas de litoral
Liberian Registry (Nova Escócia)	1970	16000 toneladas	190 milhas de litoral
Amoco Cadiz (França)	1978	230000 toneladas	300 km de litoral
Atlantic Empress (Mar do Caribe)	1979	90 milhões de galões	-
Ixtoc 1 (Golfo do México)	1979	140 milhões de galões	-
Odyssey (Mar do Norte)	1988	43 milhões de galões	77 km ²
Exxon Valdez (Alasca)	1989	10,9 milhões de galões	1900 km de litoral
Guerra do Golfo (Kwait)	1990	1000000 toneladas	4000 km ² de área
M/T Harven (Itália)	1991	45 milhões de galões	170 acres
Kolva River (Rússia)	1994	84 milhões de galões	186 km ²
Sea Empress (País de Gales)	1996	70000 toneladas	100 km de litoral
British Petroleum (Golfo do México)	2010	208,5 milhões de galões	790 km de litoral

Fonte: Adaptado de AL-MAJED, ADEBAYO e HOSSAIN (2012); Encyclopaedia Britannica (2019); Cleaner Seas (2019); Marine Insight (2019).

Figura 1 - Consequências do derramamento de petróleo e derivados. (a) Mortandade de aves no desastre da *Exxon Valdez* (1989); (b) Pelicano coberto de óleo no derramamento do Golfo do México da *Deepwater Horizon* (2010); (c) Navio tanque *Exxon Valdez* durante seu vazamento.



Fonte: JHA; LEVY; GAO (2008); publicnewsservice.org (2014); whoi.edu (2014).

O Brasil, entre julho e dezembro de 2019, se viu dentro de seu maior sinistro de derramamento costeiro de óleo pesado registrado até então, com origem ainda desconhecida, que contribuiu para a poluição de mais de 250 pontos de praias do nordeste e sudeste do país, levando a um montante de resíduo oleoso acima das 5000 toneladas em uma extensão de 4000 km de costa, com zonas sensíveis de mangues e corais também atingidas (MARINHA DO BRASIL, 2020).

3.2 Óleo diesel

Dentre os derivados do refino de petróleo de maior importância, o óleo diesel se destaca por ocupar 44,3% de todo volume que é destinado para a cadeia produtiva petroquímica (TERRON, 2017). É um combustível de mesma classe do querosene, ou seja, considerado como destilado intermediário. Tal caracterização se dá por seu ponto de ebulição ser maior que o da gasolina, porém menor que gás óleo. O diesel é destilado numa faixa de temperatura de 125 a 328 °C, possuindo um número de carbonos em cadeia que variam de C₈ a C₂₄ (SPEIGHT, 2002).

Sua qualidade depende muito da natureza do petróleo original, do processo de refino e dos aditivos finais, que podem ser utilizados tanto para aumentar o volume de fluido produzido quanto alterar características com a cor (SPEIGHT, 2002). As suas características físico-químicas aproximadas estão detalhadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Caracterizações gerais do óleo diesel.

Densidade relativa	0,84 - 0,86
Conteúdo energético (MJ/L)	35,7 - 36,7
Ponto de névoa (°C)	0 - -55
Ponto de flash (°C)	68 - 94
Viscosidade (cSt @ 40 °C)	2,04 - 3,23
Enxofre (ppm)	1 - 10
Oxigênio (%)	0

Fonte: Adaptado de Munroe (2016).

De acordo com a Tabela 2, nota-se que o óleo diesel pode ser classificado como um óleo leve e com baixa viscosidade, o que faz com que tenha facilidade para se espalhar rapidamente quando em ocorrência de vazamentos.

Atualmente, o diesel ocupa a posição de material mais refinado no Brasil, com mais de 40 milhões de m³ refinados e mais quase 13 milhões de m³ importados em 2017, e a ordem de grandeza de produção e importação desse combustível nos últimos 10 anos flutua dentro da mesma faixa, com variabilidade de até 10% apenas (ANP, 2018).

Portanto, essa elevada demanda faz com que esse combustível também seja passível de alta probabilidade no envolvimento de eventuais derramamentos, sendo um grande potencial contaminante de mares, rios, corpos d'água em geral e até mesmo solos. De fato, há relatos recorrentes de acidentes de derramamentos de óleo em diversas partes do globo, inclusive alguns recentes em zonas sensíveis como a Patagônia (THE GUARDIAN, 2019), e Galápagos (BBC, 2019).

Embora o óleo diesel possa ser degradado em alguns meses via oxidação de forma natural por alguns microrganismos no meio aquático, principalmente em regiões tropicais (NWINYI et al., 2014; BENNETT, 1982), o dano imediato causado aos ecossistemas são os mais severos em razão da morte principalmente de peixes, invertebrados e algas marinhas só pelo contato direto.

3.3 Processos de remediação e recuperação de óleos derramados

Existem inúmeros métodos de remediação da ocorrência de vazamentos de óleo em corpos de água, e cada um deles irá ser destinado a cenários bastante específicos a depender do tipo e quantidade de óleo derramado, a área total afetada, tipos e concentração de microrganismos ou agentes oxidativos no local e até mesmo condições climáticas (FINGAS, 2013; LI, LIU e YANG, 2013). Além disso, depende muito da forma em que o óleo se encontra na água, ou seja, se ele estará de forma livre, dispersa ou emulsionada (LIM e HUANG, 2007).

Segundo Skewczyk (2006), os principais fenômenos que ocorrem durante um derramamento de petróleo são:

1. Expansão – Devido a correntes marítimas e ação de ventos;
2. Flutuação – Em termos da diferença de densidade com a água;
3. Evaporação – Frações leves evaporam, principalmente em função da expansão e flutuação, com redução da espessura de filme na água e incidência de calor.
4. Dispersão – Formação de bolhas de diâmetro maior que 100 microns no local;
5. Emulsificação – Formação de solução com partículas de diâmetro médio entre 1 e 100 microns;
6. Dissolução – Função da composição do óleo, temperatura do ambiente e taxa de turbulência no local;
7. Oxidação – Ação do oxigênio nos hidrocarbonetos. Tende a formar compostos solúveis;
8. Sedimentação – Adesão de material particulado ou matéria orgânica local ao óleo, elevando sua densidade;
9. Biodegradação – Ação degenerativa no óleo a partir de microrganismos como algas, bactérias e fungos presentes no corpo de água.

As ocorrências dos fenômenos 4, 5 e 6 irão depender do grau de turbulência local, podendo ocorrer os três fenômenos ou somente um ou dois deles.

De acordo com a literatura (DOSHI, SILLANPÄÄ e KALLIOLA, 2018; NIKKAHAH et al., 2015), as metodologias empregadas para remediação se classificam em métodos mecânicos ou físicos, métodos químicos e os biológicos, a depender dos tipos de insumos utilizados para promover separação ou até recuperação do óleo. Cada um deles terá suas vantagens, desvantagens e cenários específicos de aplicação, não sendo absolutos para todos os casos (LI, LIU e YANG, 2013).

Os métodos mecânicos são aqueles que incluem barreiras de contenção flutuantes (*booms*) para mitigar o processo de expansão do óleo ou ainda, direcionar seu fluxo para regiões de menores danos (MUTTIN, 2008). Os *booms* são responsáveis também por concentrarem o óleo para em seguida parte dele ser recuperada via aplicação de materiais sorventes ou a partir de equipamentos coletores flutuantes chamados *skimmers* (AL-MAJED, ADEBAYO e HOSSAIN, 2012), conforme mostrado na Figura 2.

Figura 2 – Barreiras de contenção e coletores: (a) Aplicação de booms para delimitar e concentrar área de vazamento e (b) booms para contenção de óleo em torno do navio; (c) *skimmer* usado na recuperação de óleo nos limites dos *booms*.

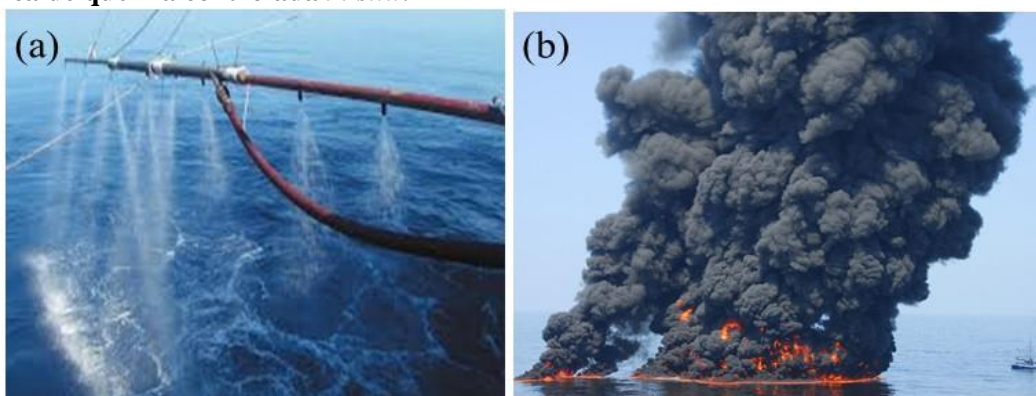


Fonte: ITOPF (2011); Spillpro® (2017).

Os métodos químicos são aqueles que são baseados na aplicação de agentes voltados para a modificação da interação do óleo com a água tais como coagulantes, floculantes, dispersantes ou solidificantes (Figura 3a), facilitando sua posterior remoção (BAZARGAN, TAN e MCKAY, 2015; WAHI et al., 2012).

Pode-se ainda se fazer uso de processos oxidativos avançados para promover a degradação do óleo (SIVAGAMI et al., 2019). Outro método químico muito aplicado para controle e remediação imediata de derramamentos é a combustão *in situ* (Figura 3b), que consiste em queimar a camada de óleo na superfície do corpo d'água em que foi derramado (AL-MAJED, ADEBAYO e HOSSAIN, 2012).

Figura 3 – Métodos químicos: (a) Uso de dispersantes em derramamentos de óleo; (b) Aplicação da técnica de queima controlada *in situ*.



Fonte: IOGP (2015); nationalgeographic.org (2019).

E os métodos biológicos são aqueles que visam a aplicação de sistemas de microrganismos, ou ainda gerar cenários convenientes ao desenvolvimento destes a partir da inserção de nutrientes ou oxigênio no meio afetado, de modo que a ação bacteriana resulte na biodegradação do óleo derramado (DOSHI, SILLANPÄÄ e KALLIOLA, 2018; AZUBUIKE et al., 2016).

Considerando todos os métodos utilizados para remediação, a literatura cita que não há um método que supra todos os cenários, principalmente porque cada um deles possui suas desvantagens de uso (AL-MAJED, ADEBAYO e HOSSAIN, 2012). Em termos de custo, do menos oneroso para o mais oneroso, cita-se: Combustão *in situ*, uso de dispersantes, recuperação mecânica e limpeza manual (DOSHI, SILLANPÄÄ e KALLIOLA, 2018; AZUBUIKE et al., 2016).

A combustão *in situ*, entretanto, é responsável pela geração de efluentes secundários como monóxido, dióxido de carbono e material particulado na atmosfera, além de não conseguir recuperar o óleo derramado (AL-MAJED, ADEBAYO e HOSSAIN, 2012; MULLIN e CHAMP, 2003). Biorremediação possui limitações em função da qualidade dos nutrientes no meio para os microrganismos se desenvolverem, quantidade de óleo e profundidade deste (SMITH, 1983).

Outros métodos, como aplicação de dispersantes, possuem um custo muito elevado e são compostos por componentes tóxicos à fauna e flora marinha, além de dependerem fortemente do grau de agitação da água do mar, não sendo eficientes em águas calmas. Também dependem de uma alta espessura de camada de óleo na água, pois pequenas camadas levam à perda (afundamento e dispersão) do material aplicado (LEWIS et al., 2010).

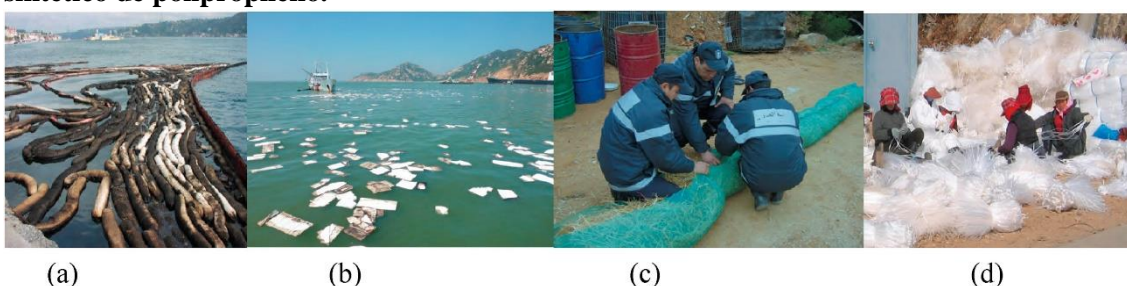
Desse modo, o que comumente ocorre é a combinação de métodos, onde um ou outro irá prevalecer em função da severidade e localização do sinistro, maior capacidade de recuperação dos óleos, menores custos de aplicação e geração de rejeitos secundários (AGIUS et al., 1975).

3.4 Materiais sorventes

De acordo com Annunciado (2005), os sorventes são aqueles materiais que utilizam sua morfologia para capturar um fluido através de um processo de embebição entre suas cavidades, fibras e superfície. A origem do termo “sorvente” vem do latim “*sorbere*” que significa material que se encharca de líquido, ocorrendo o fenômeno até ser atingido um ponto de equilíbrio ou saturação, quando o sólido não mais pode acumular fluido (ROTAR OLGA et al., 2014).

Desse modo, os sorventes têm sido uma escolha constante nos cenários de derramamento de petróleo e derivados em meio aquático por terem baixa densidade e serem capazes de flutuar, além de apresentarem elevada hidrofobicidade e capacidade de retenção de óleos em sua estrutura, e existem mais de duzentos tipos destes produzidos e utilizados (WANG, ZHENG, WANG, 2012; ROTAR OLGA et al., 2014). A Figura 4 indica a aplicação de alguns desses materiais citados.

Figura 4 – Sorventes em aplicação: (a) Booms sorventes; (b) Tecidos/almofadas sorventes; (c) Booms sorventes construídos a partir de serragem e uma rede de contenção; (d) Material sorvente sintético de polipropileno.



Fonte: BHARDWAJ e BHASKARWAR (2018); ITOPI (2014);

Outra característica que destaca os sorventes é sua elevada capacidade de regeneração, ou seja, aplicação *in loco*, sorção, posterior descarga do óleo recuperado e reuso no ambiente poluído. Vários autores mencionam diversos métodos de regeneração via separação por compressão mecânica e à vácuo e centrifugação (ABDULLAH, RAHMAH, MAN, 2010; LIM e HUANG, 2007).

De acordo com Adebajo et al. (2003) e Wang, Zheng e Wang (2012), esses materiais podem ser classificados quanto sua origem como sorventes naturais - inorgânicos ou orgânicos - e sintéticos, onde estes são produzidos a partir de alguma matéria prima prévia, enquanto os naturais são encontrados como produtos derivados da agricultura ou provém de fontes animais ou vegetais aleatórias.

Os sorventes sintéticos aparecem principalmente na forma orgânica de polímeros de origem não renovável, sendo amplamente utilizados na remediação de cenários de derramamento de petróleo em função de suas elevadas capacidade de retenção de óleo, que pode ser acima de 70 vezes o próprio peso do material (LI, LIU, YANG, 2013; ANNUNCIADO, 2005), recuperando o óleo eventualmente perdido. Apresentam-se como sintéticos os poliuretanos, polietileno, polipropileno, poliestireno e poliamidas (PINTO, ATHANASIOU, FRAGOULI, 2016; LIM e HUANG, 2007; DUONG e BUFORD, 2006; KHAN, 2004).

Os sorventes naturais inorgânicos, por sua vez, são materiais de origem mineral tais como as sílicas e silicatos, argilas, vermiculita, entre outras, e os sorventes naturais orgânicos são aqueles em que sua composição é primordialmente à base de cadeias carbônicas, tais como fibras vegetais, raízes, cascas de caules e frutas, sementes, pelos de animais, entre outros (ASADPOUR et al., 2016; PAULUSKIENE e JUCIKE et al., 2015).

Atualmente, os materiais sorventes naturais orgânicos vêm recebendo grande atenção, principalmente em virtude de ampla disponibilidade, pois a maior parte destes são oriundos de fontes agrícolas ou são muitas vezes rejeitos do setor agroindustrial, fazendo-se novamente úteis, e por sua biodegradabilidade (LIM e HUANG, 2007). Ademais, são menos onerosos que os sintéticos e têm a possibilidade de co-aplicação com outros métodos tais como os de ação microbiana (ABDULLAH, RAHMAH, MAN, 2010).

Desse modo, além de serem potenciais substitutos para sorventes sintéticos, ainda podem em alguns casos contornar uma problemática residual. Sua aplicação representa um sumidouro de carbono, visto que a substituição dos materiais sintéticos por estes atua na redução de emissões de CO₂ por não necessitar de processamento prévio, como muitas fibras poliméricas (JONES et al., 2017).

A literatura cita alguns desses materiais como a fibra de celulose, fio de serralha, serragem, algodão, fios de seda, sisal (*Agave sisalana*), fibras de madeira, quitosana, paina (*kapok*), entre outros (DOSHI, SILLANPÄÄ, KALLIOLA, 2018; WAHI et al., 2013).

Desde o sinistro do petroleiro liberiano *Arrow* em 1970 na Nova Escócia, já há registro que sorventes naturais foram utilizados, principalmente na forma de musgo de turfa e palha, obtendo resultados satisfatórios, e estabelecendo os sorventes naturais como uma ferramenta de remediação mecânica poderosa (AL-MAJED, ADEBAYO e HOSSAIN, 2012).

3.4.1 Paina (*Ceiba pentandra* (L.) Gaertn)

A paina (*Ceiba pentandra* (L.) Gaertn) é um produto derivado da agricultura, também conhecida apenas pela designação de *Ceiba pentandra*, e oriunda de árvores de grande porte dos continentes asiático, africano e americano (central e sul) que produz em clima exclusivamente tropical, tendo sua produção afetada por quedas de temperatura noturnas abaixo dos 20 °C (QUINTELA, 2017; EMBRAPA, 2005).

A paineira, como é chamada a árvore que produz a paina (Figura 5), pode alcançar em torno de 50 metros de altura e 2 metros de diâmetro e seus frutos podem chegar a 20 cm de comprimento (ANNUNCIADO, 2005). Sua floração ocorre entre os meses de agosto e

setembro, com a árvore completamente desfolhada, e seus frutos amadurecem de outubro a novembro, podendo produzir de 300 a 700 frutos nesse período (EMBRAPA, 2002; ANNUNCIADO, 2005).

Esta árvore pertence à família *Malvaceae* (antiga *Bombacaceae*) e, de acordo com a região em que é cultivada, pode receber diversas denominações, tais como: sumaúma ou sumaumeira, paina lisa (Brasil), kumaka, silk cotton (Guiana); kankantri (Suriname); ceiba, ceiba de lana, ceibo (Colômbia), ceiba yuca (Venezuela), toborachio (Bolívia), pochote (México), cotton tree (Panamá), ceibon (Nicarágua), ceib, corkwood, kapok-tree (Grã-Bretanha) (EMBRAPA, 2005).

Figura 5 - Árvore paineira em Maceió/Alagoas (Brasil).

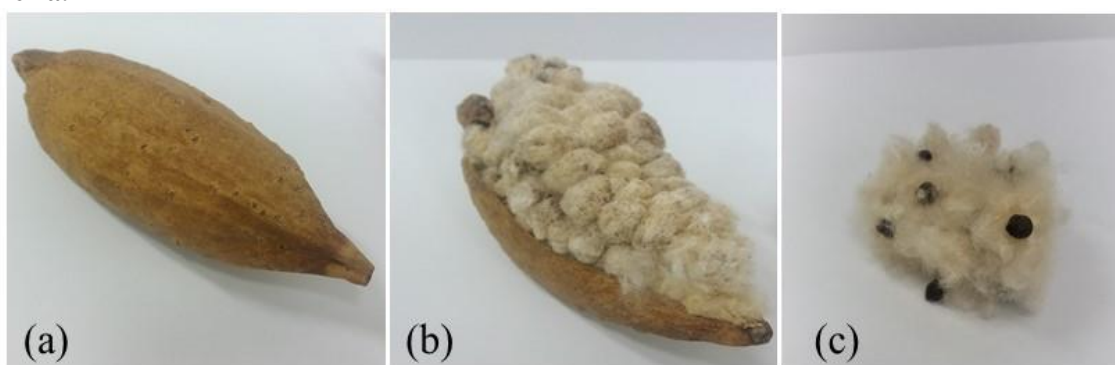


Fonte: Quintela (2017).

De acordo com Zeven (1969), a paineira pode ainda ser classificada em dois tipos: as selvagens ou semi-selvagens (*caribaea*) e as cultivadas (*indica*). As do tipo *caribaea* ainda podem ser de florestas ou savanas, ocorrendo primordialmente na África e América, podendo variar as características em razão da localidade, produzindo fibras de coloração acinzentada e brancas. E as *indica* (que ainda se subdividem em *pagoda* e *lanang*) são os tipos encontrados em produtos oriundos da árvore devido à produção controlada em vilas, fazendas e até plantações de larga escala, produzindo fibras bem brancas, ocorrendo na África e Ásia.

A madeira oriunda da árvore é leve e macia, sendo utilizada para confecção de caixotes, barris, embarcações, compensados, entre outros. A seiva gerada é utilizada para fins medicinais, principalmente no tratamento de conjuntivite. O fruto originado (Figura 6a) consiste em uma casca ovalada que encapsula um conjunto de fibras, e que por sua vez envolvem diversas sementes arredondadas da ordem de 6 milímetros de diâmetro, conforme a Figura 6(b) (podendo-se chegar a 200 por fruto). Essas sementes produzem um óleo comestível muito utilizado para iluminação, fabricação de lubrificantes e sabões (EMBRAPA, 2002).

Figura 6 – Fruto da paineira: (a) Fruto fechado; (b) Fruto aberto; (c) Fibras e sementes da paineira.



Fonte: Autor (2019).

Já as fibras de paina (*kapok*), também conhecidas como “plumagem do fruto”, é um material muito utilizado para confecção de boias salva-vidas devido sua baixa densidade, enchimentos de colchões e travesseiros, e isolante térmico, principalmente na Ásia (EMBRAPA, 2002; ZHENG et al., 2015). Já foi mais utilizada, mas a partir da década de 1960 se iniciou um certo declínio do uso desse material em razão do surgimento de inúmeros concorrentes sintéticos como os plásticos e borrachas (ZEVEN, 1969).

No mundo, os maiores produtores de paina estão na Ásia, representados pela Indonésia e Tailândia, que só em 2016 produziram 206980 e 78248 toneladas respectivamente, a um preço médio de US\$ 63,8 a tonelada. Atualmente o valor sofreu uma queda de 39,1%, circulando em torno de US\$ 45,60 a tonelada (TRIDGE, 2019).

As fibras de paina são compostas em geral por celulose (35%), xilose (22 %), lignina (21,5%) e polissacarídeos (RIJAVEC, 2008; HORI et al., 2000) e sua superfície é recoberta por uma fina cera parafínica que lhe confere elevada hidrofobicidade e oleofilicidade (DONG, WANG, XU, 2015; LIM e HUANG, 2007; LEE et al., 1999). As ceras que recobrem muitos materiais de origem agrícola além de representam uma barreira repelente de água, protegem a planta, frutos ou sementes da ação biológica de fungos e bactérias (JONES et al., 2017).

A Tabela 3 abaixo mostra a composição da fibra de paina determinada por Hori et al. (2000) de categorias de paina de duas regiões distintas: uma das Filipinas e outra do Vietnã.

Tabela 3 - Composição química geral da fibra de paina de diferentes regiões da Ásia.

Substância	Conteúdo (%)	
	Filipinas	Vietnã
Cinzas	0,8	0,5
Ligninas		
Lignina Klason	17,4	15,4
Lignina ácido-solúvel	4,1	3,8
Total	21,5	19,2
AcBr Lignina	20,8	18,8
Acúcares Neutros		
Ramnose	0,4	0,5
Arabinose	0,3	0,2
Xilose	21,9	22,8
Manose	0,8	0,6
Galactose	0,4	0,3
Glucose	35,1	38,5
Total	58,9	62,9
Grupo acetil	13,0	12,5

Fonte: Adaptado de Hori et al. (2000).

Além disso, a morfologia de suas fibras é baseada em um conjunto de microtubos de parede fina com um grande lúmen em seu interior. Tal peculiaridade confere ao material uma elevada porosidade, ou seja, volume de vazios (DONG, WANG, XU, 2015, WANG, ZHENG, WANG, 2012). De acordo com Zheng et al. (2015), suas fibras são compostas por duas camadas com orientações microfibrilares específicas: Uma externa formada por microfibrilas de celulose com orientação transversal ao eixo da fibra, e uma interna composta por fibrilas orientadas paralelamente ao eixo da fibra.

Portanto, considerando tais características e por possuir elevada flutuabilidade em água (baixa densidade somada à hidrofobicidade), essas fibras têm despertado o interesse da comunidade científica para aplicações como material sorvente de óleo, passível de inserção em cenários de derramamentos marinhos (ABDULLAH, RAHMAH, MAN, 2010; DONG, WANG, XU, 2015).

3.5 Processo de sorção

O termo sorção indica uma abordagem generalista de dois processos que ocorrem simultaneamente em um material: a absorção e adsorção. A absorção é um fenômeno que diz respeito à ocupação e assimilação de espécies moleculares através do *bulk* ou seio do sorvente, enquanto a adsorção é um fenômeno de aderência superficial dessas espécies em razão de interações eletrostáticas ou químicas (BAZARGAN, TAN, MCKAY, 2015).

A *American Standards for Testing and Materials* possui normativas específicas que definem e classificam materiais sorventes a depender do fenômeno predominante conforme (ASTM F716, 2009; ASTM F726, 2012):

Adsorvente: Material insolúvel que é revestido por um líquido em sua superfície (considerando poros e capilares) com inchamento menor que 50% em seu volume.

Absorvente: Material que retém líquido distribuindo-o através de sua estrutura molecular sofrendo um inchamento de 50% ou mais em volume, sendo pelo menos 70% insolúveis em excesso de líquido.

Assim, quando não há uma predominância entre os mecanismos, ou ainda é muito difícil identificar qual deles está agindo no sistema, refere-se à ocorrência como processo sorptivo ou de sorção (BAZARGAN, TAN, MCKAY, 2015).

Para a absorção, a propriedade mais relevante do material seria o volume específico de poros, ou seja, a capacidade de armazenamento que o composto possui. Abdullah, Rahmah e Man (2010) reportam que esse volume, principalmente quando associado a materiais naturais, é dependente do grau de compactação do sorvente, visto que quão mais compactado este, menor o volume poroso e capacidade de retenção limitada.

Já para a adsorção, diversos fatores devem ser considerados, como características morfológicas de área superficial, tamanho de partículas de adsorvente, de poros e moléculas, o pH, a temperatura (NASCIMENTO et al., 2014; BARA, 2011) e também as propriedades funcionais da superfície do material.

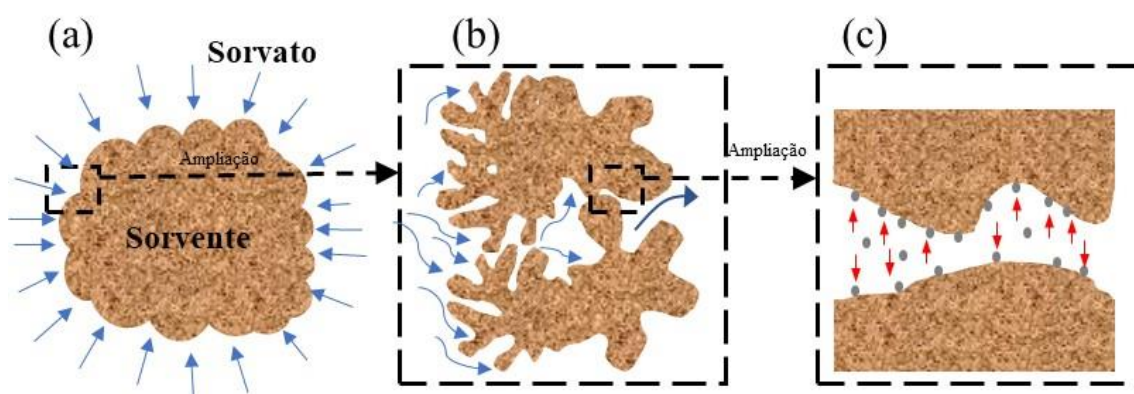
A temperaturas elevadas ocorre a redução da adsorção em função do aumento do movimento Browniano, levando a uma maior parcela de energia necessária para adesão do óleo à superfície do sorvente e aumentando a taxa de dessorção. Adicionalmente, um aumento da temperatura do meio irá levar a uma redução da viscosidade do óleo e aumento de sua solubilidade, dificultando o processo de drenagem (WAHI et al., 2012).

Grupos funcionais importantes e responsáveis pela oleofilicidade incluem N-H, C-S e grupos C = O (carbonila) (IFELEBUEGU e MOMOH, 2015). Outros grupos funcionais

bastante relevantes para a hidrofobicidade e oleofilicidade são aqueles associados a n-alcenos, álcoois, ácidos graxos, aldeídos, cetonas e ésteres (SRINIVASAN e VIRARAGHAVAN, 2010; WANG, ZHENG, WANG, 2012).

O processo de sorção pode ser caracterizado via duas situações distintas conforme indicado na Figura 7 abaixo:

Figura 7 – Etapas do processo de sorção: (a) Transporte do sorvato até a superfície do material; (b) Processo de absorção – Transporte para o interior do sólido causando inchamento. (c) Processo de adsorção – Deposição superficial via afinidade entre espécies químicas.



Fonte: Autor (2019).

Primeiramente, no contato do fluido com o sorvente, a depender das forças intermoleculares entre as fases, o líquido tenderá a se espalhar por todo volume e superfície, regendo aí o processo de absorção, ou minimizar o contato apenas via superfície, sendo a adsorção predominante. Esse processo será dependente da interação do líquido com os grupos funcionais do sólido, sendo um tanto maiores as forças interativas quanto mais polares forem as espécies químicas do fluido e os grupos funcionais do material (FERREIRA, 2009).

Caso não haja interações fortes, ou seja, se o líquido for apolar e o material sorvente for polar, o líquido tenderá a atingir o estado de menor energia, quando suas moléculas interagem com elas mesmas, diminuindo o contato com a superfície e formando uma gota (FERREIRA, 2009).

3.5.1 Cinética de sorção

O estudo cinético de um processo sorptivo objetiva avaliar com que taxa as moléculas de sorbato se deslocam e são aderidas na superfície do material sorvente até seu ponto de saturação, ou equilíbrio (MEILI et al., 2019; NASCIMENTO et al., 2014), e com isso, ajuda a compreender quais mecanismos atuam majoritariamente nesse processo (ROUQUEIROL et al., 2014).

A taxa de transporte molecular através dos poros do material sorvente é uma propriedade fortemente influenciada pelas características das espécies envolvidas e o grau de interação entre as fases. No caso de um processo sorptivo sólido-líquido, o transporte se dá em três principais etapas: A primeira é quando há a transferência de moléculas de sorvato pelo seio de fluido até a superfície do material sorvente. A segunda etapa refere-se ao movimento das espécies até os centros ativos do material sólido (difusão intrapartícula), e a terceira corresponde à ocorrência de interação entre os sítios ativos e o sorvato (NASCIMENTO et al., 2014).

Se considerado somente o processo adsorptivo como predominante, o comportamento cinético pode ser simulado via modelagem de dados experimentais em fase líquida conforme indicado na literatura (MEILI et al., 2019). Os modelos mais utilizados para representação do fenômeno de transporte no equilíbrio são os modelos de pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem (ROUQUEIROL et al., 2014; ROCHA et al., 2012).

Entretanto, no caso de o processo absorptivo ser o contribuinte majoritário do processo, há também a possibilidade de modelar o comportamento do sistema considerando, por exemplo, o modelo combinado *Fractal Like - Linear Driving Force* (KHOSRAVI e AZIZIAN, 2016).

3.5.2 Modelos cinéticos

3.5.2.1 Modelo de pseudoprimeira ordem (PFO)

Proposto primeiramente por Lagergren (1898), é baseado na taxa de variação de adsorção do sólido sendo função de uma variação de concentrações entre a saturação e o tempo de referência conforme a Equação (1) abaixo:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

Onde k_1 é a constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem (min^{-1}), q_e (mg/g) e q_t (mg/g) são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t (min) respectivamente. Considerando as condições temporais tais que $q_t = 0$ em $t = 0$ e $q_t = q_t$ quando $t = t$, a Equação (1) é resolvida e, isolando-se q_t obtém-se:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2)$$

O modelo de pseudoprimeira ordem indica também que a taxa de adsorção é proporcional ao número de sítios ativos livres, sugerindo que tal interação é reversível (CARVALHO, 2016).

3.5.2.2 Modelo de pseudosegunda ordem (PSO)

Este modelo foi idealizado por Ho e McKay (1999) e propõe que a capacidade adsortiva de um material é diretamente proporcional ao número de sítios ativos ocupados na estrutura do adsorvente. Os autores sugerem ainda a presença do fenômeno de quimiossorção, ou seja, maior dificuldade de reversibilidade interativa. O modelo de pseudosegunda ordem pode ser expresso conforme a Equação (4) a seguir:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

Em que k_2 é a constante de taxa de adsorção de pseudosegunda ordem (g/mg.min). Analogamente à Equação (1), a Equação (3) pode ser integrada dentro dos mesmos limites e, após linearização e isolamento de q_t fornecerá:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (4)$$

3.5.2.3 Modelo combinado *Fractal Like – Linear Driving Force* (FL-LDF)

Este modelo foi desenvolvido por Khosravi e Azizian (2016) e é baseado no fenômeno de absorção no interior de um material poroso. Sua grande característica é considerar o modelo *Linear Driving Force* (LDF) como ponto de partida, e o preenchimento do material a partir de

seus poros, iniciando-se dos menores até os maiores, indicando a presença de poros com diferentes tamanhos, ou seja, o caráter heterogêneo do material. Isso leva a estes possuírem diferentes coeficientes de transferência de massa a depender de seus tamanhos, o que leva a uma variação temporal da transferência de massa global, a qual é resolvida pelo acoplamento com o modelo *Fractal*.

Ainda de acordo com os autores, é possível estimar a capacidade máxima do sorvente levando em consideração o coeficiente de difusão nos poros, o qual está relacionado com a viscosidade do óleo. O modelo é representado conforme a Equação (5) a seguir:

$$\frac{dm_t}{dt^\alpha} = D'(m_{max} - m_t) \quad (5)$$

Onde, m_{max} (g/g) é a capacidade de absorção máxima, m_t (g/g) é a massa absorvida por grama de adsorvente em um tempo específico, D' é o coeficiente de transferência de massa observado, e α é um parâmetro que representa o grau de heterogeneidade do tamanho dos poros do material, e seu valor gira em torno de $0 < \alpha \leq 1$, onde $\alpha = 1$ sugere que todos os poros são do mesmo tamanho e uniformes (KHOSRAVI e AZIZIAN, 2016).

A solução da Equação (5) fornecerá:

$$m_t = m_{max}(1 - e^{-D't^\alpha}) \quad (6)$$

3.6 Propriedades dos materiais sorventes

3.6.1 Porosidade

É uma propriedade que indica o percentual de espaços vazios existentes em um material (SELLEY e SONNENBERG, 2016). Desse modo, a porosidade pode ser definida conforme a Equação (7) a seguir:

$$\phi = \frac{V_p}{V_T} \quad (7)$$

Onde V_p é o volume de vazios (poroso) e V_T o volume total de amostra considerada.

A porosidade pode ainda ser subdividida em porosidade absoluta e efetiva, onde a absoluta remete a todo o volume de vazios existentes no material, sejam estes volumes abertos

ou fechados, enquanto a efetiva considera apenas aqueles poros que estejam interconectados (ROSA et al., 2011).

Quanto à sua formação, a porosidade pode ser classificada em dois tipos: Quando partículas ditas primárias (esféricas ou planas) de um sólido se aglomeram via forças superficiais, esta porosidade é considerada primária, ou seja, oriunda de aglomerados que são chamados também de partículas secundárias. O outro tipo corresponde a modificações que o material poroso primário sofreu via dissoluções parciais e fraturas, chamando-se porosidade secundária (TEIXEIRA, COUTINHO, GOMES, 2001).

Os materiais podem assim ser classificados como macroporosos, quando o diâmetro característico dos poros é da ordem acima de 500 Å, mesoporosos, para um diâmetro entre 20 e 500 Å, e microporoso quando esse diâmetro atinge escalas inferiores a 20 Å (ROUQUEROL et al., 1994; IUPAC, 1985).

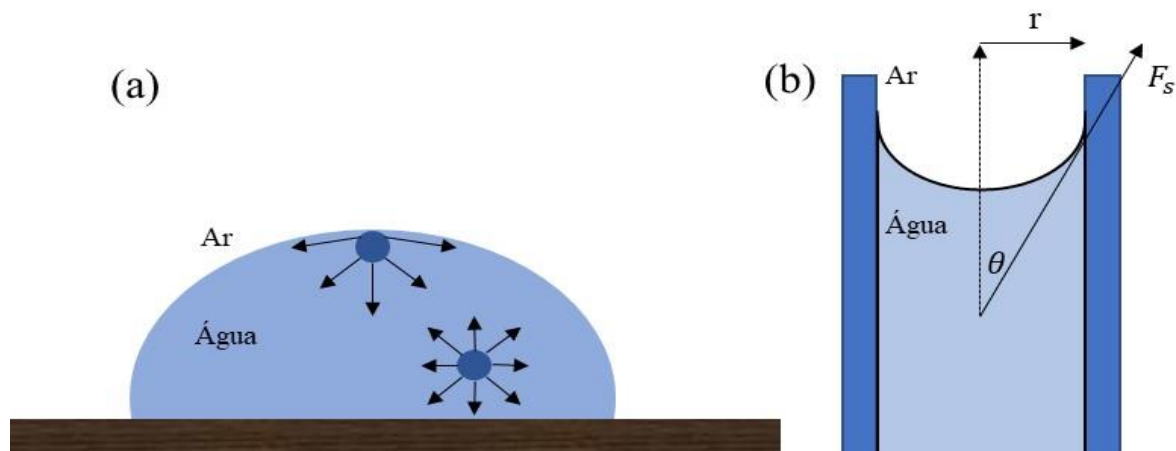
3.6.2 Capilaridade

O fenômeno de capilaridade ocorre em materiais durante o processo de sorção em virtude da presença de dois (ou mais) fluidos imiscíveis. No caso mais geral tem-se o óleo a ser sorvido e o ar ambiente e, se o sorvente possuir estruturas porosas ou tubulares de pequeno diâmetro, o processo de enchimento e esvaziamento desses espaços (absorção) será regido por processos capilares (SHAW, 1975).

No interior de um *bulk* de fluido, as atrações moleculares presentes são as mesmas em todas as direções, porém isso não ocorre na região interfacial, que é apenas parcialmente ocupada pelo fluido em questão e onde há moléculas de um diferente fluido também presentes ali (AHMED, 2000; SHAW, 1975).

Desse modo, define-se que a energia necessária para manter uma certa interface sem seu rompimento é dita tensão interfacial (ou superficial), conforme mostrado na Figura 8(a), e a força responsável por estabilizar as moléculas superficiais e puxarem-nas para o *bulk* de fluido em sistemas possuindo baixo diâmetro de interface, conforme representado na Figura 8(b), chama-se força capilar que, dividida pela área superficial, forma a pressão capilar (AHMED, 2000).

Figura 8 – Forças interfaciais: (a) Presença da tensão superficial em decorrência da força resultante na interface, levando as moléculas para o centro do bulk de fluido; (b) Esquema de capilar submetido à força superficial na interface entre dois fluidos.



Fonte: Autor (2019).

Considerando o análogo descrito na Figura 8(b), e, de acordo com Ahmed (2000), define-se a força superficial (F_s) como:

$$F_s = 2\pi r_c \sigma \cos\theta \quad (8)$$

Onde, r_c é o raio do capilar, σ é a tensão superficial da fase molhante e θ é o ângulo que a força superficial faz com a normal. E a força gravitacional atuante no capilar em questão é definida como:

$$\text{Força gravitacional} = \pi r^2 h \rho \frac{g}{g_c} \quad (9)$$

Sendo ρ a densidade do fluido molhante, g a aceleração da gravidade e h a altura ocupada pelo fluido no capilar. No equilíbrio, a força superficial irá se igualar à força gravitacional fornecendo:

$$h = \frac{g_c}{g} \frac{2\sigma \cos\theta}{r\rho} \quad (10)$$

e dividindo a Equação (8) pela área atuante, obtém-se:

$$P_c = \frac{2\sigma \cos\theta}{r} \quad (11)$$

Isolando o raio do capilar na Equação (10) e substituindo seu valor na Equação (11), define-se então a pressão capilar como:

$$P_c = h\rho \frac{g}{g_c} \quad (12)$$

Ou seja, a pressão capilar é tanto maior quanto mais preenchido estiver o material, e inversamente proporcional ao raio do poro ou estrutura tubular, ou seja, quanto mais fino o espaço ocupado, maior será essa pressão (AHMED, 2000).

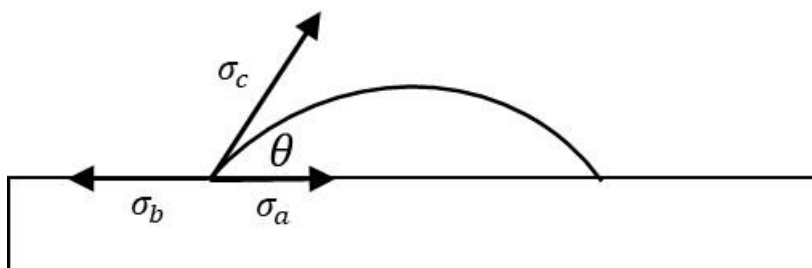
É a pressão capilar, portanto, que irá reger a embebição de um sorvente por um fluido, assim como a drenagem deste ao sair do contato com o sorvato, e também será responsável por estabilizar o fluido sorvido no interior do material a partir de um equilíbrio com as forças gravitacionais quando este for por elas solicitado (BAZARGAN, TAN, MCKAY, 2015).

3.6.3 Molhabilidade

É uma característica de interação sólido-fluido que determina o grau de afinidade de uma ou mais substâncias a um material. A essa afinidade, ou preferência de maior contato, dá-se o nome de molhabilidade, ou em outros termos, que um fluido em questão molha o sólido de maneira preferencial (AHMED, 2000).

Esse fenômeno ocorre devido à presença de tensões interfaciais entre o sólido e o fluido de contato (σ_a), o sólido e o fluido ambiente (ar, por exemplo, σ_b) e o fluido ambiente e o de contato (σ_c), conforme indicado na Figura 9. No equilíbrio dessas tensões, há a tendência de formação de um ângulo de contato θ (variando de 0 e 180°) entre o sólido e o fluido mais denso em questão, o qual irá indicar se o sólido é molhado pelo fluido ou não (SHAW, 1975).

Figura 9 - Presença do ângulo de contato em função do equilíbrio de tensões.



Fonte: Autor (2019).

Se $\theta > 90^\circ$, é convencionado que o fluido menos denso (do ambiente) molha preferencialmente o sólido. Se $\theta < 90^\circ$, então é dito que o fluido mais denso molha preferencialmente o sólido. Se $\theta = 90^\circ$ não há molhabilidade preferencial, estando o sistema equilibrado. Valores de $\theta = 0$ indicam que o fluido molha completamente o sólido, enquanto $\theta = 180^\circ$ não existe, pois levaria a $\sigma_c \rightarrow \infty$. Portanto, sempre haverá alguma atração sólido-líquido (SHIRTCLIFFE et al., 2010; AHMED, 2000; SHAW, 1975).

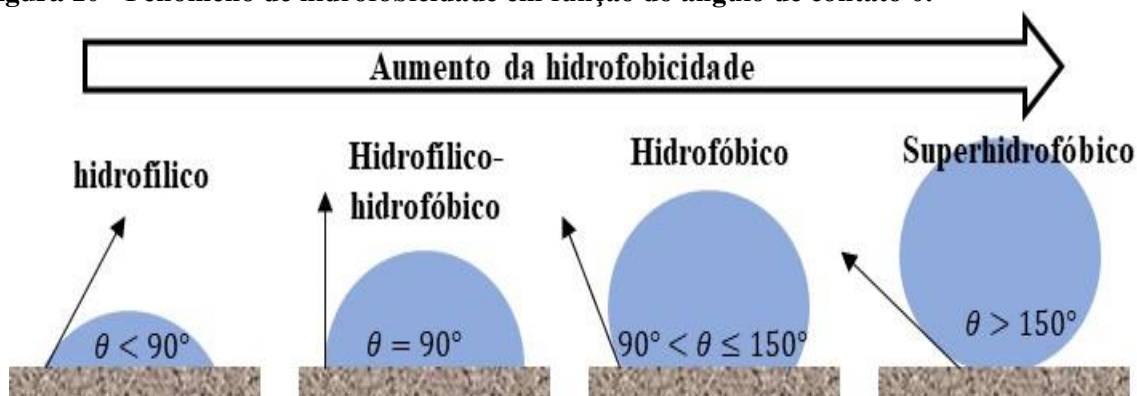
Com isso, define-se a variável tensão de adesão (σ_A) como sendo a diferença de tensões ao longo da superfície do sólido conforme a Equação (13) abaixo:

$$\sigma_A = \sigma_a - \sigma_b = \sigma_c \cos \theta \quad (13)$$

A tensão de adesão além de indicar qual fluido molha o sólido, também é responsável pela ascensão ou depressão de fluidos em capilares. Essa propriedade e a molhabilidade são funções do tipo de sistema que é considerado, ou seja, dos materiais em contato e, portanto, é a partir dela que se determina se um material é hidrofóbico e oleofílico, ou seja, se ele não tem afinidade à água e tem afinidade ao óleo, respectivamente (SHIRTCLIFFE et al., 2010).

Para um sistema sólido-óleo-água, quando o sólido for hidrofóbico e oleofílico, o ângulo de contato deste com a água deverá ser maior que 90° . Exemplos dessas medidas são citadas para o caso de diversas folhas vegetais, que possuem ângulo de contato com água na ordem de 150° devido à presença de ceras rugosas na superfície, e esse comportamento pode ser exemplificado na Figura 10 abaixo (BARTHLOTT e NEINHUIS, 1997).

Figura 10 - Fenômeno de hidrofobicidade em função do ângulo de contato θ .



Fonte: Adaptado de Doshi et al. (2018).

3.6.4 Área superficial

É uma propriedade muitas vezes é confundida com a porosidade, mas seu significado não está no espaço de vazios, e sim no espaço superficial do material, considerando desde a região externa até os interstícios macro, meso e microporosos (COX, 1999), e em geral esse parâmetro é medido em uma relação de m^2/g . Alguns dos materiais citados na literatura com elevados valores dessa propriedade são os carvões ativados, com áreas superficiais próximas a $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ (KAMADA et al., 1998) e as sílicas, com valores da ordem de $1600 \text{ m}^2/\text{g}$ (MARQUEZ-LINARES e MALHERBE-ROQUE, 2006).

De acordo como os poros são distribuídos em um material, a área superficial pode ser classificada como área externa e interna. A área externa é aquela referente aos espaços existentes entre partículas primárias e secundárias, já a interna corresponde às superfícies no interior de cavidades e fendas que possuam comprimento maior do que o diâmetro da própria cavidade ou fenda correspondente (TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001).

Esta característica é muito determinante quando se classifica o potencial sorptivo de um material em termos de adsorção. Um bom adsorvente deve possuir uma elevada área superficial e conseqüentemente será provido de um maior número de possíveis sítios ativos para interação eletrostática ou de ligações químicas pelas moléculas de adsorvato (NASCIMENTO et al., 2014).

4 ESTADO DA ARTE

Neste capítulo foi reunida a produção científica e avanços já desenvolvidos, que serviram como embasamento de referência para os resultados obtidos neste trabalho. Foram explorados artigos atuais que englobam as tecnologias para contornar a problemática de vazamentos, a aplicação de diversos materiais sorventes para este fim, e as análises de viabilidade envolvendo fibras de paina para sorção de óleos, considerando suas características superficiais topográficas e funcionais.

4.1 Tecnologias de remediação em cenários de derramamento de óleo

Com os adventos de elevação da demanda de óleo e ampliação dos modais de transporte via marítima e por linhas submersíveis, o risco de vazamentos está sempre presente. De acordo com o relatório de ITOPF (2018), houve uma redução dos sinistros envolvendo vazamentos de navios tanques desde a década de 1970 até então da ordem de 90%. Ainda assim, diversos autores relatam pesquisas na área de remediação, em função da gravidade do impacto gerado por um único acidente.

Das metodologias mais comuns, que consideram os métodos mecânicos, químicos e biológicos como meios de reparos dos danos (DOSHI, SILLANPÄÄ, KALLIOLA, 2018) vários autores trataram de melhorias operacionais, buscando a eficiência de cada método frente a variações de diversos parâmetros do cenário de derramamento.

Farooq, Taban e Daling (2018) estudaram a influência do óleo e emulsões de água e óleo na aderência destes nos materiais de *skimmers*, indicando que a presença de emulsificantes reduz a tensão interfacial dos resíduos oleosos e, com isso, a adesão destes na superfície do *skimmer*, tornando a remediação mais problemática.

Broje e Keller (2007) estudaram a influência da viscosidade, espessura e temperatura do óleo derramado na eficiência de recuperação de *skimmers*, atestando que o aumento da viscosidade e espessura aumentam a capacidade de recuperação, enquanto a baixa temperatura favorece o processo por potencializar os outros dois parâmetros analisados.

Ainda nessa área, Øksenvag, Fossen e Farooq (2019), estudaram o comportamento de *skimmers* de poliuretano em função do tipo de óleo e intemperismos presentes em regiões de águas frias, avaliando inclusive a aderência do óleo à icebergs. Os resultados indicaram baixa aderência do óleo ao gelo marinho (ângulo de contato de 130 a 160°), mas elevada afinidade ao *skimmer* (ângulo de contato de 42 a 105°) mesmo em regiões de águas com -2 °C.

Considerando a importância da eficiência das barreiras de contenção em casos de derramamento, Castro et al. (2010) avaliaram a performance de parâmetros de projeto de *booms* a partir de modelos físicos para atestar a eficiência de flutuação e estanqueidade em sete diferentes geometrias de *booms* quando submetidos a variações de ondas e correntes marítimas. Com isso, obtiveram que a razão de fluabilidade-massa deve ser mínima para uma maior eficiência do equipamento e menor influência das ondas no sistema.

Gapingsi e Santos (2017) desenvolveram um modelo matemático para simular a ação de *booms* guiados por dois barcos, considerando o arrasto sofrido pelo equipamento e permitindo o estudo da flutuação deste. O modelo permitiu, a partir do controle de velocidade em que o *boom* é transportado para atingir determinada forma, e da angulação inicial relativa que o *boom* se encontra em relação aos barcos, observar se estes parâmetros são coerentes para manter a estanqueidade e isolamento do cenário de derramamento ou não.

Shi et al. (2017), avaliaram experimentalmente a performance hidrodinâmica de *booms* sob variação de condições de correntes e ondas. Os testes permitiram averiguar também a diferença operacional entre *booms* flexíveis e rígidos. Os pesquisadores atestaram que os equipamentos rígidos tendem a se movimentar abruptamente às variações de ondas e correntes do que os flexíveis e quanto maior a razão flutuação-massa, melhor o desempenho de navegação do equipamento. Outros autores também estudaram limites operacionais de *booms* em função de parâmetros hidrodinâmicos locais (VIOLEAU et al., 2007; FANG e WONG, 2000).

Além desses métodos físicos, destacam-se pesquisas também na área da remediação química. Um dos mais comuns é o estudo da queima (ou combustão) *in situ*. Kong et al. (2019) analisaram a influência da extensão da zona de óleo e a espessura do óleo em chamas no processo de queima, considerando como parâmetros de análise a altura da chama e eficiência de queima. Os pesquisadores concluíram que o processo pode ser entendido em quatro estágio principais: estágio de crescimento, quase estacionário, decaimento e estágio de extinção.

Kong et al. (2019) também inferiram que para uma dada extensão de óleo, a espessura inicial na queima é determinante para aumento da eficiência global desta, que ficou abaixo dos 65% nos experimentos, em função do resfriamento pela água no entorno da zona de combustão.

Gelderen, Fritt-Rasmussen e Jomaas (2017) também estudaram distribuição de óleo na superfície, espessura média de óleo e eficiência de queima em experimentos em pequena (1 m²) e média (19 m²) escala sob águas abertas cobertas por gelo em 30, 40 e 70%. Os autores observaram que a presença de gelo fraturou as zonas concentradas de óleo, reduzindo a inflamabilidade e eficiência de queima, fazendo-a variar entre 42 e 86%, mostrando a importância do “pastoreio” do óleo para concentrá-lo quando na aplicação desse método.

Tem sido comum também a aplicação de métodos químicos e biológicos combinados para resultados mais eficientes, conforme Brakstad et al. (2018) relatam. Os autores inseriram dispersantes com a biorremediação para três tipos de óleo – parafínico, naftênico e asfáltico – em um ambiente simulando derramamento no Mar do Norte, a 13 °C. Com a pesquisa, observaram que a ação do dispersante gerou óleo particulado com gotas de 18 – 47 μm e, mesmo possuindo características interativas diferentes a 13 °C, os óleos foram submetidos a biodegradação com sucesso, levando à redução da concentração de gotas de óleo e formando flocos de óleo, bactérias e material polimérico.

Ainda com dispersantes, Owoseni et al. (2018) desenvolveram um gel dispersante para aplicação em cenários de derramamento, a partir da combinação de dispersantes tipo DOSS (Corexit) a fosfolipídeos de cauda dupla em um solvente orgânico. Em seguida, aplicou-se o dispersante Tween 80 (Corexit) para estabilização de óleos em ambientes salinos. Testes com essa mistura indicaram boa dispersão e redução do diâmetro de gotas do óleo anteriormente concentrado.

Quando se trata de dispersantes, formulações convencionais são baseadas em aplicações de surfactantes e solventes orgânicos. Para evitar toxicidade no ambiente marinho, Shah et al. (2019) desenvolveram uma composição não convencional de biosurfactante (soporolípido lactônico) e um líquido iônico ([Cho][Lau]). Os pesquisadores investigaram a suas propriedades micelares e notaram que o biodispersante gerou emulsões estáveis na proporção de 40:60 (m/m) de [Cho][Lau] e biosurfactante, com eficiência de dispersão de 83% e razão óleo-dispersante de 1:25 (v/v) e redução do tamanho de gotas de óleo. Outros autores também buscaram formulações ambientalmente amigáveis, baseadas em biosurfactantes, avaliando os fatores de influência na performance do dispersante (JIN et al., 2019).

Há ainda desenvolvimentos de solidificantes de óleo para falicitação de sua recuperação. Pesquisadores indicam que geleificantes de baixo peso molecular podem solidificar líquidos orgânicos em uma mistura binária óleo/água de maneira seletiva, além de serem biodegradáveis, tornando-os uma potencialidade ambientalmente amigável (MOTTA, STOYANOV, SOARES, 2018; YAO et al., 2017).

Entretanto, muitos pesquisadores ainda observaram desvantagens nos métodos atuais, em função de sua baixa eficiência e geração de contaminantes secundários, tais como Loh et al. (2019), que analisaram o óleo residual após cinco anos de derramamento, concluindo que durante atividades de uso dos métodos mecânicos, os óleos residuais formaram agregados particulados e afundaram, levando contaminantes a ambientes bentônicos do solo marinho.

Outros autores ainda atestam que *booms* estão sujeitos a severo atrito marinho sob condições adversas de correntes, ondas e ventos, levando a escapes de óleo e até limitações na eficiência devido à espessura da camada de óleo e presença de gotas. Além disso, a aplicação de *booms* e *skimmers* é muito onerosa, principalmente longe da costa, sendo necessários barcos de apoio (BROWN et al., 1997; ALLEN e FERREK, 1993).

E de acordo com Liu e Callies (2019), McConville et al. (2018) e Nyankson et al. (2016), o uso exagerado de agentes químicos na remediação de derramamentos, tais como aplicação de dispersantes, tende a expor os ecossistemas marinhos à toxicidade devido à elevação da concentração destes componentes, sendo inclusive necessário o desenvolvimento de tecnologias para reduzir o caráter tóxico dessas espécies.

Outra problemática também se encontra na queima *in situ*, que é responsável por gerar grandes quantidades de fumaça composta de particulados de carbono, monóxido de carbono e outros gases nocivos para a atmosfera. Outrossim, a fumaça excessiva também pode gerar a chamada “chuva de óleo”, que podem atingir regiões muito distantes da ocorrência da queima, sendo registrados fenômenos assim nas décadas de 1980 e 1990 (AL-MAJED, ADEBAYO, HOSSAIN, 2012).

4.2 Materiais sorventes

Considerando que os métodos atuais de contenção e remediação de derramamentos possuem inúmeras limitações, como elevado custo, baixa eficiência de recuperação e geração de resíduos secundários, muitas pesquisas têm se voltado para a aplicação de materiais sorventes como meios de recuperação de volumes maiores de óleo com a mínima interferência ambiental (COELHO, 2015).

Vários autores tentam atestar biomateriais como meios industrialmente viáveis de aplicação, mostrando competitividade e até melhorias frente aos materiais sintéticos utilizados para sorção. Ademais, existe grande volume de resíduos de biomassa e materiais naturais oriundos da agricultura, mas sem valor agregado, que comumente se toram rejeitos agrícolas secundários, isto é, após o aproveitamento da parte valiosa da planta e que poderiam ser estudados para usos como sorventes.

Além de se trabalhar com materiais em sua forma natural, há também uma tendência atual de as pesquisas se voltarem para modificações de espécies com o objetivo de gerar combinações de suas diferentes propriedades e formar uma substância híbrida (um composto)

ou ainda, reforçar características já úteis nesses materiais e torná-los, com isso, menos onerosos ou mais eficientes.

Dentro do cenário de materiais sorventes voltados para derramamento de petróleo e derivados, os estudos têm se focado atestar ou elevar a capacidade oleofílica dos materiais, buscando maior recuperação de óleo e melhor fluotabilidade em função da hidrofobicidade, além de reduzir a dependência direta de materiais de origem sintética.

4.2.1 Viabilidade do material como sorvente

Considerando algumas das principais pesquisas no âmbito de sorventes de 2004 a 2020, observou-se que entre 2004 e 2005 houve grande interesse em pesquisadores comprovarem a capacidade de sorção de alguns materiais naturais e compará-los com sorventes sintéticos do mercado:

Khan et al. (2004) estudaram a viabilidade de aplicação de seis fibras naturais como materiais sorventes em óleo de motor, em comparativo com uma sintética abundantemente utilizada, a fibra de poliéster. Os autores atestaram que, embora a fibra de poliéster tenha removido 94% do óleo, as biomassas apresentaram percentuais de remoção competitivo, variando de 20%, com o bagaço de cana, a até 87% para a fibra de taboa.

Bayat et al. (2005) também compararam dois sorventes naturais – a casca de arroz e o bagaço de cana – com um sorvente sintético, o polipropileno, variando o tipo de óleo em função de suas propriedades de volatilidade, densidade e viscosidade. Os autores observaram que o material sintético apresentou maior capacidade sorptiva frente aos demais para todos os tipos de óleo estudados.

Annunciado, Sydenstricker e Amico (2005) estudaram a capacidade sorptiva em petróleo cru de várias biomassas (serragem, sisal, fibra de coco, esponja-cabaça, e fio de seda) em ambiente bifásico, avaliando o comportamento sobre água deionizada e água marinha em meio estático e dinâmico. As biomassas apresentaram elevadas capacidades de sorção, girando em uma faixa abaixo de 10 g/g, porém foi o fio de seda que se mostrou como o material mais hidrofóbico, atingindo sorção máxima de petróleo cru de 85 g/g durante 24 horas de contato.

Em 2006, autores como Duong e Burford (2006) estudaram a influência dos parâmetros de densidade de sorvente, viscosidade do óleo e temperatura na capacidade de sorção de espumas de poliuretano (PU). Os pesquisadores puderam concluir que com a redução da densidade de espuma obtém-se uma elevação da sorção em função do aumento do número de espaços ou células abertas. O aumento da temperatura fez com que se elevasse o movimento

segmentar da espuma e gerou redução na viscosidade do óleo, permitindo maior fluxo e preenchimento dos poros do material.

4.2.2 Modificações em materiais para elevação do caráter oleofílico para sorção

A partir da compreensão de como certas características de materiais sintéticos industrializados podem potencializar e influenciar suas capacidades de sorção, várias pesquisas se voltaram a gerir modificações em materiais naturais objetivando algumas similaridades com os sintéticos de alto desempenho e consequente melhoria de seu caráter sorvente a óleo.

Lim e Huang (2007) trabalharam com tratamento de fibras de paina (*kapok*) com solventes para melhoria do processo de filtração de águas oleosas. A paina foi tratada com etanol e clorofórmio e o sistema foi testado em uma coluna vertical de filtração em leito profundo, passando por ela uma mistura de água com 2,5% (v/v) de diesel. Os autores observaram que os tratamentos não afetaram o desempenho de filtração do material, fazendo, em todos os testes, o percentual de remoção de óleo atingir valores acima de 99%. Porém, um efeito não usual de *breakthrough* (saída de óleo à jusante da coluna) prematuro foi observado quando aplicado tratamentos nos materiais, indicando que o contato com os solventes reduziu a oleofilicidade/hidrofobicidade da paina.

Outros tratamentos em fibras de paina (*kapok*) foram observados como Chung et al. (2009), que utilizaram radiação gama para produzir fibras flamo-resistentes sem gerar danos estruturais ao material.

Brígida et al. (2010), promoveu tratamentos com NaOCl, NaOCl/NaOH e H₂O₂ em fibras de coco verde para avaliação estrutural e seu efeito no caráter hidrofóbico do material. Foi observado que tratamentos com NaOCl/NaOH reduzem a resistência térmica da espécie em função da degradação da hemicelulose, com apenas NaOCl há a redução da hidrofobicidade, e com H₂O₂ foi promovida a melhor remoção de ácidos graxos residuais e ceras, e levou a um aumento na estabilidade térmica, embora os autores não tenham notado alterações no caráter hidrofílico/hidrofóbico das fibras.

Abdullah, Rahmah e Man (2010) estudaram o comportamento de sorção de paina (*kapok*) em diesel, óleo de motor usado e óleo de motor novo, considerando a influência da densidade de empacotamento do material e tratamentos com álcali (NaOH) e clorofórmio durante 8 horas de reação. Foi atestado que o grau de empacotamento diminui a capacidade sorptiva aos óleos e os tratamentos com álcali e clorofórmio também contribuíram para redução da sorção em 26,3% e 2,1% em relação ao material *in natura*.

Esses pesquisadores também averiguaram a capacidade de captura estável de óleo da paina natural frente à agitação horizontal a 150 rpm por 30 minutos, observando que 90% dos óleos ainda permaneciam afixados em sua superfície e estrutura interna (lúmen). O material foi também submetido a quinze processos regenerativos via bombeamento à vácuo, e, ao final do último ciclo, mostrou uma redução na sorção de apenas 30% em relação ao material cru inicial.

Bara (2011) estudou sorção de óleo em três materiais naturais buscando soluções práticas para suas aplicações em cenários de derramamento. Desse modo, em vez de se utilizar do material em sua forma padrão natural, foram desenvolvidas pequenos tecidos ou mantas de paina (*kapok*), pelos de cachorro e uma mistura de vários pelos para serem testados em contato com petróleo cru. Para comparação de desempenho em relação a materiais sintéticos comerciais, foi testado também o potencial sorptivo do polipropileno. Em seus resultados, Bara (2011) atestou que a paina se mostrou uma capacidade de sorção de 10,49 g de petróleo/g, sendo o maior valor dentre os sorventes testados.

Wang, Zheng e Wang (2012) trataram a paina (*kapok*) via contato com água, HCl, NaOH, NaClO₂ e clorofórmio, mensurando a eficiência dos tratamentos em termos da capacidade de sorção em substâncias orgânicas do material. Os autores observaram que os tratamentos com água, HCl, NaOH e NaClO₂ apresentaram elevação da capacidade sorptiva, sendo as amostras ativadas com NaClO₂ as que obtiveram maior elevação da sorção para diversos solventes orgânicos, 19,8% a 30,0% acima que a fibra *in natura*.

Entretanto, de acordo com Wang, Zheng e Wang (2012), a temperatura do tratamento, tempo de reação e concentração da espécie em contato com a fibra são parâmetros importantes na eficiência final de sorção de orgânicos do material. Um aumento na temperatura acima de 60 °C para tratamentos com HCl, NaOH e NaClO₂, indicou uma redução na capacidade sorptiva, além de concentrações acima de 1% (m/m). Os mais indicados tempos de contato ficaram abaixo de 50 minutos. Notou-se também que a baixa viscosidade facilita o processo de retenção juntamente com a alta rugosidade de parede.

Wang, Zheng e Wang (2012) também testaram a regeneração dos materiais tratados em oito ciclos de aplicação e reuso, observando que mesmo após a última aplicação, os materiais tratados ainda apresentaram elevada sorção de óleo, obtendo uma redução aproximada de capacidade sorptiva entre 2 e 10 g/g.

Outro método, a acetilação, é citado por Wang e Wang (2013) como técnica para elevação do potencial oleofílico de materiais lignocelulósicos, em função do ataque do grupo acetil sobre o grupo hidroxila, tornando o sistema mais hidrofóbico. Os autores observaram esse

efeito também na redução do índice de cristalinidade do material, indicando redução do agregado estrutural.

Um material natural muito promissor, de origem russa, que tem sido testado e aplicado em cenários de derramamento é o musgo de turfa (*peat moss*). De acordo com Rotar Olga et al. (2014), o musgo de turfa foi submetido à acetilação e carbonização para então ser testado em termos de capacidade de sorção, fluuabilidade e absorção de água e ser comparado com materiais comerciais de origem canadense.

Rotar Olga et al. (2014) observaram então que o musgo de turfa carbonizado e acetilado apresentaram elevado desempenho sorptivo, sendo o material carbonizado com capacidade de sorção de óleo superior que os comerciais. Notou-se também que para os musgos tratados, sua fluuabilidade foi de duas a três vezes mais elevada que aquela para os comerciais, além de apresentarem retenção de água similar a eles.

4.2.3 Criação de compósitos oleofílicos

Como forma de também agregar valor a produtos naturais e rejeitos, pesquisas envolvendo a geração de compósitos para sorção se expandiram desde 2010, conforme observado em Carvalho et al. (2010), que sintetizaram um material compósito onde sua matriz foi formada por fibras de coco pré-tratadas com NaOH, NaClO₂ e ácido acético (CH₃COOH). Em seguida, a matéria prima foi misturada com poliestireno de alto impacto para gerar um material com maior resistência mecânica, mais rugoso e com elevada energia superficial (matriz tratada).

Tang, Hu e Su (2012) desenvolveram compósitos paina/CdS e paina/ γ -Fe₂O₃ a partir de um pré-tratamento não destrutivo com ultrassom nas fibras e posterior reação *in situ* com nanopartículas de cada composto citado.

Wang, Zheng e Wang (2013) também prepararam dois materiais sorventes em óleo com matriz formada de paina e um revestimento polimérico (polibutilmetacrilato – PBMA – e poliestireno – PS) para conferir baixa energia superficial e superfície rugosa, levando à alta oleofilicidade e hidrofobicidade. Os materiais foram preparados via imersão em solução e obtiveram sorção de gasolina, diesel, óleo de soja e óleo parafínico acima de 74,5%, 66,8%, 64,4% e 47,8% acima da paina *in natura*. Os materiais tratados foram submetidos também a processos de reuso, sendo levados a seis ciclos de operação e regeneração, obtendo que a cada ciclo de dessorção 90% do diesel sorvido foi recuperado, indicando que o óleo residual no material girou em torno de 2 a 5,5 g/g.

Pesquisadores como Paulauskienè e Jucikè (2015) trabalharam com o comparativo entre sistemas naturais como turfa, lã, musgo e palha, e seus compósitos de palha e musgo (proporções de 25% palha e 75% musgo e 50% e 50% de cada um) na sorção de óleo cru e diesel. Os pesquisadores observaram que a maior capacidade de sorção para óleo cru foi para a lã, com 9,41 g/g, enquanto a turfa sorveu mais diesel com 6,33 g/g. Por outro lado, os compósitos obtiveram rendimento muito próximo da palha pura.

Paulauskienè e Jucikè (2015) ainda indicaram que todos os materiais sorveram menos diesel do que óleo cru em função de sua baixa viscosidade, o que leva a um escape grande quando o sistema goteja fora da interface de contato. Os autores analisaram ainda o comportamento de sorção dos materiais em um ambiente de água e óleo cru/diesel. Nesse cenário, os compósitos apresentaram melhores desempenhos que os materiais individuais, e a avaliação ainda previu que os sorventes não devem ficar mais que 60 minutos em contato com os óleos, pois acima desse tempo o sistema entra em pequenos regimes de dessorção.

4.2.4 Reaproveitamento de resíduos para sorção

Nota-se que após 2010, muitos trabalhos se voltaram para o reaproveitamento de resíduos para fins de remediação de derramamentos oleosos, de modo a novamente agregar valor e sustentabilizar certos produtos, como lixo de sacolas plásticas, por exemplo.

Botelho e Mulinari (2012) estudaram o desenvolvimento de materiais sorventes reciclando sacolas plásticas e voltando sua aplicação para cenários de derramamento de óleo. Os experimentos sorptivos foram conduzidos condicionando as sacolas em *flakes* e testando-as em contato com óleo cru por 60 minutos e deixando gotejar em seguida por mais 10 minutos. Esse trabalho demonstrou que os *flakes* podem sorver quase 3 gramas de óleo por grama de material. Além disso, os autores esperam poder gerar contribuição ambiental a partir da retirada de circulação de plásticos e agregar valor a um produto tido como descartável.

Li, Liu e Yang (2013) desenvolveram uma reação de copolimerização enxertada de um monômero oleofílico em espumas de poliuretano para melhoria de sua capacidade sorptiva para aplicação em derramamentos de óleo. Utilizaram divinilbenzeno como agente de reticulação, peróxido de benzoíla como iniciador e tolueno como solvente. A reação se deu no contato das espumas sob temperatura constante. Com isso, foi possível reduzir em 50% a hidrofiliabilidade do material, além de obterem capacidades sorptivas de 46,98 g/g de diesel e 41,42 g/g em querosene.

Saleem et al., (2015) produziram um filme de material a partir de rejeitos de garrafas PEAD (polietileno de alta densidade), que, em contato com óleo por 5 minutos e posterior gotejamento de 60 minutos, atingiu capacidades de sorção entre 40 e 100 g/g, variando de acordo com o tipo de óleo utilizado (foram testados em óleo vegetal, mineral e diesel marinho).

Zubaidi, Tamimi e Ahmed (2016) utilizaram resíduos de fibras de corda de pneu como sorventes para óleo cru. Analisaram a taxa de sorção, capacidade de sorção e retenção de água do material. Verificaram que o sorvente atingiu 15,45 g/g em capacidade sorptiva ao óleo, apresentando também elevado tempo para essa retenção (66% do óleo foi sorvido após 5 minutos de contato). Sua taxa de sorção se manteve na faixa dos 75,7% de capacidade após dez ciclos de regeneração e uso. O processo de regeneração foi conduzido a partir de aplicação direta de pressão no material para expulsão do óleo cru. Os autores ainda observaram que o comportamento de cinética respondeu a um modelo de segunda ordem.

4.2.5 Avanços em fibras de paina como material sorvente

Considerando a literatura anteriormente citada, após comprovada a viabilidade teórica do caráter sorvente das fibras de paina (*kapok*) e esse material sofrer tentativas de ativações por solventes para melhoria de sua efetividade quando aplicados em cenários reais, os estudos com esse material passaram a se aprofundar em torno dos aspectos que geram o comportamento oleofílico e hidrofóbico.

Zhang et al. (2013) determinaram via estudos morfológicos por microscopia de varredura e microscopia de força atômica, além de análises de ângulo de contato, que a elevada flutuabilidade da paina está relacionada diretamente com sua superhidrofobicidade. A resposta a isso foi comprovada pela aplicação de modelos da teoria capilar clássica.

Foram desenvolvidas também modelagens matemáticas para descrever o comportamento de sorção da fibra de paina em termos das propriedades morfológicas do material, como porosidade e diâmetro, espessura de parede e profundidade dos lúmens. Um modelo assim foi aplicado por Dong, Wang e Xu (2014) e baseado na Teoria Capilar de Washburn, e os autores avaliaram sua aplicabilidade em termos do coeficiente de absorção de óleo, considerando a sorção de óleo de motor e petróleo. Obteve-se grande coerência com os resultados experimentais e foi descoberto que o lúmen possui grande contribuição na captura de óleo, elevando sua influência à medida que se aumenta a compactação da fibra.

Em outra abordagem, Dong, Wang e Xu (2015) avaliaram que o ângulo de contato da água com a fibra de paina (*kapok*) foi da ordem de 151° , e sua energia superficial baixa de 40,64

mN/m, classificando o material como superhidrofóbico. Desse modo, os pesquisadores tentaram compreender como sua sorção em quatro diferentes óleos (de cozinha, diesel, óleo de motor usado e novo) seria influenciada em termos de elevações na rugosidade do material após contato com clorofórmio (a 20 °C e 80 °C), e averiguaram que a ativação elevou a velocidade de sorção da fibra de paina, embora não tenha produzido resultados significativos na sorção final. Os autores concluíram que quanto mais superfície disponível, maior seria a taxa de sorção da paina.

Atualmente, as pesquisas envolvendo fibras de paina têm buscado elevar a superhidrofobicidade desse material, provendo funcionalizações por dopagens e combinações com outras substâncias, além de aumentarem, com isso, a área superficial disponível para sorção.

Wang, Wang e Wang (2017) fabricaram fibras de paina (*kapok*) superhidrofóbicas e superoleofílicas a partir de um método de reação hidrotérmica em solução de zinco e etanol, para deposição de nanoagulhas de ZnO na superfície das fibras e posterior modificação hidrofóbica com dodecanetiol (DDT). A pesquisa se voltou para aplicações em derramamentos de óleo e tratamentos de águas oleosas na presença de emulsões obtendo níveis de sorção entre 40 e 70 g/g e atingindo graus de separação de emulsões de óleo em água acima de 86%.

Thilagavathi, Karan, Das (2018) reportaram ter desenvolvido vários compósitos fibrosos baseados na mistura binária e terciária de paina (*kapok*), algodão, serralha e fibras de polipropileno. A pesquisa utilizou ligação térmica a 180 °C combinada com compressão (6 bar por 20 min) entre os materiais, obtendo capacidades de sorção de 40,16 g/g para um óleo pesado e 23,0 g/g para óleo diesel, concluindo que a elevada porosidade e elevada área superficial são fatores decisivos nas características de retenção dos materiais, seja para óleos leves ou pesados.

Tigno, Herrera, Balela (2018), fabricaram um material de superhidrofobicidade para aplicação como sorvente de óleo pelo revestimento de fibras de paina (*kapok*) com nanopartículas de TiO₂ imobilizadas via método hidrotérmico, e em seguida o material gerado foi tratado com 1H,1H,2H, 2H-perfluorooctyl-trietoxissilano para melhoria de sua oleofilicidade. Os pesquisadores avaliaram a capacidade sorptiva desse compósito em quatro diferentes óleos, obtendo uma sorção máxima de 44,78 g/g para o diesel.

Quek, Ngadi e Zaini (2019) publicaram um trabalho voltado para sorção de paina em óleo disperso, analisando o potencial sorptivo em óleo de palma e o caráter termodinâmico do processo. Obtiveram que as fibras de paina atingiram sorção máxima próxima a 19 g/g em uma cinética endotérmica e espontânea, bem ajustada ao modelo de adsorção de pseudoprimeira ordem.

4.3 Testes de sorção

Para mensurar a capacidade de sorção de materiais, a metodologia gravimétrica do tempo de gotejamento (*dripping time*) tem sido utilizada por diversos autores (WANG, ZHENG, WANG, 2013; PAULAUSKIENE e JUCIKE, 2015; BAZARGAN, TAN, MCKAY, 2015). Ela se baseia em deixar o material sorvente em contato com um meio sorbato por um tempo pré-determinado e depois soerguer o material permitindo-o gotejar até que as forças superficiais se igualem à da gravidade, atingindo um ponto de equilíbrio (BAZARGAN, TAN, MCKAY, 2015).

A normativa ASTM F726-12 prevê que as análises de sorção para adsorventes (termo utilizado na norma) é dividida em dois testes: o curto e o longo. O curto dispõe de um tempo de contato de 15 minutos com um gotejamento de 15 segundos (se adsorvato muito viscoso) ou 2 minutos (se adsorvato pouco viscoso), já o longo sugere um tempo de contato de 24 horas com os mesmos tempos de gotejamento a depender do tipo de adsorvato.

Porém, tal metodologia ainda não foi totalmente estabelecida, tanto que diversos autores tendem a se utilizar de tempos de contato e gotejamento próprios, baseados em observação ou adaptados da normativa. A Tabela 4 abaixo mostra vários tempos utilizados por alguns pesquisadores.

Tabela 4 - Metodologias de *dripping time test* citando desvios da normativa ASTM F726-12.

Material Sorvente	Tipo de óleo	Tempo de gotejamento	Tempo de Contato	S (g/g)	Referência
Polipropileno	Gasolina			8,46	
Bagaço de cana 14-18 mesh	Óleo Cru	2 min	5 min	5,3	Bayat et al., (2005)
Casca de arroz	Óleo Cru			5,15	
Paina (<i>kapok</i>)	Petróleo	5 min	5 min	85	Annunciado et al. (2005)

Espuma de poliuretano graftizada	Óleo cru	30 s	40 min	58	Tanobe (2007)
Bagaço de cana carbonizada	Petróleo	5 min	15 min	25	Hussein, Amer, Sawsar (2008)
Paina (<i>kapok</i>)	Diesel	30 min	30 min	36,7	Abdullah, Rahmah, Man (2010)
	Óleo de motor novo	30 min	60 min	47,4	
	Óleo de motor usado	30 min	90 min	50,8	
Paina (<i>kapok</i>)				10,49	
Pêlo de cachorro	Petróleo	5 min	20 min	7,78	Bara (2011)
Paina (<i>kapok</i>)	Tolueno	10 s	15 min	30	Wang, Zheng, Wang (2012)
Flakes de sacola plástica (4 mesh)	Petróleo	60 s	10 min	2,78	Botelho (2013)
Fibra da palma	Petróleo	1 min	35 min	7	Asadpour et al. (2016)

Fonte: Adaptado de Albuquerque (2017).

Tendo-se em vista as diferenças observadas na Tabela 4, a literatura indica que cada sistema sorvato-sorvente deve possuir tempos de equilíbrio muito específicos tanto no contato quanto no gotejamento em razão de suas propriedades de viscosidade, densidade e volatilidade (BAZARGAN, TAN, MCKAY, 2015).

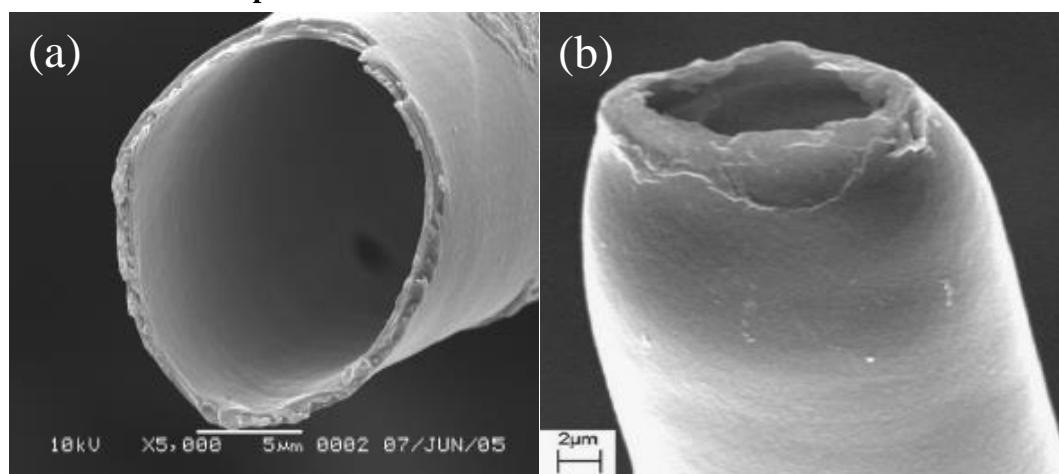
4.4 Caracterizações de fibras de paina (*kapok*)

Vários autores que trabalharam com paina (*kapok*) tiveram a preocupação de estudar sua estrutura fibrosa em termos do arranjo e potencialidades morfológicas que indicassem

auxílio na sorção de espécies orgânicas, além dos grupos funcionais presentes que, em razão de suas propriedades químicas, fornecessem interação atrativa com óleos e repulsiva para a água.

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi largamente utilizada (ABDULLAH, RAHMAH, MAN, 2010; KARTINA e SUHAILA, 2012; WANG, ZHENG, WANG, 2012; WANG, ZHENG, WANG, 2013; LIKON et al. 2013; DONG, WANG, XU, 2014; DONG, WANG, XU, 2015) e os pesquisadores atestaram com isso que as fibras de paina (*kapok*) são formadas por aglomerados tubulares, que possuem um espaço aberto no interior de sua estrutura denominado lúmen, Figura 11(a). Os autores consideram que a elevada sorção a óleos desse material pode se dar em função do elevado volume disponível ao preenchimento no interior dos lúmens, além de apresentarem uma estrutura superficial lisa, Figura 11(b), devido à presença de ceras parafínicas de elevada oleofilicidade.

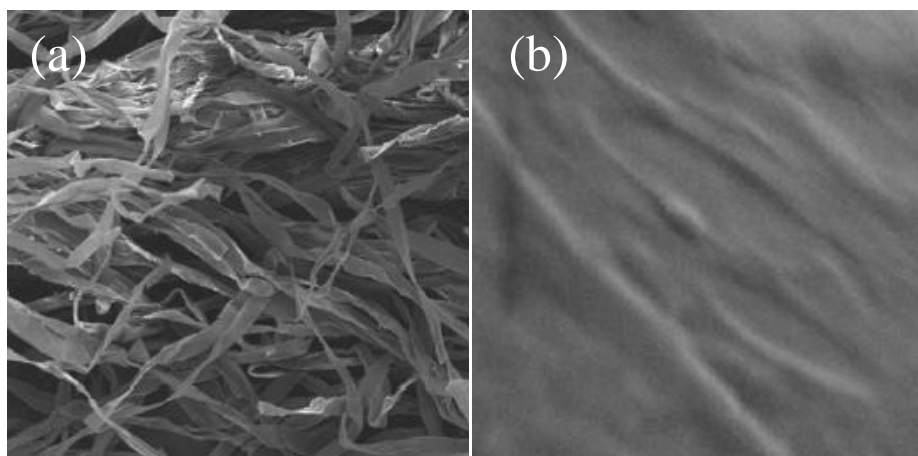
Figura 11 – Morfologia do material: (a) Fibra vazada apresentando lúmen exposto; (b) Superfície lisa da fibra recoberta de parafinas.



Fonte: (a) Dong, Wang, Xu (2014); (b) Abdullah, Rahmah, Man (2010).

A literatura também cita que os tratamentos físico-químicos impostos nas fibras podem levar a modificações estruturais severas, como a deterioração da camada de cera parafínica e degradação do conteúdo celulósico, Figura 12(a), ou seja, estrutural da fibra, e até mesmo aumento da rugosidade superficial, Figura 12(b), (ABDULLAH, RAHMAH, MAN, 2010; WANG, ZHENG, WANG, 2012).

Figura 12 – Efeitos de tratamentos: (a) Fibras de paina tratada com NaOH, sofrendo deterioração da camada parafínica com perda também na resistência mecânica em função do excesso de dobras e fibras afiladas; (b) Superfície tratada com NaClO₂ com resposta imediata de elevação da rugosidade local.



Fonte: (a) Abdullah, Rahmah, Man (2010); (b) Wang, Zheng, Wang (2012).

Para identificação das funcionalidades químicas do material, diversos pesquisadores optaram por caracterizar via Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), onde vários padrões semelhantes foram observados, mesmo considerando paineiras de diferentes localidades e gêneros.

Portanto, de acordo com a literatura vigente (MWAIKAMBO e ANSELL, 2002; ABDULLAH, RAHMAH, MAN, 2010; LEE et al., 2011; WANG, ZHENG, WANG, 2013; DING et al., 2014; DONG, WANG, XU, 2015; DRAMAN, DAIK, MOHD, 2016), os principais picos observados no espectro infravermelho dessas fibras estão resumidos na Tabela 5 abaixo:

Tabela 5 - Número de onda referente aos grupos funcionais presentes no espectro das fibras de paina (kapok) de acordo com a literatura.

Grupo funcional	Número de onda (cm ⁻¹)	Tipo de vibração
OH	3410	Estiramento
C-H	1373	Dobramento
C=O	1245	Dobramento
C=O	1736	Estiramento
RCOO ⁻ , C=C, H ₂ O ou RCO.NH	1630	-
C-O	1425, 1470 e 1510	Estiramento
CH ₂ e CH ₃	2918, 2914	Estiramento
Carboidratos e polissacarídeos	1050	-
Anéis aromáticos de carbono	1505 e 1602	Estiramento

Fonte: Autor (2019).

Segundo Lim e Huang (2007) e Abdullah, Rahmah e Man (2010), os grupos CH_2 e CH_3 e $\text{C}=\text{O}$ são os principais responsáveis pelos efeitos de oleofilicidade e hidrofobicidade observados no material em função de corresponderem aos principais componentes das ceras presentes na superfície do material.

4.5 Inovações à arte publicada

Considerando os avanços já obtidos em termos de materiais sorventes e, especificamente, das aplicações de fibras de paina (*kapok*) para sorção de tão distintos óleos (viscosos, fluidos, leves e pesados), é esperado que o conhecimento desse material voltado para cenários de derramamento já esteja estabelecido. Entretanto, as metodologias para aferição da sorção têm sido até então pouco detalhadas e os resultados sorptivos estão sendo tomados como absolutos para o material.

É preciso explorar uma metodologia de sorção em que sejam minimizados os erros experimentais inerentes à medições de massa do sorvente, além de garantir a não interferência do aparato utilizado e, conforme sugerido por Bazargan, Tan e McKay (2015), levar em consideração o sistema estudado e suas singularidades, como a viscosidade do óleo e propriedades morfológicas e funcionais dos materiais. De acordo com esses autores, isso leva a parâmetros de medição severamente específicos.

Outro parâmetro que requer maior especificação é comportamento cinético de sorção desse material, ainda pouco discutido junto com a real contribuição da adsorção e absorção no fenômeno de transporte de massa. A taxa de sorção é uma variável de grande importância para se atestar a viabilidade de uso em cenário real de derramamento de óleo. Com um vazamento em curso, não se mostra viável se utilizar de materiais que requeiram tempos de contato demasiado longos para atingir a saturação.

A origem das fibras das diversas pesquisas devem ser levadas em conta, pois a maioria das amostras da literatura foram originárias de países asiáticos (LIM e HUANG, 2007; ABDULLAH, RAHMAH, MAN, 2010; KARTINA e NOR SUHAILA, 2012; ABEJERO et al., 2013), conforme mostrado na Tabela 6.

Tabela 6 – Capacidade de sorção média das fibras asiáticas.

Referência	Sorção (g/g)	Origem da fibra
Lim e Huang (2007)	36,0	Tailândia
Abdullah, Rahmah, Man (2010)	36,7	Malásia
Ali et al. (2011)	19,35	Malásia
Kartina e Nor Suhaila (2012)	30,0	Malásia
Wang, Zheng, Wang (2012)	38,1	China
Abejero et al. (2013)	22,9	Filipinas
Dong et al. (2015)	12,53	Indonésia

Fonte: Autor (2019).

Embora a planta originária seja da mesma espécie, variações mínimas no solo e clima podem afetar a maturação dos frutos e gerar fibras com características distintas (ZEVEN, 1969). Desse modo, um estudo detalhado das fibras oriundas do nordeste brasileiro se mostra necessário.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse capítulo, apresentam-se tópicos referentes ao detalhamento dos materiais e metodologias utilizadas para concepção do trabalho, enfatizando as caracterizações realizadas e testes desenvolvidos para avaliar a performance sorptiva das fibras de paina: cinética de gotejamento, cinética de sorção, estabilidade de captura de óleo e os ajustes de modelos cinéticos de adsorção e absorção. Além disso, é mostrado como a aplicabilidade prática das fibras foram colocadas à prova em um teste qualitativo envolvendo um sistema óleo-diesel.

5.1 Materiais

5.1.1 Fibras de paina (*Ceiba pentandra* (L.) Gaertn)

Os frutos da paineira foram adquiridos *in natura* diretamente de uma árvore sumaúma localizada na rua Pão de Açúcar no bairro do Farol do município de Maceió – AL durante a primavera, época em que os frutos atingem seu estágio de maturação.

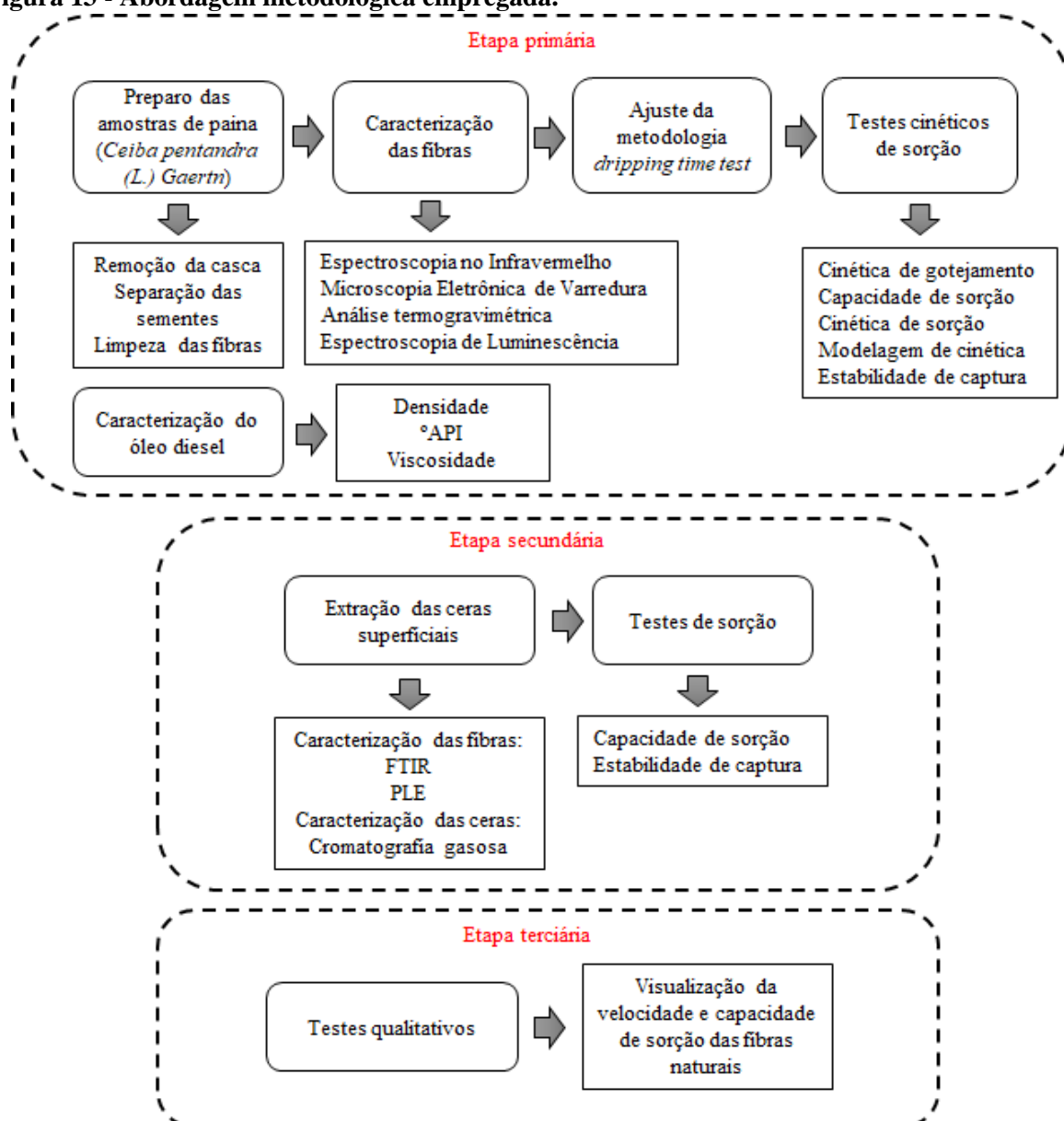
5.1.2 Óleo diesel

O diesel utilizado em todos os testes foi de caráter comercial, obtido em um posto de combustível PETROBRAS, localizado na Avenida Menino Marcelo, no bairro Antares do município de Maceió – AL.

5.2 Métodos

As etapas seguidas para o desenvolvimento deste trabalho foram sintetizadas no fluxograma da Figura 13 a seguir, onde são segmentadas as etapas referentes à análise das fibras naturais em termos de caracterização e sorção, depois os testes envolvendo as fibras sem as ceras superficiais, e por fim um conjunto de aplicações práticas de caráter qualitativo.

Figura 13 - Abordagem metodológica empregada.



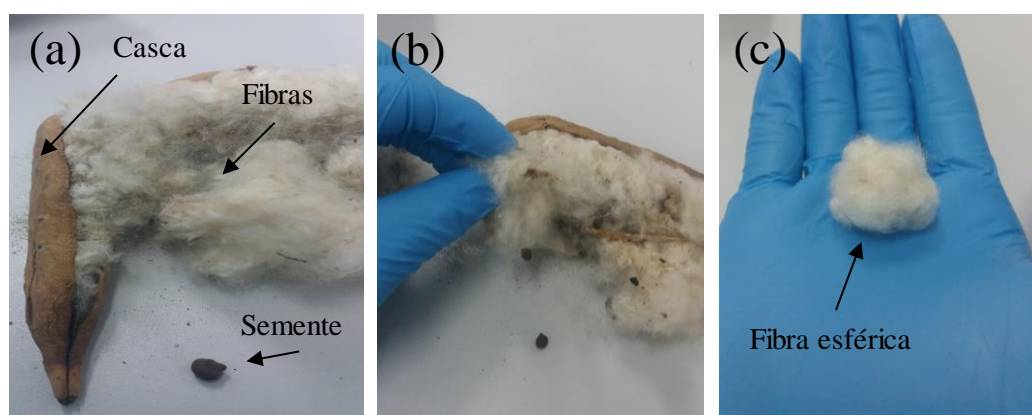
Fonte: Autor (2019).

Portanto, a primeira etapa do estudo consistiu no preparo de amostras, caracterização dos materiais envolvidos, testes de capacidade de sorção, estudo da cinética de sorção e adequação dos dados aos modelos matemáticos pertinentes e testes de estabilidade de captura. Já na segunda etapa, foi conduzida uma extração com solvente das ceras oleofílicas superficiais do material e, após caracterização de fibras e ceras extraídas, foram elaborados novos testes de sorção com as fibras sem as ceras. Por fim, na terceira etapa, procedeu-se com testes qualitativos com o material *in natura*, voltando-se à observação do comportamento sorptivo em aplicações práticas controladas.

5.2.1 Preparação e condicionamento das fibras de paina

As fibras de paina foram inicialmente removidas da casca cuidadosamente (Figura 14a) e separadas de suas sementes que se distribuíam de modo aleatório entre as estruturas fibrosas (Figura 14b). Então, as fibras foram acondicionadas em um recipiente plástico fechado livre de contaminação por particulados do ar.

Figura 14 – Etapas de preparo de amostra: (a) Remoção das fibras do interior das cascas; (b) Separação de sementes e impurezas secundárias (areia e cascalhos); (c) Aplicação das fibras em forma de aglomerados esféricos.



Fonte: Autor (2019).

Em seguida, o material foi condicionado a amostras de aproximadamente 0,1 grama e em formas aglomeradas esféricas (Figura 14c) pois, de acordo com Albuquerque (2017), tal geometria facilita o processo de gotejamento para o estudo de sorção não deixando pontos para fluxo preferencial. Ademais, a forma esférica tenta gerar certa isotropia (ao menos aparente) para os testes com o material.

Não houve preocupação em aferir medidas de diâmetro e espessura das amostras pois, em virtude da complexa distribuição fibrosa do material, a paina se desarranja e tende a se preencher de ar de maneira imprevisível, variando muito seu diâmetro para uma mesma massa.

5.2.2 Caracterização do óleo diesel

O óleo diesel comercial foi caracterizado em densidade e viscosidade em testes periódicos que se repetiram a cada dois meses para averiguar a estabilidade do fluido ao longo de todas as corridas de sorção desenvolvidas. Para a densidade, utilizou-se densímetro *KEM Co. DA-130*, e aferiu-se sob temperatura ambiente. Na determinação da viscosidade, utilizou-

se viscosímetro capilar de modelo *SCHOTT* CT 52 a 30 °C por medida de tempo de trânsito do fluido. Todas as medidas foram feitas no Laboratório de Sistemas de Separação e Otimização de Processos (LASSOP) da Universidade Federal de Alagoas (UFAL).

A partir do valor de densidade medido, foi calculado também o grau API aproximado do óleo diesel a partir da Equação (14), que mostra a maneira de calcular o grau API de óleos como função de sua massa específica relativa ρ^* :

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{\rho^*} - 131,5 \quad (14)$$

Onde a massa específica neste modelo é medida na condição padrão de 20°C e 1 atm.

5.2.3 Caracterização das fibras de paina (*Ceiba pentandra* (L.) Gaertn)

Para mais detalhes acerca das caracterizações utilizadas, no Apêndice A é encontrado um aparato técnico sobre cada uma delas.

5.2.3.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As fibras de paina foram caracterizadas em Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) para determinação dos grupos funcionais presentes e responsáveis por hidrofobicidade e oleofilicidade, e para se ter um parâmetro de referência após o material ser submetido à extração das ceras superficiais.

A caracterização foi conduzida no Laboratório de Caracterização e Microscopia de Materiais do Grupo de Óptica e Nanoscopia (Instituto de Física – IF) da Universidade Federal de Alagoas (UFAL) em um espectrofotômetro FTIR IR PRESTIGE 21 Shimadzu na faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} operando no modo transmitância com 50 varreduras pela metodologia de amostragem *Attenuated Total Reflectance* (ATR), que dispensa preparação prévia específica.

5.2.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Foi realizada MEV nas amostras de paina para avaliação das características superficiais do material, tais como presença de superfície lisa ou rugosa, protuberâncias, camadas externas

às fibras (as ceras parafínicas), lúmens e porosidade. Procurou-se também dimensionar o diâmetro médio de fibras – com treze medições –, e lúmens – com seis medições –, em diferentes amostras e tomando-se pontos aleatórios.

A caracterização foi também conduzida no Laboratório de Caracterização e Microscopia de Materiais do Grupo de Óptica e Nanoscopia (Instituto de Física – IF) da Universidade Federal de Alagoas (UFAL) em um microscópio modelo SSX-550 Superscan da Shimadzu.

As amostras, por serem não-condutoras, foram submetidas a um processo prévio de metalização via banho de ouro durante 6 minutos a uma corrente de 10 mA. Para tanto foi utilizado um metalizador Sanyu Electron modelo Quick Coater SC-701. E então, analisou-se o material via detecção de elétrons secundários com aumento de 300 a 5000 vezes e voltagem de 10 kV.

5.2.3.3 Análise Termogravimétrica (TGA/DTG)

O estudo termogravimétrico foi realizado no Laboratório de Síntese de Catalisadores (LSCat) da Universidade Federal de Alagoas (UFAL) a partir de uma termobalança Shimadzu modelo DTG-60H. Utilizou-se 1,275 mg de paina *in natura* sob um aumento linear de temperatura de 10 °C/min em atmosfera ar de 20 a 900 °C.

5.2.3.4 Espectroscopia de Fotoluminescência: Fluorescência (PLE)

A espectroscopia de excitação fotoluminescente foi conduzida utilizando aproximadamente 0,02 g de amostra em um Horiba Fluorolog equipado com um espectrômetro de imagem iHR320 analisando os espectros de UV/VIS entre 300 e 600 nm de comprimento de onda. A análise foi realizada no Laboratório de Caracterização e Microscopia de Materiais do Grupo de Óptica e Nanoscopia (Instituto de Física – IF) da Universidade Federal de Alagoas (UFAL).

5.2.4 Capacidade de sorção

Tendo-se em vista que nem a metodologia proposta pela normativa ASTM F726-12 e nem mesmo os métodos individuais utilizados pela literatura geral (vide Seção 4.3) possuem solidez científica para atestar a capacidade máxima sorptiva de um material, no presente

trabalho, procedeu-se considerando as sugestões apresentadas no trabalho de Bazargan, Tan e Mckay (2015), e foi desenvolvida uma metodologia própria para o sistema diesel-paina.

O tempo de contato foi fixado em 30 minutos, e esse valor foi selecionado pois, de acordo com Kumpanenko et al. (2015), em processos de sorção de óleos, os derivados leves do petróleo atingem perto de 95% do equilíbrio (saturação) em não mais que 30 minutos, enquanto que frações pesadas (o próprio óleo cru) saturam a partir dos 50 minutos.

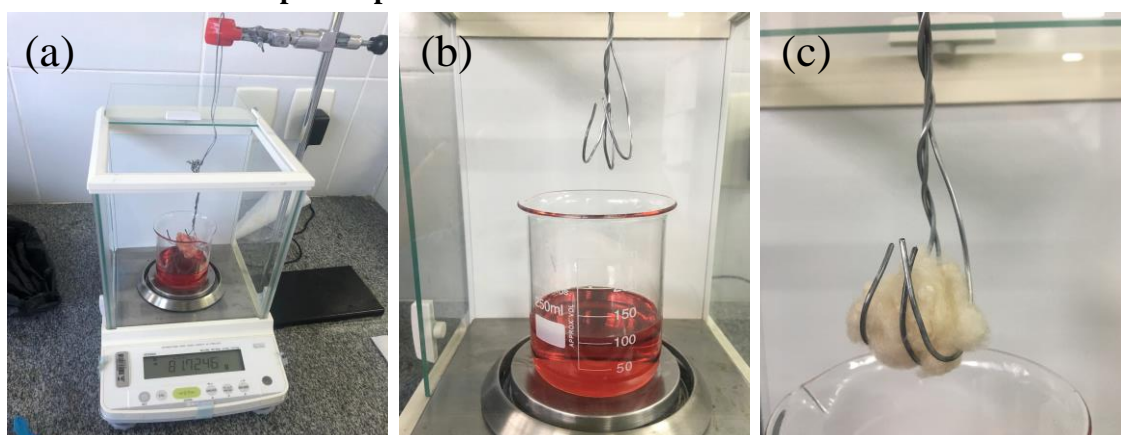
Para o tempo de gotejamento, estabeleceu-se um estudo cinético de gotejamento para determinar o ponto de equilíbrio específico do óleo diesel na massa de sorvente experimentada, isto é, o ponto em que o sistema para de gotejar (*no dripping point*), e com isso estabelecer o método de forma completa.

5.2.4.1 Aparato de sorção

Para os testes de sorção, foram levadas em consideração as propostas do trabalho de Bazargan, Tan e Mckay (2015), além de observações de passíveis fontes de erro experimental grosseiro e sistemático na sequência do experimento. Desse modo, considerando que o teste se baseia em uma análise gravimétrica, o aparato foi idealizado de acordo com as premissas abaixo:

1. Evitou-se quaisquer transportes de amostra com material sorvido para não haver perda de massa durante trajetos. Assim, o aparato experimental foi construído utilizando-se um suporte universal com garra alocado paralelamente a uma balança analítica Shimadzu modelo ATX224, com as aferições de variação de massa sendo feitas no momento que estas ocorrem (Figura 15a).
2. Padronizou-se, a fim de evitar erros em função de variações da pressão hidrostática ao qual a amostra seria submetida, um béquer de 250 mL como porta-adsorvato e 100 mL de óleo diesel, ambos alocados na bandeja da balança analítica (Figura 15b).
3. A balança analítica, no momento do teste, ficaria com sua entrada superior aberta, de modo que fosse possível o acoplamento de uma haste de arame metálico com um gancho em sua extremidade inferior para suportar a amostra de paina (Figura 15c), que deve possuir livre movimento de descida, subida e travamento quando necessário.
4. O gancho foi sugerido a apresentar apenas três “dentes”, pois a minimização da área superficial desse suporte o torna menos interferente no teste, visto que dessa forma ele irá carrear o mínimo de óleo possível.

Figura 15 – Condicionamento do aparato de sorção: (a) Aparato com suporte universal montado na balança analítica; (b) Béquero padronizado com volume em torno de 100 mL de óleo diesel; (c) Gancho de três dentes para suportar a amostra.

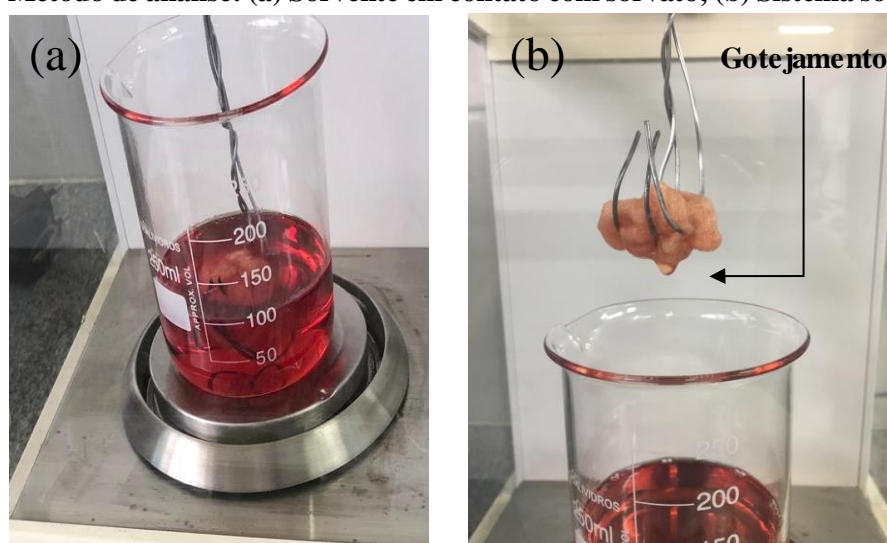


Fonte: Autor (2019).

5.2.4.2 Ensaio e cálculo da sorção

Um béquer de vidro de 250 mL contendo um volume de diesel aproximado de 100 mL foi posicionado no centro da balança para aferição da massa inicial do sistema. Após a pesagem, uma amostra de aproximadamente 0,1 g de paina foi colocada no gancho do aparato, o qual foi descido cuidadosamente para contato com o fluido (Figura 16a), atentando-se para que este não pressionasse o fundo do béquer e interferisse na pesagem.

Figura 16 – Método de análise: (a) Sorvente em contato com sorvato; (b) Sistema sob gotejamento.



Fonte: Autor (2019).

Ao momento de contato da paina com o diesel foi iniciada a contagem do tempo. Passado o intervalo de contato definido de 30 minutos, a amostra foi soerguida com cautela para evitar quaisquer vibração ou atrito na garra do suporte universal utilizado para o aparato experimental, e deixada gotejando até atingido o equilíbrio (Figura 16b).

Encerrado o período de gotejamento, a massa final de fluido no béquer foi computada e a capacidade de sorção calculada de acordo com a Equação (15) abaixo:

$$S(g/g) = \frac{m_i - m_f}{m_a} \quad (15)$$

Onde m_i (g) é a massa inicial do sistema, m_f (g) é a massa final e m_a (g) corresponde à massa de amostra utilizada. Para o cálculo de capacidade total de sorção, excepcionalmente, foram tomados valores de 6 (seis) ensaios para melhor confiabilidade do potencial sorptivo médio do material.

Objetivando considerar a influência da evaporação do óleo diesel nas respostas dos testes de sorção, foi elaborada uma análise de verificação só para o diesel em que foi medida a massa de aproximadamente 100 mL de óleo em um béquer, que foi exposto ao ar a 24 °C por 30 minutos (tempo máximo de contato previamente estabelecido). Ao final desse tempo, foi registrada a massa final de diesel no béquer e a diferença com a massa inicial forneceu o total de diesel que evaporou no período. O estudo foi desenvolvido em triplicata para cálculo do valor médio e desvio padrão.

5.2.4.3 Estabelecimento do ponto de equilíbrio (*no dripping time*)

O ponto de equilíbrio foi aferido a partir de um teste preliminar de sorção onde uma amostra com aproximadamente 0,1 g de paina foi aplicada no aparato sorptivo descrito na seção anterior e colocada em contato com um béquer contendo aproximadamente 100 mL de óleo diesel durante um tempo de contato de 30 minutos.

Passado esse tempo, a amostra foi soerguida para o início do tempo de gotejamento. Ocorreu então a aferição da massa do sistema em gotejamento a cada 30 segundos, e a sorção do material foi calculada pela Equação (15) para cada ponto observado durante um intervalo total de 15 minutos. A resposta do *no dripping point* foi dada então a partir da construção da curva de sorção (g/g) *versus* tempo de gotejamento (min), escolhendo-se o ponto em que a curva inicia sua assíntota horizontal, ou seja, não ocorre mais perda do material sorvido. A análise foi feita em duplicata para aferição de seu valor médio ao final.

5.2.5 Cinética de sorção

Realizou-se o estudo da cinética de sorção de diesel na paina seguindo a metodologia padrão definida na Seção 5.2.4 com tempo de contato e gotejamento. O experimento foi realizado diretamente no aparato com a balança analítica, béquer, suporte universal e gancho. Utilizou-se para cada sorção um volume fixo de 100 mL de diesel em béquer de 250 mL, onde amostras de aproximadamente 0,1 g de paina foram postas em contato durante 10 segundos, 1, 3, 6, 9, 12, 15, 18, 21, 24, 27 e 30 minutos e, passados estes tempos, soerguidas e deixadas gotejar até o *no dripping point* estabelecido previamente.

Desse modo, totalizou-se 12 valores (em duplicata) de capacidade sorptiva utilizando a Equação (15), um para cada um dos tempos analisados, e com isso foi construída a curva cinética de Sorção (g/g) *versus* tempo. Posteriormente, considerando os dados experimentais, foram ajustados não-linearmente os modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem, Equação (2), pseudosegunda ordem, Equação (4), e *Fractal Like – Linear Driving Force*, Equação (6), para compreensão do mecanismo difusivo do processo. Foram utilizados os coeficientes de determinação e o erro relativo médio para aferir a confiabilidade dos modelos.

5.2.6 Ensaio de estabilidade de captura

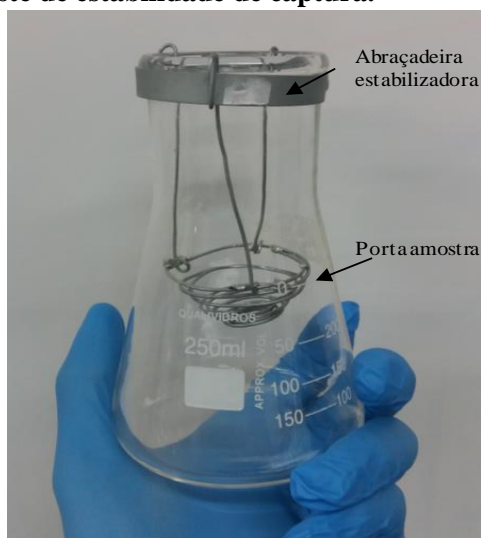
Os testes de sorção empregam uma metodologia que tenta qualificar o material dentro de sua capacidade máxima para sorver um determinado fluido. Entretanto é preciso identificar quanto desse sorvato é suportado no material de modo estável, ou seja, sem o risco de gotejamento devido a eventuais alterações de forças externas (perturbações).

Desse modo, o teste de “estabilidade de captura” aplicado para materiais sorventes, mencionado por Abdullah, Rahmah e Man (2010), aparece para identificar a quantidade de óleo que o sorvente consegue suportar, principalmente porque em uma aplicação prática de remediação de danos, não há a presença de condições muito controladas e os sorventes estariam sujeitos a movimento excessivo, principalmente na retirada do ambiente aquático e transporte para recuperação do óleo derramado.

Portanto, o teste de estabilidade de captura consistiu primeiramente no preparo do aparato indicado na Figura 17, que consiste em um Erlenmeyer de 250 mL contendo uma estrutura helicoidal em arame suportada nas bordas da vidraria, e afixadas com uma abraçadeira metálica para evitar choques contra as paredes.

O dispositivo foi idealizado para alocar a paina logo após um ensaio de sorção com 30 minutos de contato e 10 minutos de gotejamento, de modo que esta não escape quando aplicado movimento. Assim, após a amostra ser inserida na estrutura interna do Erlenmeyer, conforme metodologia de Abdullah, Rahmah e Man (2010), esta foi submetida à agitação horizontal em uma mesa agitadora Solab modelo SL-180/DT por 5 minutos e 30 minutos a 150 rpm. A variação do tempo objetivou permitir identificar se este é uma variável decisiva na coesão sorvente-sorvato.

Figura 17 - Aparato para teste de estabilidade de captura.



Fonte: Autor (2019).

Em cada ensaio, passados os tempos de agitação, a amostra de paina, após perder massa pela aplicação da força centrífuga, foi pesada novamente em balança analítica Shimadzu modelo ATX224 e recalculada sua capacidade de captura ($S_{estável}$) em g/g pela Equação (16) abaixo:

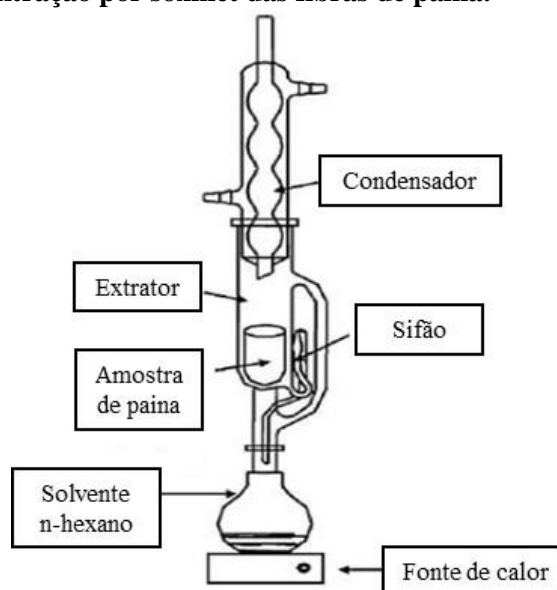
$$S_{estável}(g/g) = \frac{m_{estável} - m_a}{m_a} \quad (16)$$

Onde aqui, $m_{estável}$ (g) corresponde à massa do sistema após o processo de agitação. Todos os testes foram feitos com duplicatas para aferição do valor médio e desvio experimental.

5.2.7 Extração das ceras superficiais

Para entender a influência das funcionalidades superficiais do material, uma extração sólido-líquido foi desenvolvida em um aparato soxhlet com 150 mL de n-hexano como solvente, em razão de sua apolaridade e maior afinidade às ceras, durante cinco ciclos a 70 °C para remoção do conteúdo ceroso na superfície de aproximadamente 0,8 g de fibras de paina, conforme indicado na Figura 18.

Figura 18 - Processo de extração por soxhlet das fibras de paina.



Fonte: Adaptado de Castro e Priego-Capote (2010).

De acordo com a Figura 18, a extração ocorre após o aquecimento do solvente até seu ponto de bolha, elevação de seus vapores e, através da condensação no topo do aparato, há o acúmulo de solvente na zona do extrator com contato direto com a amostra de paina. Os ciclos se completam após o extrator se encher até o nível máximo do sifão. Quando isso ocorre, o sifão esvazia a câmara do extrator retornando o solvente do contato com a amostra para dentro do balão inicial.

Passados os cinco ciclos, as fibras foram lavadas com água deionizada três vezes e secas em estufa a 50 °C até massa constante.

5.2.8 Caracterização e testes de sorção das fibras pós-extração

Após a extração por solvente, as fibras de paina foram caracterizadas novamente via Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Espectroscopia de Fotoluminescência (PLE) dentro das mesmas condições do material *in natura*. Essas análises objetivaram a identificação de eventuais perdas de funcionalizações no material, ou ainda, a degradação de algum grupo funcional anteriormente presente.

Tais estudos foram conduzidos no Laboratório de Caracterização e Microscopia de Materiais do Grupo de Óptica e Nanoscopia (Instituto de Física – IF) da Universidade Federal de Alagoas (UFAL).

Além das caracterizações, as fibras pós-extraídas foram também submetidas a testes de sorção para comprovar alterações na sorção total e na estabilidade de captura dinâmica (com agitação horizontal). Os ensaios foram feitos nas mesmas condições daqueles com a paina *in natura* e em duplicata.

5.2.9 Caracterização do produto de extração

O extrato de ceras das fibras de paina foram direcionados para análises de cromatografia gasosa com espectroscopia de massas (GC-EM) para identificação qualitativa dos compostos separados da superfície do revestimento ceroso da paina brasileira. O solvente utilizado foi recuperado via rota- evaporador e 1 μ L de cera foi diluído com 1 mL de n-hexano em um *vial*. Sequencialmente, a amostra foi injetada no cromatógrafo a gás Shimadzu modelo GCMS-QP2010 Plus equipado com um detector de ionização de chama (FID).

A operação foi realizada pelo arraste de gás hélio em uma coluna de 30,0 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e 0,25 μ m de espessura, com fase ativa NST01 (apolar) sob 50 °C e rampa de 8 °C/min até 250 °C. Para identificação dos compostos da amostra, foi utilizado o Índice de Retenção (IR) à temperatura da rampa como parâmetro medido.

As análises foram realizadas no Laboratório de Produtos Naturais do Instituto de Química e Biotecnologia (IQB) da Universidade Federal de Alagoas (UFAL).

5.2.10 Testes qualitativos

Foram desenvolvidos testes qualitativos como forma de validação dos dados sorptivos obtidos pelos métodos anteriormente mencionados. Assim, foi proposta uma aplicação prática,

em ambiente com condições controladas, da ação das fibras de paina (*Ceiba pentandra* (L.) Gaertn) em derramamento de óleo diesel. As análises práticas foram idealizadas para dois casos principais – sistemas monofásicos e multifásicos – e voltados ao estudo da paina *in natura*.

5.2.9.1 Caso monofásico

Esse estudo foi direcionado à validação da capacidade de sorção prática da paina considerando um sistema com exatamente o volume de óleo diesel que os testes sorptivos via método *dripping time* indicaram. Portanto, em um béquer, foi aplicada uma massa específica de óleo diesel correspondente à capacidade de sorção já atestada anteriormente. A amostra fluida foi pesada então em balança analítica Shimadzu modelo ATX224.

Em seguida, pesou-se na mesma balança uma amostra de paina seguindo a mesma relação g de sorvato/g de sorvente e a colocou em contato com o diesel no béquer para sorção. Foram tomadas fotografias para aferição do comportamento de sorptivo transiente. Passado o tempo de sorção de apenas 3 segundos, com uma pinça, a amostra foi soerguida e pesada para cálculo da sorção a partir da Equação (15).

Após o valor calculado de sorção, este foi comparado com os modelos cinéticos de adsorção (PPO e PSO) e absorção (FL-LDF) já calibrados e analisadas as respostas em termos do erro relativo.

5.2.9.2 Casos multifásicos

Para os estudos multifásicos, considerou-se agora um sistema contendo água destilada e óleo diesel, e os testes se desenvolveram em dois cenários: estático e dinâmico. Este último foi elaborado para tentar simular interferentes como ondas e vento no processo de sorção da paina.

a) Análise Estática

O procedimento inicial foi a aferição de massa da amostra de paina aplicada sob relação de g de sorvente/g de sorvato idêntica àquela já atestada anteriormente via método *dripping time*. Em seguida, em um béquer, foi aplicada a água destilada e acima desta, cuidadosamente, foi inserida uma camada de óleo diesel, formando o sistema multifásico.

A amostra de paina então foi liberada sobre o sistema para que o fenômeno de sorção pudesse ser observado e registrado por meio de fotografias. Passado o tempo de contato de 3

segundos, com uma pinça, a amostra saturada foi retirada do béquer para análise da sorção em termos da variação do nível de fluido observado, uma vez que não seria possível esta observação em termos da Equação (15), pela possibilidade de a paina ter sorvido água também.

b) Análise Dinâmica

Para o caso dinâmico foram seguidos os mesmos procedimentos que aqueles do caso estático. Após a concepção do sistema multifásico, este foi direcionado para um agitador magnético SPLABOR modelo SP-160 e submetido a rotação de 25 rpm. O contato entre a amostra de paina e o meio dinâmico foi estabelecido registrado por fotografias. Após a sorção (contato de 3 segundos), como no caso estático, foram averiguados os níveis finais dos materiais restantes no béquer, e concluindo acerca da aplicabilidade do material na prática em termos da sorção total.

6 RESULTADOS

Este capítulo é destinado à apresentação dos resultados obtidos com os testes de sorção, estudo da fenomenologia do processo difusivo em termos de cinéticas e caracterizações da paina antes e após a extração das ceras superficiais. Com isso, são expostas as conclusões a respeito do potencial oleofílico e hidrofóbico da paina (*Ceiba pentandra (L.) Gaertn*) do nordeste brasileiro e de sua aplicabilidade como material sorvente.

6.1 Caracterização dos materiais *in natura*

6.1.1 Óleo diesel

As respostas de densidade e viscosidade para o óleo diesel podem ser observadas na Tabela 7 a seguir:

Tabela 7 - Propriedades físicas do óleo diesel.

Data de análise	Densidade (g/cm ³)	Viscosidade (cP)
out/18	0,8416	3,233
dez/18	0,8427	3,143
fev/19	0,8430	3,183

Fonte: Autor (2019).

De acordo com a Tabela 7, o óleo diesel se enquadra na categoria de um derivado leve de petróleo e de baixa viscosidade. Quando comparado a óleos crus, este diesel é classificado como um óleo leve, de grau API próximo a 36, e dentro da conformidade segundo o manual técnico da Chevron (2007), que indica que o óleo diesel deve possuir um grau API numa faixa de 30 a 42.

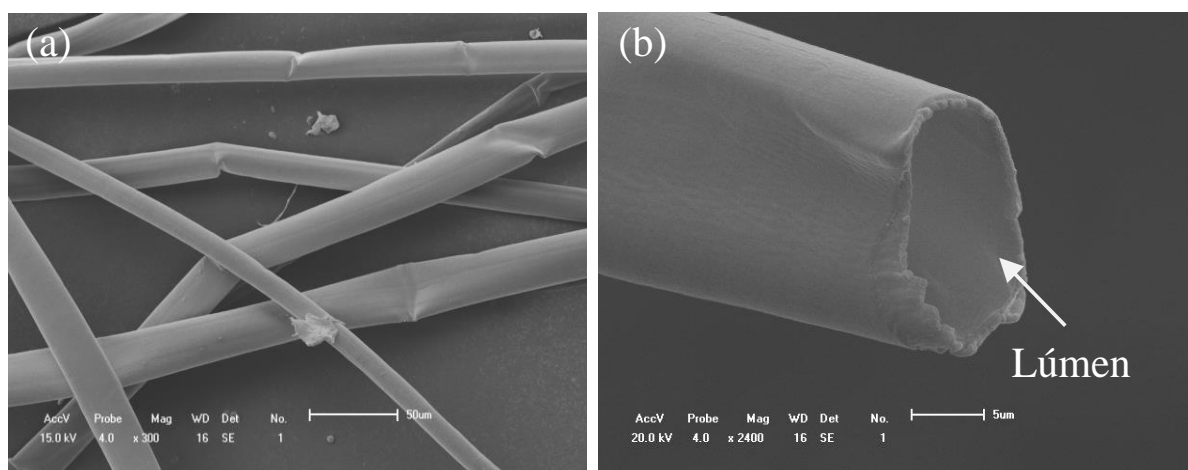
Observou-se também, com as medições temporais, que o diesel apresenta elevada estabilidade físico-química, indicando pouca variação de suas propriedades com o passar do tempo e em função do bom acondicionamento deste (vedação e proteção luminosa). Esse resultado de estabilidade foi também observado por Abudullah, Rahmah e Man (2010), e faz desse óleo um meio sorbato confiável para análises de sorção a longo prazo, visto que os resultados sofrerão menos interferência que outros tipos de óleo mais suscetíveis à degradação.

6.1.2 Paina

6.1.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de MEV forneceram micrografias por elétrons secundários, ou seja, objetivando analisar a microestrutura topográfica do material *in natura*. Desse modo, a partir da Figura 19(a), observou-se que as fibras de paina são estruturas delgadas e flexíveis, devido à presença de dobras que não indicaram a ocorrência de fissuras, trincas ou fraturas. A forma do material é essencialmente cilíndrica e, de acordo com Figura 19(b), possuem também caráter tubular, apresentando lúmen em sua zona transversal, conforme citado por Dong et al. (2014), sugerindo elevada porosidade e área superficial.

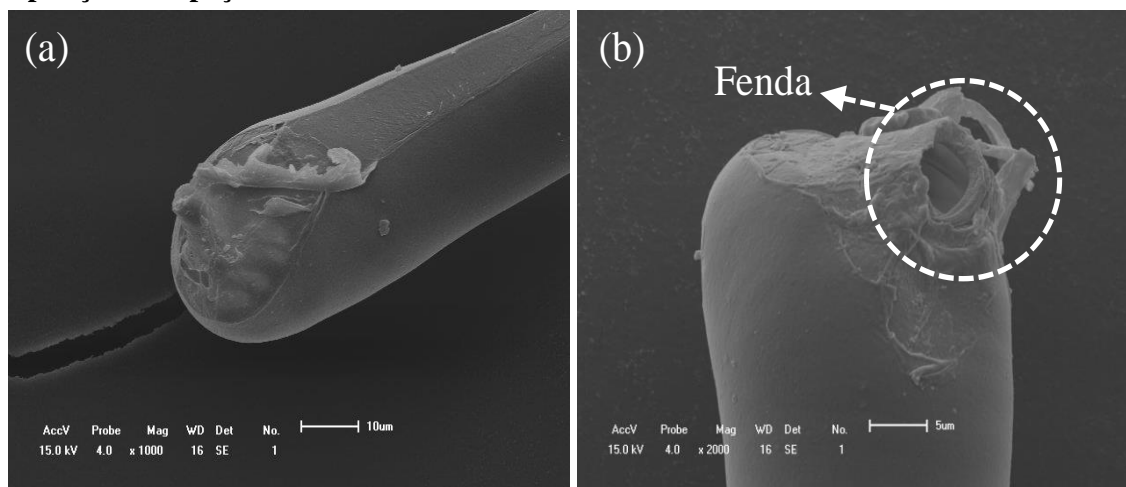
Figura 19 - (a) Arranjo de fibras cilíndricas delgadas. (b) Extremidade da fibra com presença de lúmen.



Fonte: Autor (2019).

Entretanto, a partir da micrografia da Figura 20(a), observa-se que nem todas as fibras possuem lúmen exposto, indo de encontro ao que a literatura cita, que as fibras possuem sua estrutura tubular aberta (ABDULLAH, RAHMAH, MAN, 2010; WANG, ZHENG, WANG, 2012; ZHENG et al., 2015). Isso pode indicar que as fibras não possuirão um volume poroso similar entre si e, conseqüentemente, esse aspecto poderia afetar a capacidade total de sorção do material.

Figura 20 - (a) Fibra de paina com extremidade fechada. (b) Fibra com presença de fenda e exposição de espaço interno.



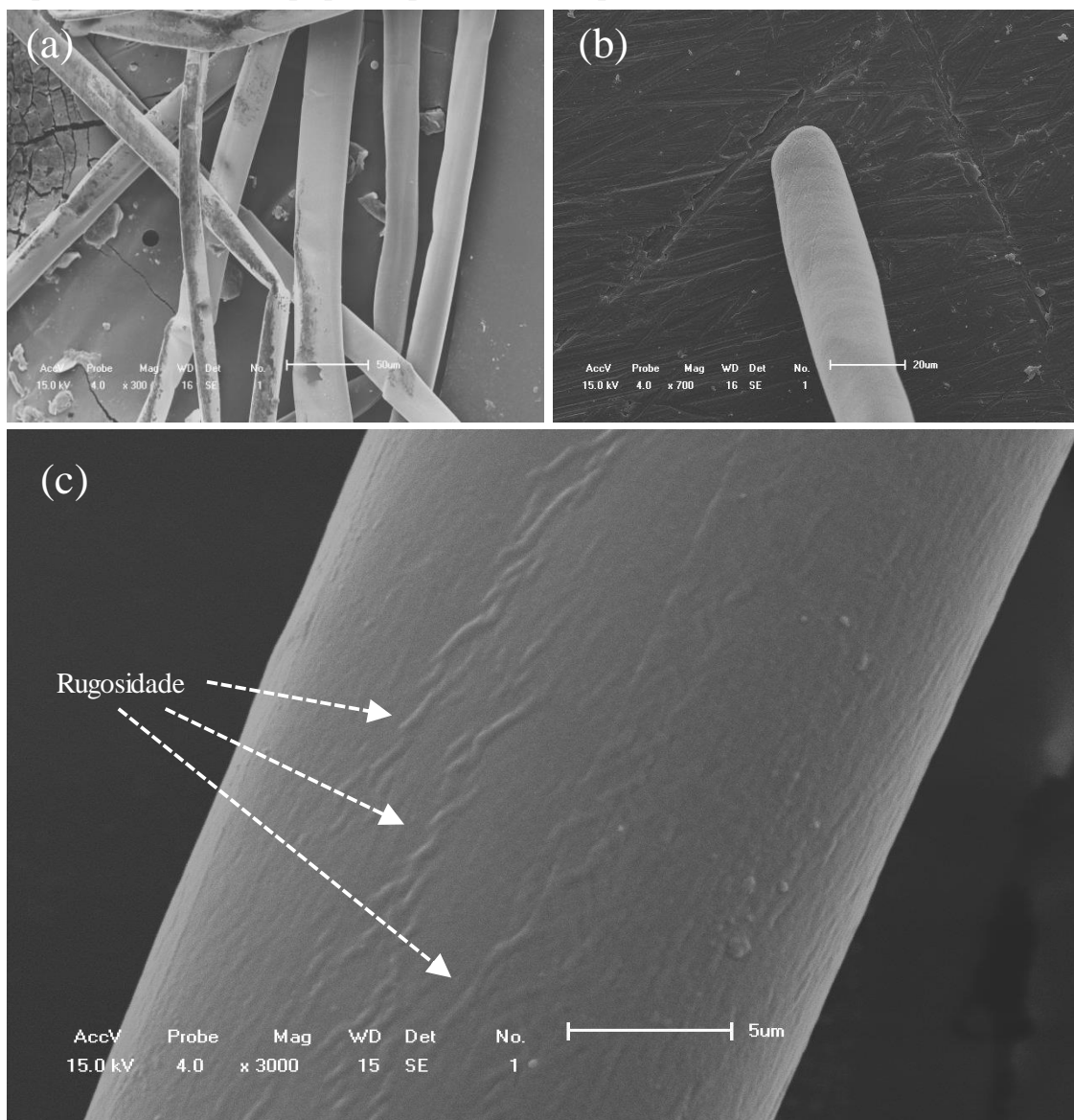
Fonte: Autor (2019).

Essa característica tubular fechada, pode sugerir que tratamentos superficiais degenerativos possam também elevar o potencial sorptivo das fibras pelo rompimento da superfície externa e exposição da zona porosa, com aumento da área de contato efetiva. Esse fenômeno pode ser apontado a partir da Figura 20(b), que apresenta uma fibra natural com uma fenda em uma das extremidades, sinalizando que esta deveria estar fechada e, por fatores externos (naturais ou artificiais) sofreu um rompimento, expondo a região de lúmen.

Notou-se também, evidenciado pela Figura 21(a) e (b) a seguir, que a superfície das fibras de paina apresentam caráter liso quando observadas até um aumento próximo a 700 vezes. Isso aparece possivelmente em razão da fina camada de ceras parafínicas que recobre o material e confere elevada hidrofobicidade e oleofilicidade.

Porém, dentro de um aumento superior a 3000 vezes, Figura 21(c), é possível verificar a presença de pequenas zonas de baixa rugosidade distribuídas em segmentos paralelos, que, acordo com Zheng et al. (2015) são referentes à camada interna de fibrilas celulósicas do material. Segundo Wang, Zheng, Wang (2013), quanto maior a rugosidade melhor caráter sorvente este terá pela elevada área disponível, a qual impediria menor desprendimento do óleo sorvido. Portanto, seria esperado que as fibras com menor espessura de ceras obtivesse o maior aporte sorvente, visto que a rugosidade das fibrilas mais internas estaria mais exposta.

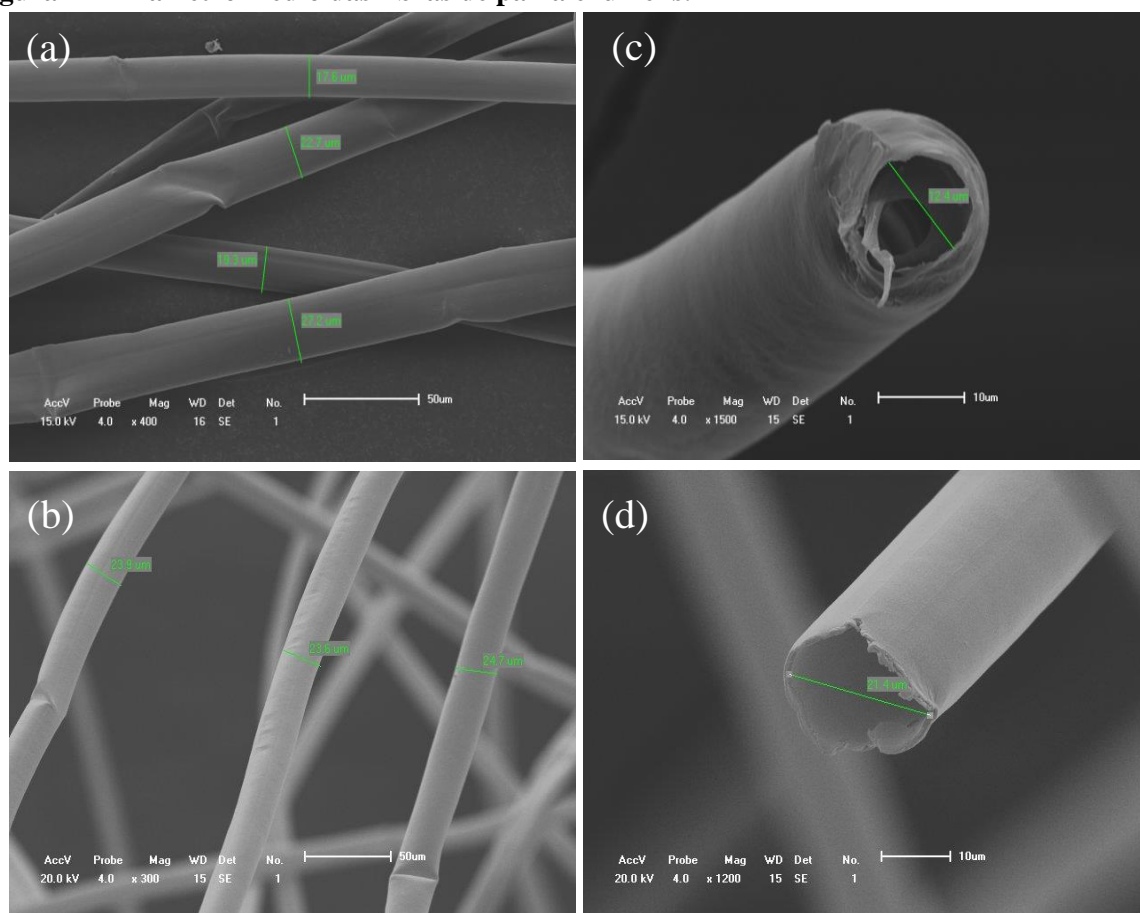
Figura 21 - Superfície notoriamente lisa da fibra a um aumento de (a) 300 vezes e (b) 700 vezes; (c) Superfície da fibra com pequenas protuberâncias paralelas sob aumento de 3000 vezes.



Fonte: Autor (2019).

Considerando também as Figuras 22(a) e (b), percebe-se que a microscopia forneceu o diâmetro médio das fibras, estando estas variando de 17,6 a 27,2 µm, com um valor médio de $22,08 \pm 2,78$ µm. Lim e Huang (2007) encontraram, em suas análises de microscopia, respostas similares de fibras com $16,5 \pm 2,4$ µm para a paina da Tailândia. Abdullah, Rahmah e Man (2010) obtiveram análises com diâmetros das fibras girando em torno de $16,5 \pm 2,4$ µm para a paina tailandesa e $21,5 \pm 6,5$ µm para a paina da Malásia, Chung et al. (2008) cita fibras de outras painas asiáticas de 8 a 10 µm de diâmetro.

Figura 22 - Diâmetro médio das fibras de paina e lúmens.



Fonte: Autor (2019).

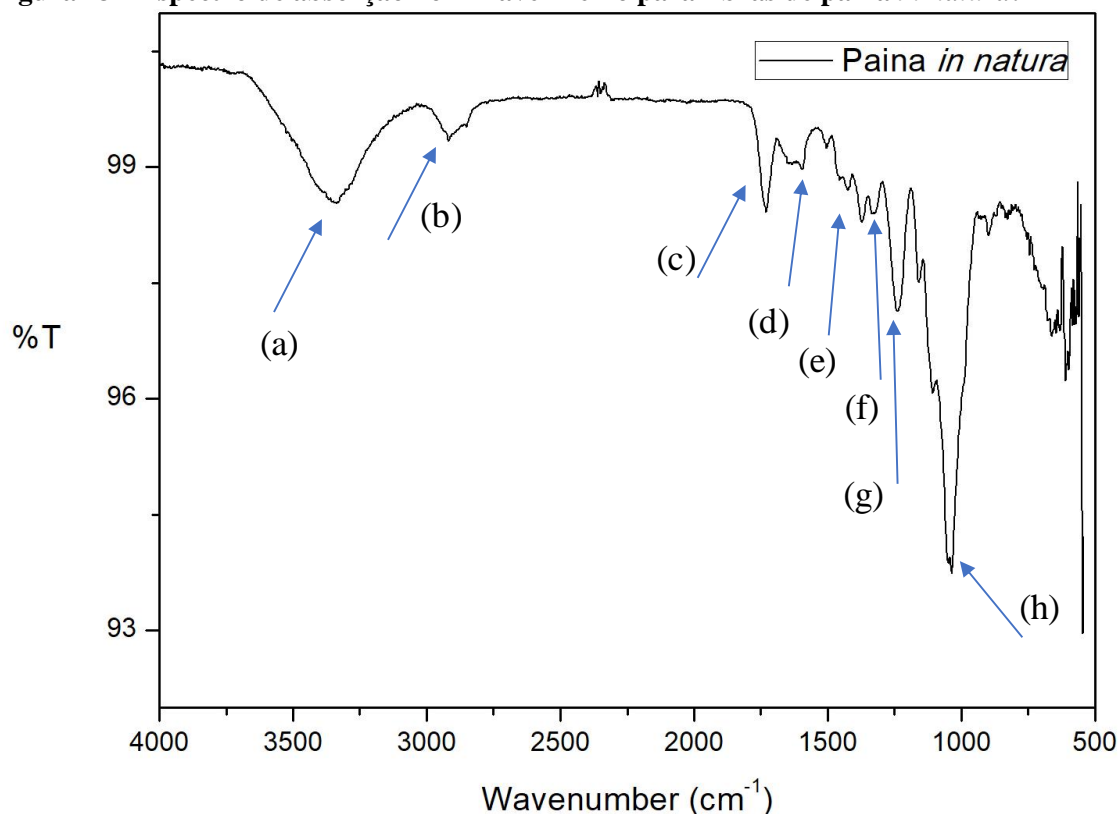
Como mostrado nas Figuras 22(c) e (d), observou-se também que a espessura média dos espaços tubulares vazios é de cerca de $17,3 \pm 3,72 \mu\text{m}$. Ali et al. (2011) obteve um diâmetro de 5-10 μm para fibras de paina originárias da Malásia, enquanto Lim e Huang (2007) reportaram $14,5 \pm 2,4 \mu\text{m}$ para as painas tailandesas. A baixa espessura atestada das fibras, comparado ao diâmetro dos lúmens sugere que o material possui uma baixa densidade e isso aparece como uma primeira explicação à boa fluviabilidade dessas fibras em meios aquosos.

6.1.2.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Com a análise de FTIR foi então factível a identificação de vários grupos funcionais presentes no material a partir das diversas bandas de transmissão visualizadas, como em (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g) e (h), conforme mostrado na Figura 23.

De acordo com o espectro disposto, notou-se que a banda em torno de 3410 cm^{-1} (a), corresponde a uma banda de estiramento do grupo hidroxila (OH), sugerindo a presença de umidade na amostra, sendo esse estiramento muito presente em materiais lignocelulósicos.

Figura 23 - Espectro de absorção no infravermelho para fibras de paina *in natura*.



Fonte: Autor (2019).

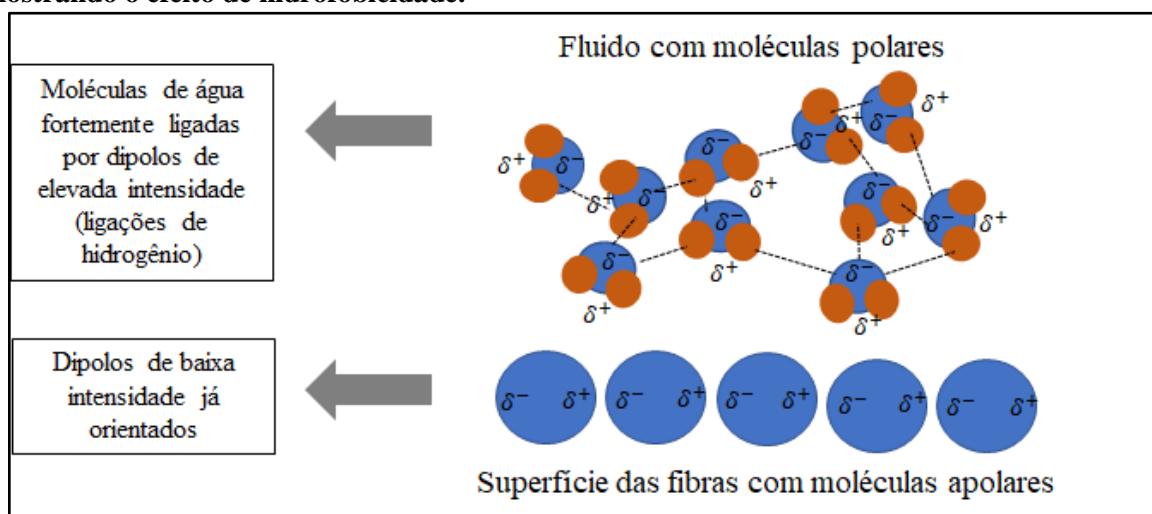
A banda de transmissão próxima à $2914\text{-}2918\text{ cm}^{-1}$ (b) indicou a presença de grupos CH_2 e CH_3 correspondentes a hidrocarbonetos alcanos, que em sua maioria possivelmente estará contida nas ceras superficiais relatadas pela literatura. Na zona (c), a região próxima a 1736 cm^{-1} sugere que há a presença de estiramentos do grupo carbonila ($\text{C}=\text{O}$). Isso aponta que o material pode ser também composto por cetonas, ésteres e ácidos carboxílicos oriundos da lignina, e grupos acetil no xilano, e nas imediações de 1630 cm^{-1} , em (d), estão indicados agrupamentos de $\text{C}=\text{C}$ e água. (LIM e HUANG, 2007; ABDULLAH, RAHMAH, MAN, 2010; WANG, ZHENG, WANG, 2012).

Foram identificados compostos aromáticos citados entre $1505\text{-}1602\text{ cm}^{-1}$ na região (e), e entre 1425, 1470 e 1510, em (f), notou-se o agrupamento $\text{C}-\text{O}$, oriundo principalmente de ésteres e ácidos carboxílicos que compõem a lignina. Nas áreas próximas a 1373 cm^{-1} há ainda a indicação de mais hidrocarbonetos de cadeia saturada na forma de estiramento de ligações $\text{C}-$

H, e em 1245 cm^{-1} foi identificado o dobramento de ligação C=O, estes compoendo a zona (g). Por fim, na faixa (h) de 1050 cm^{-1} a 1150 cm^{-1} observou-se picos correspondentes a possíveis hidrocarbonetos, ou ainda, polissacarídeos presentes nas fibras na forma de anéis de C–H (CHUNG et al., 2008; LIM e HUANG, 2007).

Com as presenças dos grupos C–H (saturados), CH₂, CH₃, C=C, C=O, é possível inferir que o material possui elevada hidrofobicidade e oleofilicidade devido à afinidade química apolar de óleo com esses componentes. As forças intermoleculares, responsáveis pela coesão e estabilidade desses grupos são todas de natureza elétrica e baseadas em interações de van der Waals do tipo dipolo-dipolo ou dispersões de London. Dessa forma, a orientação específica desses dipolos faz com que não haja atração pelas cargas negativas ou positivas da água, principalmente porque a interação de ligações de hidrogênio das moléculas de água entre si acaba sendo mais forte, conforme Figura 24.

Figura 24 - Esquema de interação intermolecular para as fibras de paina e moléculas de água, mostrando o efeito de hidrofobicidade.



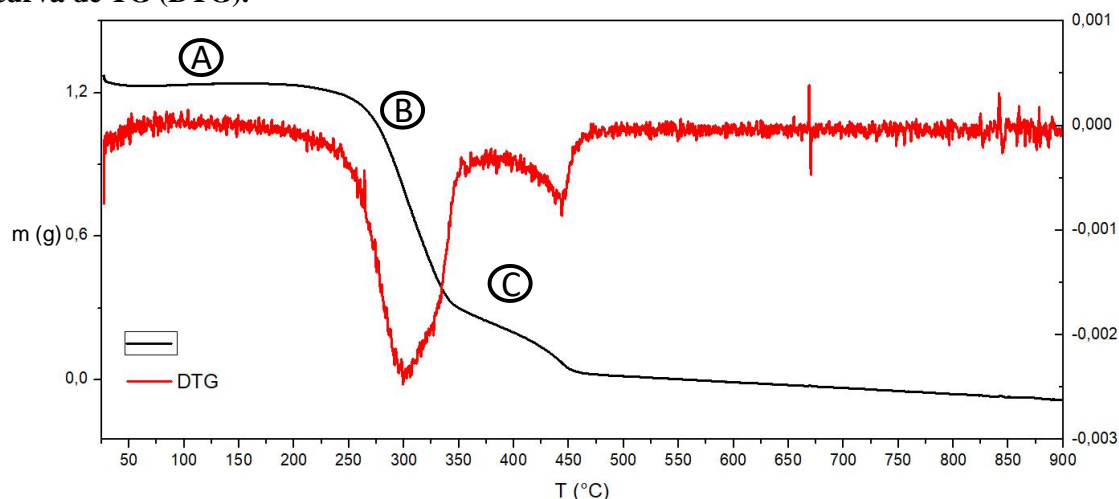
Fonte: Autor (2019).

Considerando a funcionalização, outra justificativa pela elevada hidrofobicidade das fibras de paina é de caráter termodinâmico. De acordo com Solomons e Fryhle (2015), para uma espécie apolar ser acomodada pela água, esta precisa formar uma estrutura molecular mais ordenada em torno das cadeias, e isso leva a uma variação entrópica desfavorável (sair da desordem levando o sistema ao ordenamento). Desse modo, é explicado também grande contribuição dessa funcionalização, aliada à baixa densidade, na flutuabilidade das fibras de paina em corpos d'água, pela força de reação hidrofóbica gerada na superfície.

6.1.2.3 Análise Térmica (TGA/DTG)

Após submetidas ao calor sob fluxo de ar de 50 mL/min, a amostra de 1,275 mg de fibras de paina forneceu a resposta de perda de massa disposta na Figura 25 a seguir.

Figura 25 - Curvas de perda de massa (TGA) com o aumento da temperatura e da derivada da curva de TG (DTG).



Fonte: Autor (2019).

Nota-se, dentro da delimitação da zona (A), que a curva TG indica uma pequena queda e que até a temperatura de aproximadamente 60 - 80 °C houve perda de massa correspondente a aproximadamente 3,7% nas fibras, sendo este intervalo referente à eliminação de umidade (H₂O) do sistema e poucas frações voláteis como os hidrocarbonetos superficiais (DRAMAN et al., 2014; DRAMAN, DAIK, MOHD, 2016).

Para a zona (B), percebeu-se outra perda de massa que se estendeu de 200 a 330 °C, removendo cerca de 63% de material. Esse intervalo, de acordo com Draman, Kaik e Mohd (2016), está ligado à decomposição de demais hidrocarbonetos saturados e insaturados, ésteres e ácidos carboxílicos. É também a zona de degradação da hemicelulose. Portanto, a partir dessa temperatura, tratamentos superficiais levariam à perda da oleofilicidade do material e aumento da hidroflicidade, pois a camada de ceras seria totalmente consumida, expondo o cerne da camada interna celulósica.

Com o aumento da temperatura para a região de 350 °C, Draman et al. (2014) cita que o núcleo de celulose é degradado, o que deixaria as fibras com características amorfas, sem resistência mecânica, nem propriedades interativas com óleos e redução da interação hidrofílica. Ou seja, a partir da zona (C), considera-se a perda de massa observada como o início

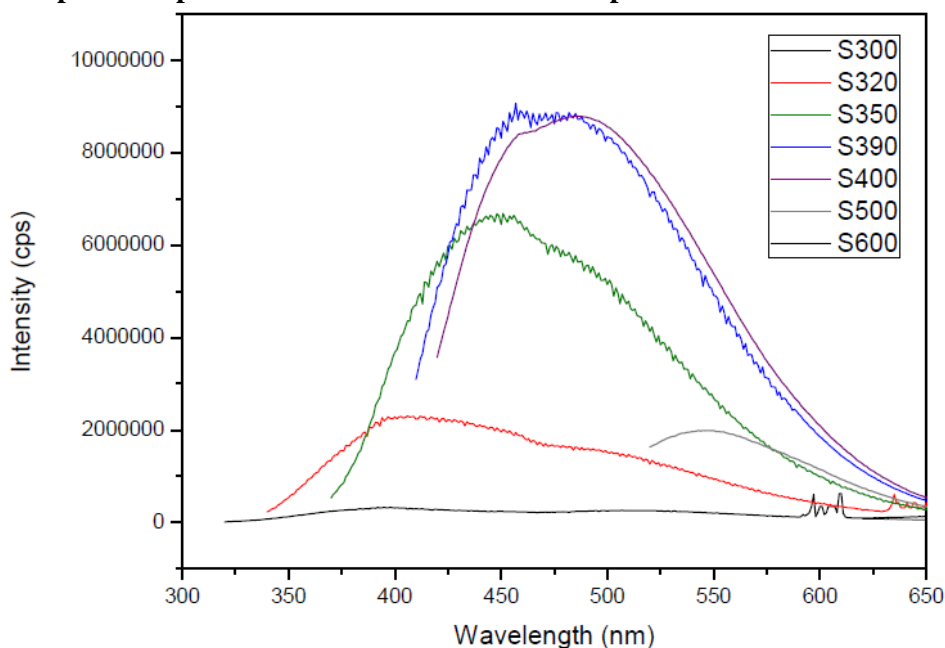
da degradação final do material, com aproximadamente 29% de massa perdida entre 330 e 450 °C.

De acordo com Draman et al. (2014), com temperaturas acima dos 400 °C, os anéis aromáticos de carbono são decompostos, e então as ligações C – C da lignina começam a se romper. que se estende até temperaturas de 600 °C, quando a lignina é completamente decomposta (YAO et al., 2008).

6.1.2.4 Espectroscopia de Luminescência (PLE)

Conforme a Figura 26, após varredura de excitação através do espectro UV-VIS (S300-S600), foi observado que quando sob excitação acima de 320 nm, o material inicia uma resposta de emissão em um pico de $2,18 \times 10^6$ cps (contagens por segundo), atingindo um máximo de $10,0 \times 10^6$ cps quando excitada entre 390 e 400 nm. Essa resposta indica que o material apresenta um elevado nível de fluorescência dentro dessa faixa. Acima da excitação de 400 nm, inicia-se o processo de decaimento das emissões, até alcançar um mínimo em torno de 600 nm, com intensidade de $8,0 \times 10^4$ cps.

Figura 26 – Espectroscopia de luminescência das fibras de paina *in natura*.



Fonte: Autor (2019).

O fenômeno de fluorescência das fibras de paina pode estar associado à presença de hidrocarbonetos aromáticos em suas ceras superficiais devido à ocorrência de fenômenos como

o cruzamento inter sistema, conversão e transferência de carga que ocorrem em substituintes carbonila (NIKO et al., 2012). Phillips e Schug (1969) mencionam que há emissão na faixa de 400 a 600 nm quando compostos como benzeno, xileno e outros aromáticos de anel fundido estão presentes.

Pode-se inferir, então, que além de conferir propriedades oleofílicas ao material, esses hidrocarbonetos também podem garantir usos menos discutidos para as fibras enquanto sorventes, como a aplicação em cenários de derramamento noturno, onde o material poderia ser mais facilmente localizado pela aplicação de radiação luminosa específica ou como marcador natural da localização de um derramamento nas condições acima mencionadas. Além disso, abre possibilidades de propriedades semicondutoras serem exploradas nesse material, como o caráter fotocatalítico.

6.2 Testes de sorção – Fibras de paina *in natura*

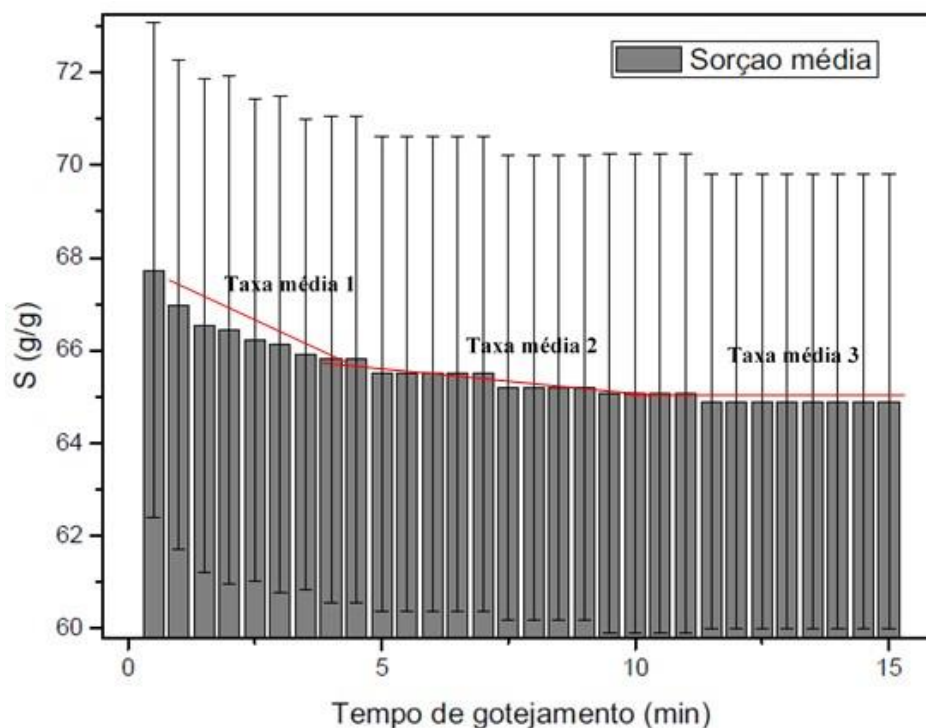
Os testes de sorção foram responsáveis por medições da capacidade máxima, dentro da viabilidade do sistema sorvente-sorvato, do material sorvente, além de contribuírem na explicação do fenômeno de interação entre as espécies químicas envolvidas.

6.2.1 Cinética de gotejamento

Todos os ensaios posteriores que consideraram a capacidade máxima de sorção das fibras de paina, precisaram da resposta prévia da cinética de gotejamento, que foi responsável por indicar o tempo necessário para a amostra gotejar após o tempo de contato com o meio sorvato.

Desse modo, após 30 minutos de contato com óleo diesel, a amostra foi disposta ao gotejamento durante 15 minutos e foi obtida a curva da Figura 27, que indica o comportamento de taxa de gotejamento do sistema e o comportamento da sorção total do material nesse tempo. Os valores dos ensaios e desvio padrão associado se encontram no Apêndice B.

Figura 27 - Cinética de gotejamento das fibras de paina em óleo diesel.



Fonte: Autor (2019).

A partir do disposto na Figura 27, observa-se que a taxa de gotejamento é elevada dentro dos cinco primeiros minutos (taxa média 1), indo de 67,7 g de diesel/g de fibras para 65,5 g/g. Isso ocorre principalmente devido à elevada porosidade interfibrilar, que carrega volumes de diesel sem interação energética com a superfície do material. Esse alto gotejamento inicial inviabiliza o uso da normativa ASTM F726-12 para atestar a capacidade máxima de sorção de um material, pois esta prevê tempos de gotejamento de 15 segundos a 2 minutos apenas, levando a severos erros de medição.

Seguindo o comportamento da tangente da curva da Figura 27 no tempo, notou-se que há uma diminuição de sua inclinação e consequente redução da taxa de gotejamento entre 5 e 10 minutos (taxa média 2), que variou de 65,5 g/g para 65,1 g/g, indicando início do equilíbrio das forças superficiais e da gravidade.

Entre 11 e 15 minutos (taxa média 3), observou-se a formação de uma assíntota horizontal, a qual sugere que o sistema atingiu seu ponto de equilíbrio final em 64,9 g/g. Portanto, foi selecionado o tempo de gotejamento de 10 minutos, como o valor que representaria o início do comportamento assintótico do equilíbrio. Essa medida também reduz a interferência de perturbações na resposta de sorção pela vaporização do óleo diesel via exposição excessiva ao ambiente quando considerados tempos maiores.

6.2.2 Sorção total

Após as medições da capacidade de sorção das fibras de paina com tempo de contato de 30 minutos e gotejamento de 10 minutos, os dados foram agrupados na Tabela 8 a seguir.

Tabela 8 - Capacidade total de sorção em diesel das fibras de paina.

Ensaio	Sorção (g/g)	Sorção média (g/g)	Desvio padrão (g/g)
1	61,419		
2	68,742		
3	60,146		
4	58,247	58,462	6,733
5	51,881		
6	50,334		

Fonte: Autor (2019).

Foi possível observar que o valor médio da sorção de fibras de paina *in natura* atingiu 58,462 g/g, indicando que o material tem um caráter sorvente muito promissor para aplicação em cenários de derramamento. Esse fato já fora atestado por outros autores anteriormente, Lim e Huang (2007), 36 g/g, Abdullah, Rahmah e Man (2010), 36,7 g/g, Kartina e Sor Suhaila (2012), 30 g/g, Abejero et al., (2013), 15,5 g/g, Albuquerque (2017), 38,6 g/g, indicando que a paina (*kapok*) em sua forma natural atingiria potenciais sorptivos entre 15 e 40 g/g para diesel, valores diferentes do encontrado neste trabalho.

Essa diferença pode ser atribuída principalmente à metodologia de teste de sorção empregada, como diferentes aparatos, tempos de contato e/ou gotejamento, graus de compactação do material (perde-se porosidade quão mais compactado) e ao local de origem das fibras. A maior parte das análises se voltaram a fibras comerciais da Ásia. Outros fatores também contribuintes seriam o grau de maturação das fibras, o nível de deterioração destas (visto que são biodegradáveis), além da forma de preparo das amostras em termos de compactação e geometria.

Ainda assim, observando o desvio padrão das amostragens, nota-se que por ser um material natural com fibras desorientadas, finas, curtas e leves, apenas no preparo há um grande potencial para erro sistemático em função da dificuldade de manter as amostras em uma geometria esférica similar. Outro fator de influência está no soerguimento do material durante o ensaio de sorção, que leva a pequenas fibras desgarradas se liberarem do aglomerado principal e ocorrer perdas de material.

Portanto, considerando isto, neste trabalho optou-se por atribuir a sorção total das fibras de paina do litoral nordestino brasileiro dentro de um intervalo de valores possíveis observáveis de 50 a 60 g/g, conforme os diversos testes mostrados na Tabela 8.

Considerando os dados da Tabela 9 a seguir, notou-se que, embora presente, a evaporação de óleo diesel não se mostrou significativa uma vez que atingiu valor médio de apenas $0,016 \pm 0,03$ g durante todo o tempo e temperatura dos ensaios.

Tabela 9 – Testes de evaporação do óleo diesel.

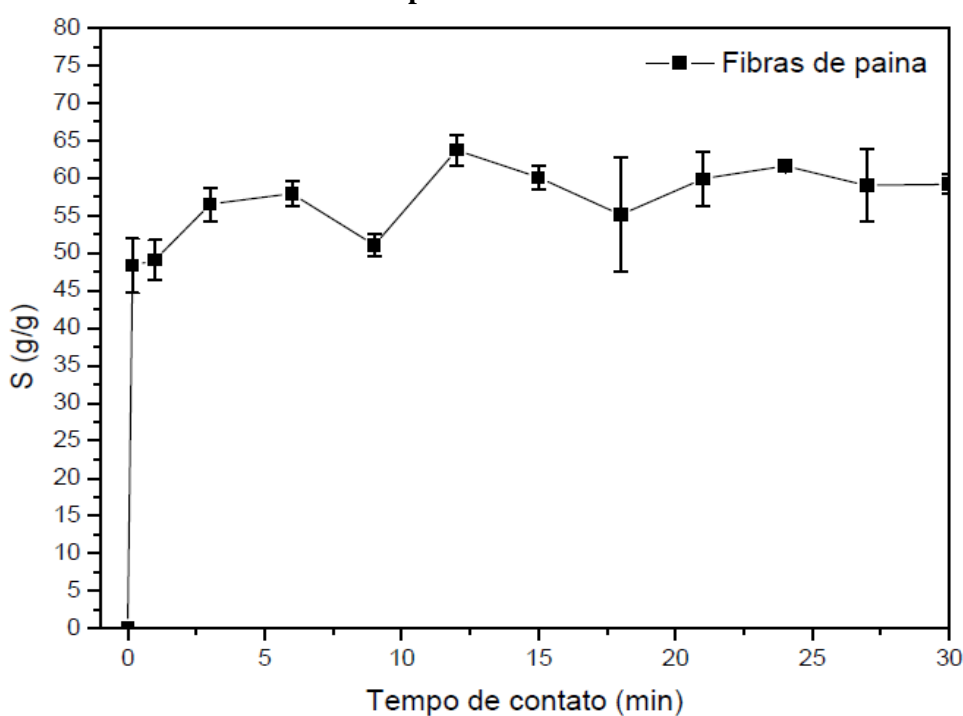
Massa evaporada (g)	Evaporação média (g)	Desvio padrão (g)
0,0188		
0,0162	0,016	0,003
0,0122		

Fonte: Autor (2020).

6.2.3 Cinética de sorção

A curva cinética experimental de sorção das fibras de paina em diesel está apresentada na Figura 28 a seguir, e os valores para cada ponto podem ser conferidos no Apêndice C.

Figura 28 - Curva cinética dos dados experimentais.



Fonte: Autor (2019).

É possível observar que mais de 90% da sorção máxima do material foi atingida no intervalo de 0-10 segundos, 48,13 g/g, indicando um processo sorptivo muito rápido. De acordo com Ferreira (2009) essa rápida taxa pode ocorrer devido à morfologia das fibras, por elevada porosidade relativa à presença dos lúmens e consequente ação capilar. De fato, o material apresenta muitos espaços entre a aleatoriedade do arranjo de fibras para permitir um transporte de fluidos para seu *bulk* sem resistência ao escoamento, inclusive pela baixa viscosidade do óleo considerado.

Porém, essa não pode ser a única justificativa de tamanha taxa e capacidade de sorção, visto que, se fosse, ocorreria o mesmo comportamento com a sorção para água, o que já foi atestado na literatura não ocorrer devido à elevada hidrofobicidade do material (WANG, ZHENG, WANG, 2013; DING et al., 2014). Portanto, deve-se atribuir a elevada taxa de sorção observada nos primeiros instantes de contato (0 - 10 segundos) principalmente às funcionalizações superficiais (Seção 6.1.2.2) oleofílicas, principalmente por as fibras estarem em contato com um meio sorbato 100% saturado de moléculas apolares, levando a alta afinidade com esses compostos.

Esse resultado indica que para uma aplicação prática (de campo) em um derramamento marítimo, o material apresenta excelente resposta, visto que é mais interessante aplicar o sorvente em ciclos de contato mais curtos se este apresenta uma resposta de sorção rápida, obtendo assim maior recuperação de óleo em um menor tempo.

Outra observação da Figura 28 é que as flutuações de valores de sorção no intervalo de contato não indicou nenhum ponto abaixo dos 45 g/g, o que diverge do potencial total obtido pela literatura de 15 a 40 g/g, obtendo aqui o valor final próximo a 60 g/g.

Essas flutuações na curva cinética (e elevados desvios para alguns pontos) ocorreram principalmente devido às variações de propriedades intrínsecas da amostra, como as flutuações de volumes de óleo diesel sem interações superficiais no *bulk* do material, ou seja, excessos variados em razão da diferença de porosidade amostral, a qual é função também do grau de compactação da amostra.

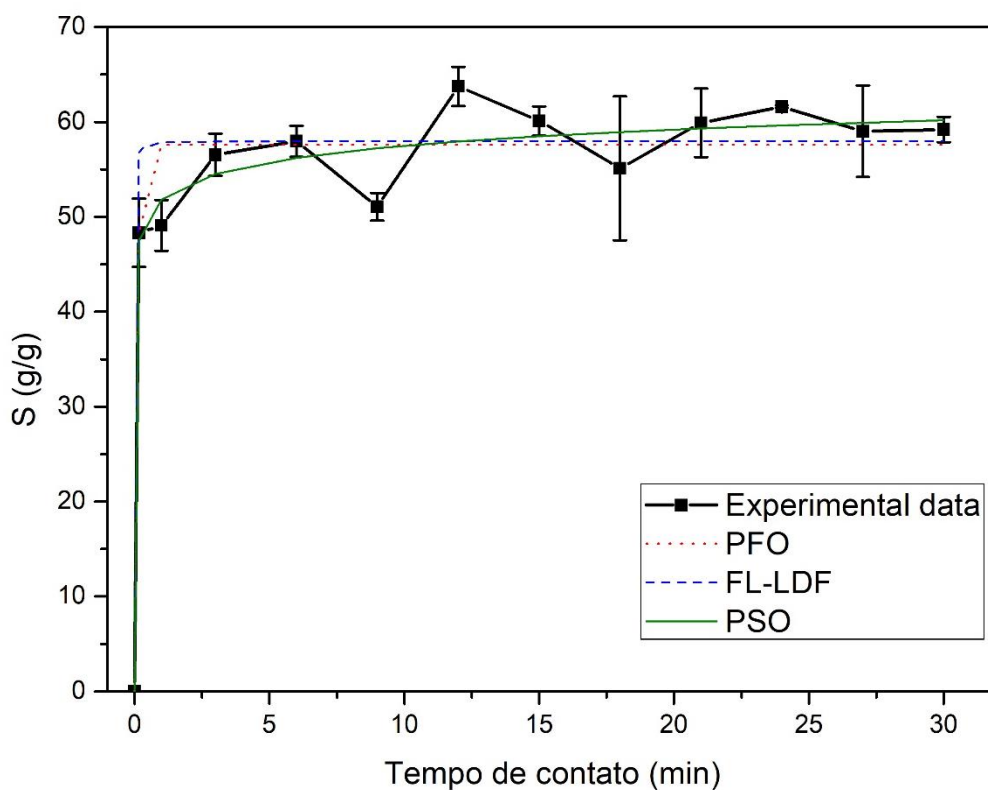
Deve ser também considerado o grau de exposição do sorbato aos lúmens das fibras, pois, conforme observado na Seção 6.1.2, nem todas as fibras possuem o seu espaço interno tubular aberto, o que pode dificultar a entrada do sorbato e contribuir para reduções da sorção total. Esse comportamento de flutuações em torno do valor máximo atribuído às fibras continua

até as proximidades de 24 minutos de contato, inclinando-se a um equilíbrio até o tempo final de 30 minutos de contato.

Todescato et al. (2019) também provou essa observação testando um sorvente natural em petróleo cru e diesel, obtendo um estado de equilíbrio em tempo inferior a 30 minutos de contato. Adicionalmente, uma manta sorvente deve permanecer em contato com óleos em cenários de derramamento o menor tempo possível para evitar que o óleo lixivie e que o sorvente degrade, seja pela ação do óleo, da água ou intemperismos gerais, o que pode ocorrer em poucas horas ou menos (ITOPF, 2014). Portanto, testes em tempos de contato maiores não se mostram viáveis.

Adequando os dados experimentais aos modelos de adsorção de pseudoprimera ordem (PFO) e pseudosegunda ordem (PSO), e ao modelo de absorção *Fractal Like-Linear Driving Force* (FL-LDF), foram obtidas as curvas de ajuste mostradas na Figura 29. A Tabela 10 apresenta os parâmetros calibrados para os modelos de adsorção e de absorção. Os dados utilizados para ajuste estão disponíveis no Apêndice D.

Figura 29 – Ajustes aos modelos cinéticos de PPO, PSO e FL-LDF.



Fonte: Autor (2019).

Tabela 10 - Parâmetros dos modelos cinéticos de adsorção.

Pseudoprimeira Ordem				
R ²	Erro relativo médio (%)	q _e (g/g)	k ₁ (1/min)	
0,9407	5,12	57,58	10,96	
Pseudosegunda Ordem				
R ²	Erro relativo médio (%)	q _e (g/g)	k ₂ (g/g.min)	
0,9212	6,37	59,88	7,06	
Fractal Like - Linear Driving Force				
R ²	Erro relativo médio (%)	m _{max} (g/g)	D'	α
0,9660	4,00	88,36	0,8831	0,0758

Fonte: Autor (2019).

Os ajustes aos modelos de adsorção levaram a coeficientes de determinação de 0,94 e 0,92 e erros médios relativos de 5,12% e 6,37% para pseudoprimeira e pseudosegunda ordem respectivamente, conforme a Tabela 10.

No ajuste do modelo de pseudoprimeira ordem foi obtido um bom ajuste visto que este apresentou um elevado coeficiente de determinação e baixo erro médio relativo. Nessa modelagem, foi possível prever a rápida sorção que ocorre nos primeiros segundos e minutos. Além disso, com o bom ajuste, a fenomenologia do modelo sugere a ocorrência de interações primordialmente de forma física e reversível, a partir de forças de coesão de natureza elétrica.

O modelo de PSO obteve também um bom ajuste aos dados experimentais, conforme indicado pelo valor do R² (0,92) e erro relativo médio de 6,37%. Analiticamente, esse bom ajuste pode indicar que a difusão de cada uma das moléculas do adsorvato se dá via dois sítios ativos, e isso explicaria o comportamento de rápida sorção inicial bem demonstrada pelo modelo de PSO. Outro indicativo é de que há presença também de quimiossorção via compartilhamento ou troca de elétrons nesta interação (HO e MCKAY, 1999), embora o melhor ajuste do PFO sugira que o efeito químico seja menor que o efeito físico.

Embora não se possa comprovar que a adsorção é o fenômeno majoritário no processo sorptivo, vários autores ainda fazem os ajustes das cinéticas de sorventes com os modelos PFO e PSO (LV et al., 2018; NWADIOGBU, AJIWE, OKOYE, 2016; FENG et al., 2015).

Contrariamente, assumindo a ocorrência de absorção com o modelo de absorção FL-LDF, nota-se que este foi o que melhor previu a elevada taxa inicial de sorção experimental, obtendo, para todo o intervalo tratado, um erro médio relativo de apenas 4,00%, e um ajuste final com $R^2 = 0,9660$.

O modelo de absorção previu ainda que a capacidade máxima de sorção das fibras de paina poderia ser muito superior que a relatada experimentalmente, na faixa de 58 g/g, e ocorreria em 88,36 g/g, considerando um estado em que todos os poros e superfícies possíveis desse material fossem ocupados por moléculas de óleo. O modelo, entretanto, não indica a factibilidade do tempo para se atingir tal condição.

Além disso, de acordo com Khosravi e Azizian (2016), o baixo valor do parâmetro α (0,075) ratifica que o material possui tamanho de poros muito variados e uma baixa homogeneidade nesta distribuição de vazios. Este comportamento comprovado no modelo é inclusive esperado, visto que as fibras de paina possuem lumens de diâmetros distintos e seus aglomerados tubulares são demasiado desordenados, gerando cavidades interfibrilares de diferentes tamanhos.

Desse modo, considerando o menor valor do erro médio relativo e a mais acurada representação da elevada velocidade de sorção, sugere-se que o fenômeno que governa o transporte no sistema paina-diesel é a absorção, conforme indicado no ajuste do modelo FL-LDF. Ademais, o processo adsorptivo faria mais sentido para concentrações menores de soluto e não em um meio 100% saturado de um único fluido.

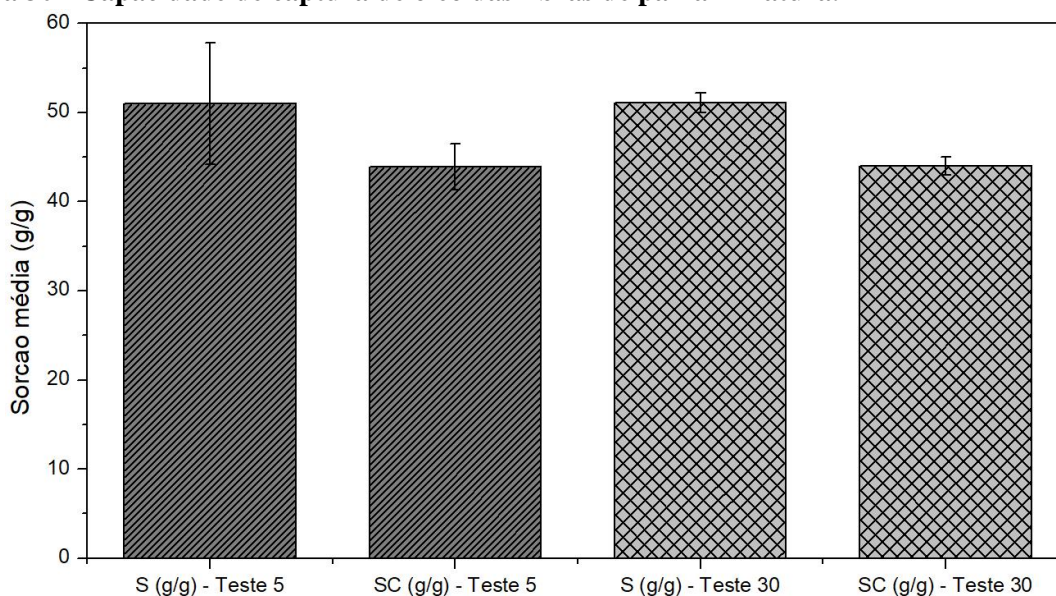
6.2.4 Estabilidade de captura

A capacidade de sorção média total das fibras encharcadas de diesel via teste convencional, e após estas terem sido submetidas à 150 rpm (para 5 e 30 minutos) foram codificadas conforme a Tabela 11, e suas respostas apresentadas na Figura 30. Os dados das análises individuais se encontra no Apêndice E.

Tabela 11 - Codificação dos ensaios de captura.

Código no gráfico	Indicação
S (g/g) - Teste 5	Capacidade de sorção convencional
SC (g/g) - Teste 5	Capacidade estável de captura pa 5 minutos de agitação
S (g/g) - Teste 30	Capacidade de sorção convencional
SC (g/g) - Teste 30	Capacidade estável de captura pa 30 minutos de agitação

Fonte: Autor (2019).

Figura 30 - Capacidade de captura de óleo das fibras de paina in natura.

Fonte: Autor (2019).

É possível notar na Figura 30 que as fibras de paina, após 5 minutos sob agitação horizontal, perdem 13,9% do óleo sorvido, saindo de 50,93 g/g para 43,88 g/g, e após 30 minutos esse valor é exatamente igual, com o material indo de 51,11 g/g e ficando com 43,98 g/g, o que comprova que as fibras possuem elevada estabilidade de retenção, e que a perda de sorvato ocorre muito rapidamente, sendo praticamente independente do tempo de agitação para o qual o sistema foi sujeitado após os 5 primeiros minutos. Foi observado então que apenas uma pequena fração do óleo diesel está fracamente interagindo – ou na forma livre – com o material sorvente.

Esperava-se que, devido à baixa viscosidade do óleo diesel, o volume retido após agitação fosse bem menor, pois haveria menor resistência ao fluxo através do *bulk* das fibras. Porém, as interações de van der Waals que geram oleofilicidade e hidrofobicidade, bem como

a morfologia tubular altamente porosa, além da aleatoriedade do arranjo das fibras de paina geram esse efeito de estabilidade de captura, com interações elétricas atuantes que resultam na formação de uma ponte de líquido entre as fibras, e o acúmulo de diesel dentro dos lúmens, que estabiliza a retenção via pressão capilar (ABDULLAH, RAHMAH, MAN, 2010).

Os resultados obtidos estão de acordo com a literatura, que obteve uma resposta de retenção dinâmica acima dos 90% de óleo diesel ainda contido no material após agitação por 30 minutos (ABDULLAH, RAHMAH, MAN, 2010).

A divergência de resposta para o trabalho dos autores mencionados pode estar no tipo de célula porta-amostra utilizada para o ensaio de estabilidade e no grau de compactação que utilizaram (0,02 a 0,08 g/cm³). Quanto mais compactado o sistema, mais espaço interfibrilar é perdido, porém é elevado o nível de interação das forças de van der Waals entre as partículas da superfície e do fluido no *bulk* das fibras, pois há a redução da distância entre as fibras e o conteúdo de sorbato, aumentando a coesão do sistema.

Desse modo, constata-se que é possível trabalhar com as fibras em operações de campo sob derramamentos, onde há ocorrência de transportes pouco cuidadosos dos sorventes para dentro e fora do ambiente marinho, e que poderiam levar à perda de grande volume de óleo caso o caráter de armazenamento estável do material fosse demasiado pequeno.

6.3 Influência das funcionalizações superficiais

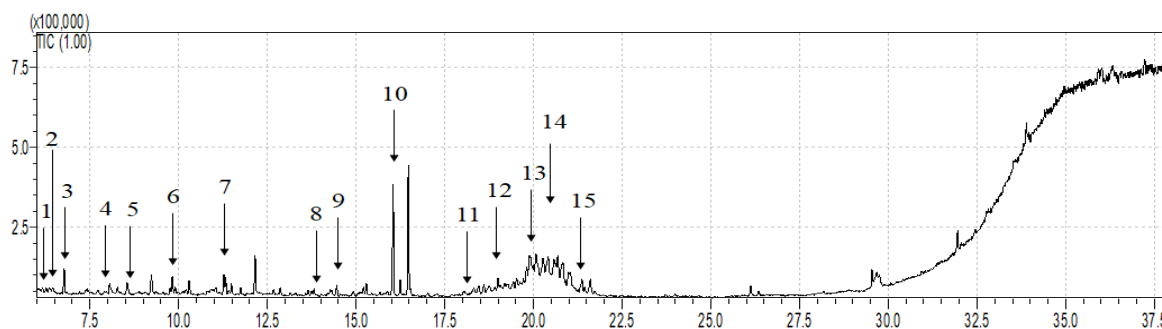
Considerando a massa inicial (antes da extração), 0,8026 g, e a massa final das fibras (após secagem), 0,7606 g, e assumindo uma média de 24 mg de umidade das análises de TGA (referentes à perda de 3% de massa aproximadamente), isso sugere que o conteúdo de ceras deste material gira em torno de 18 mg.

Essas ceras foram diluídas e direcionadas para análises de CG-EM, objetivando uma caracterização qualitativa dos principais componentes, enquanto as fibras pós-extraídas foram sujeitas às análises de FTIR e PLE para verificar as consequências do processo de extração com n-hexano, e então conduzidas para testes de sorção total e de estabilidade de captura dinâmica.

6.3.1 Caracterizações do conteúdo de ceras e fibras pós-extraídas

As análises de cromatografia gasosa com espectrometria de massas determinaram que as ceras superficiais das fibras de paina do nordeste brasileiro são compostas principalmente por hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos conforme mostrado na Figura 31 e Tabela 12.

Figura 31 – Cromatograma por detecção de massa do conteúdo de ceras das fibras de paina brasileiras.



Fonte: Autor (2019).

Tabela 12 – Compostos identificados no conteúdo de ceras da superfície da paina.

ID	Nome do composto	Índice de retenção calculado	Índice de retenção de referência	Erro Relativo	Referência
1	3-Penten-2-one, 4-methyl-	812	780	4.10%	Tai e Ho (1998)
2	3-Hexanol	816	815	0.00123	McLeod e Snyder (1988)
3	Octane	834	796,63	4.69%	Gäumann e Bonzo (1973)
4	Ethylbenzene	886	858	3.26%	Peng, Hua e Maltby (1992)
5	o-xylene	896	871	2.87%	Sun e Stremple (2003)
6	Nonane	938	-	-	-
7	Benzene, (1-methylethyl)-	982	956	2.72%	Koulman (1999)
8	Benzene, 2-ethyl-1,3-dimethyl-	1058	1062	0.38%	Ciccioli et al., (1992)
9	Benzene, 4-ethyl-1,2-dimethyl-	1077	1075	0.19%	Hoekman (1993)
10	Benzene, 1,3-bis(1-methylethyl)-	1139	1136,2	0.25%	Sun e Stremple (2003)
11	Dodecane, 4,6-dimethyl-	1206	-	-	-
12	Undecane, 3,3-dimethyl-	1219	1239	1.61%	Schomburg e Henneberg (1968)
13	3,5-Dimethyldodecane	1262	-	-	-
14	Benzene, 1,3,5-tris(1-methylethyl)-	1266	1322,8	4.29%	Helmig et al., (2003)
15	9-methylheptadecane	1746	1745,4	0.03%	Krkosova et al., (2007)

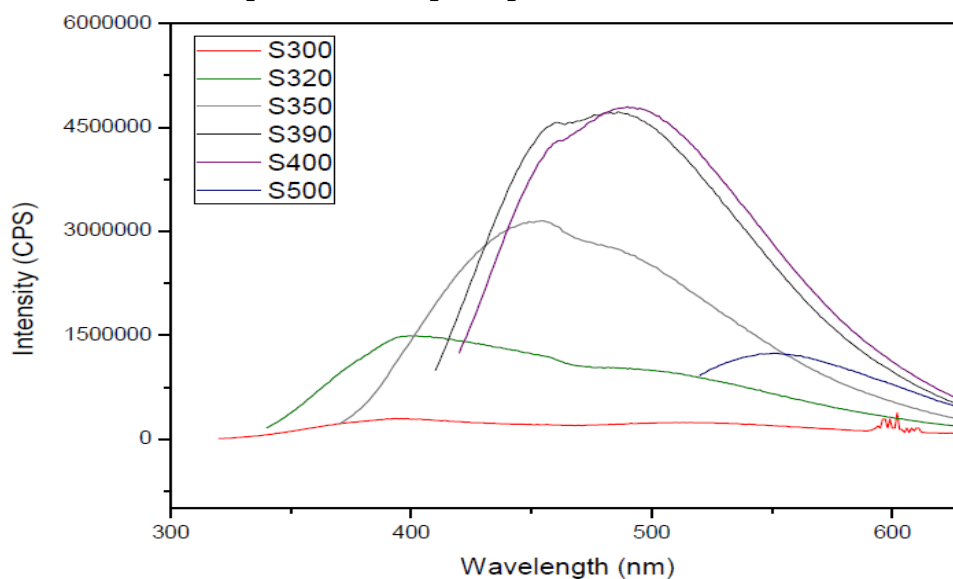
Fonte: Autor (2019).

Considerando que os grupos alcanos e aromáticos identificados contribuem para a apolaridade e consequente baixa energia superficial do material, este resultado preliminar sugere que, com a extração, houve redução da atratividade das fibras aos óleos em geral.

Além disso, essa remoção parcial de aromáticos também pode ser comprovada pela análise de PLE, Figura 32, que atestou uma redução de emissão para todos os comprimentos de onda de excitação, de 300 nm a 500 nm (S300-S500). Em outras palavras, quando o material foi excitado a 400 nm, de 10×10^6 cps para o material *in natura*, caiu para $4,79 \times 10^6$ no pós-extraído, representando uma queda de mais de 50% em relação à resposta inicial.

Entretanto, embora tenha havido a redução dos aromáticos da superfície da paina, esta remoção não foi total, visto que o material ainda reteve seu caráter fluorescente na região do visível.

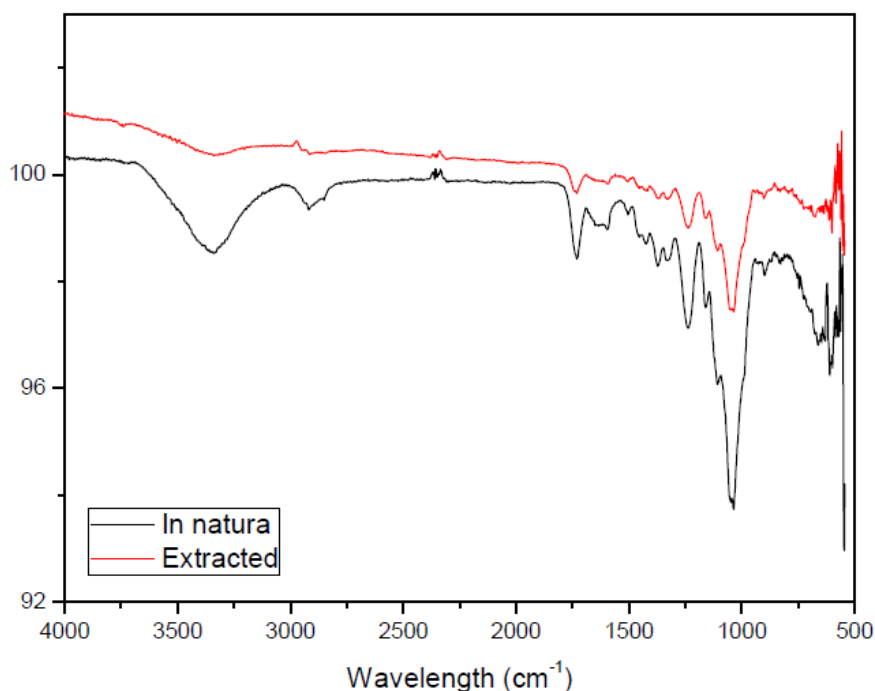
Figura 32 – Análise de PLE para fibras de paina pós-extraídas.



Fonte: Autor (2019).

Considerando agora os espectros de FTIR das fibras pós-extraídas, Figura 33, nota-se uma aparente redução na transmitância de várias bandas. Na faixa de 3410 cm^{-1} , os componentes envolvendo grupos hidroxila desaparecem, possivelmente indicando a remoção de umidade no processo de secagem (pós extração).

Figura 33 – Espectros de FTIR para fibras de paina naturais (preto) e pós-extraídas (vermelho).



Fonte: Autor (2019).

As bandas de 2914-2918 cm^{-1} e 1373 cm^{-1} correspondentes ao estiramento de grupos CH_2 e CH_3 da camada parafínica composta por alcanos saturados e outros hidrocarbonetos, praticamente desapareceram. Além disso, também se observa reduções nos grupos $\text{C} = \text{O}$ em 1736 cm^{-1} (estiramento) e 1245 cm^{-1} (dobramento), nos grupos $\text{C} - \text{O}$ entre 1425 e 1510 cm^{-1} , responsáveis por ésteres, cetonas e ácidos carboxílicos. Por fim, outra redução notada foi para as bandas de 1505 a 1602 cm^{-1} e 1050 a 1150 cm^{-1} , referentes a compostos aromáticos na amostra.

De acordo com Fan, Dai e Huang (2012), é possível dentro da análise de FTIR em fibras naturais, identificar variações de cristalinidade e resistência do material em função da razão de certos picos característicos. Os autores citam que o índice de cristalinidade empírico (IC) é calculado pela razão das absorções em 1420 e 893 cm^{-1} .

Além disso, considerando que as principais unidades de coesão da lignina sejam a Guaiacil (G) e Siringil (S), é possível indicar alterações mecânicas no material pela razão entre os picos de absorção em 1271 e 1327 cm^{-1} , responsáveis por representar a quantidade relativa entre cada componente (S/G) (FAN, DAI, HUANG, 2012).

Portanto, a Tabela 13 indica os valores para o IC empírico e a razão S/G das fibras de paina antes e após a extração com solvente.

Tabela 13 – Análise de FTIR para cristalinidade e resistência.

Teste	Natural	Extraídas
S/G	1,108	1,141
IC	0,701	0,800

Fonte: Autor (2019).

Foi observado que o IC empírico aumentou após a extração das parafinas, indicando que o material teve perda de material amorfo e elevação de sua cristalinidade. Inclusive, esse efeito é também comprovado pela redução do grau de desordem de certas microfibrilas a partir da elevação da razão S/G, tornando as fibras menos rígidas, e indicando perda de lignina, conforme atestado por Fan, Dai e Huang (2012) e também observado na Figura 33 com a redução do pico de 1508 cm^{-1} responsável pela lignina.

6.3.2 Comportamento de sorção para as fibras pós-extraídas

A sorção total para testes com quatro valores tomados, é apresentada na Tabela 14.

Tabela 14 - Capacidade total de sorção em diesel das fibras de paina pós-extraídas.

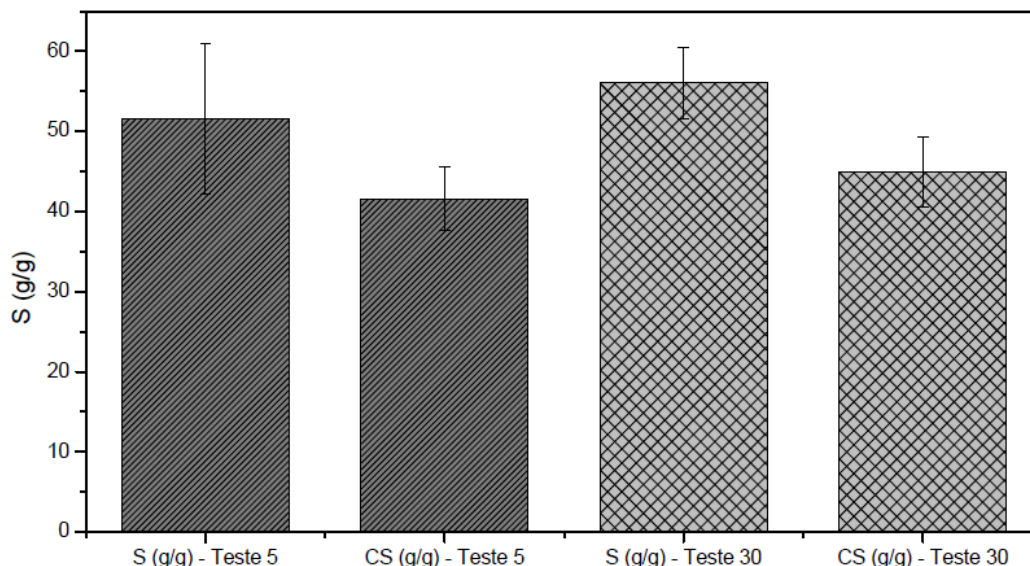
Ensaio	Sorção (g/g)	Sorção média (g/g)	Desvio padrão (g/g)
1	58,145	53,791	6,524
2	52,829		
3	44,952		
4	59,239		

Fonte: Autor (2019).

Com um valor médio de $53,79 \pm 6,52$, e considerando o desvio padrão calculado, prova-se que não houve influência da ação do solvente na sorção total de óleo diesel do material. E, após testadas pelo método convencional de sorção aqui estabelecido (30 minutos de contato e 10 minutos de gotejamento), as amostras de fibras pós-extraídas foram submetidas ao teste de estabilidade de captura dinâmica durante 5 e 30 minutos sob 150 rpm de rotação horizontal, tendo, ao fim, suas respostas comparadas com os valores de sorção de referência para o material

pós-extraído. A Figura 34 mostra o inesperado comportamento das fibras. O detalhamento dos dados da figura podem ser encontrados no Apêndice F.

Figura 34 – Estabilidade dinâmica de captura das fibras de paina pós-extraídas.



Fonte: Autor (2019).

Notando-se a Figura 34, o valor da sorção de referência inicial foi de 51,55 g/g e após 5 minutos de agitação, a amostra de paina teve um potencial médio de sorção reduzido para 41,57 g/g, que representa 19,35% do valor original. No outro teste, a sorção de referência foi de 56,03 g/g, e passados 30 minutos de agitação a resposta verificada foi de 44,89 g/g, ou seja, houve uma perda de 19,87% da massa de diesel original.

Isso pode sugerir que a depleção dinâmica, mesmo após a extração, é independente do tempo e a perda dos componentes parafínicos e aromáticos da superfície reduziram as forças de interação entre o óleo e as fibras, indicando que, embora a sorção não tenha sido afetada, é possível que a cinética sorptiva tenha sido alterada, tornando o processo difusivo mais lento.

Então, embora a superfície parafínica tenha sido reduzida ou removida, esses resultados indicam que o conteúdo de ceras não é o contribuinte majoritário da elevada capacidade de sorção das fibras de paina, estando essas observações de acordo com a resposta dos ajustes de modelos cinéticos, os quais supõem que o fenômeno dominante na sorção desse sistema é a absorção.

Em outros termos, se a adsorção fosse o efeito de maior contribuição, seria esperado que, após remoção da camada de ceras, a capacidade de sorção fosse mais afetada. Então, é assumido que o elevado volume poroso intrafibrilar e dos lúmens, além da compactação aleatória das fibras são os maiores responsáveis pela viabilidade de sorção para óleos.

6.4 Análise de viabilidade qualitativa das fibras de paina naturais

6.4.1 Estudo monofásico

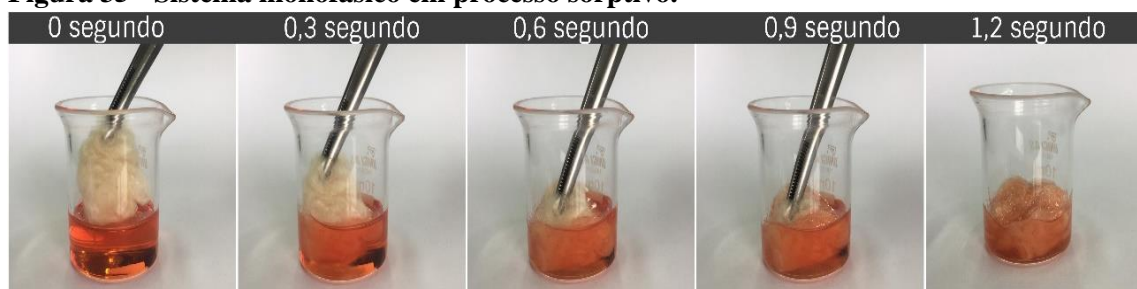
Foi elaborado um sistema contendo exatamente uma quantidade relativa à capacidade de sorção média aferida na Seção 6.2.2, de 58 g/g (em valor absoluto). Na Tabela 15 se encontram os dados referentes às aferições de massa de fibras de paina e óleo diesel antes do contato e após o contato para os testes monofásicos estáticos. A Figura 35 mostra a resposta qualitativa do fenômeno sorptivo. Outras imagens mais detalhadas são apresentadas no Apêndice G.

Tabela 15 - Dados de massa dos componentes do sistema – Estudo monofásico.

Massa de fibras (g)	Massa de diesel inicial (g)	Massa de diesel restante (g)	Sorção apresentada (g/g)
0,0535	2,953	0,484	46,136

Fonte: Autor (2019).

Figura 35 - Sistema monofásico em processo sorptivo.



Fonte: Autor (2019).

O tempo de contato total da paina com o sistema foi de apenas 3 segundos, e foi possível observar que houve uma rápida sorção dentro deste intervalo, conforme previsto pela curva cinética (Seção 6.2.3), chegando a 46,14 g/g e correspondendo a 80% do valor atestado como potencial máximo do material. Testando os modelos calibrados de adsorção e absorção conforme a Tabela 16, estes forneceram respostas onde a que melhor representou o fenômeno observado foi o modelo de absorção (FL-LDF), com um erro relativo de apenas 3,23%.

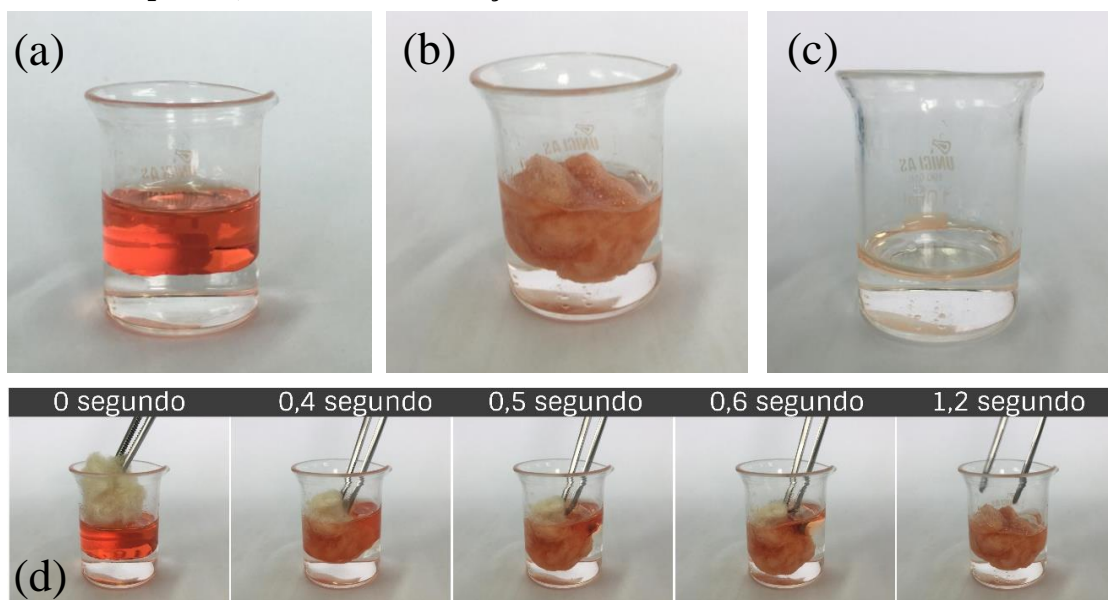
Tabela 16 – Simulação da sorção com os modelos cinéticos calibrados.

Modelo	Sorção calculada (g/g)	Erro relativo (%)
FL-LDF	44,65	3,23
PSO	55,28	19,82
PFO	24,29	47,35

Fonte: Autor (2019).

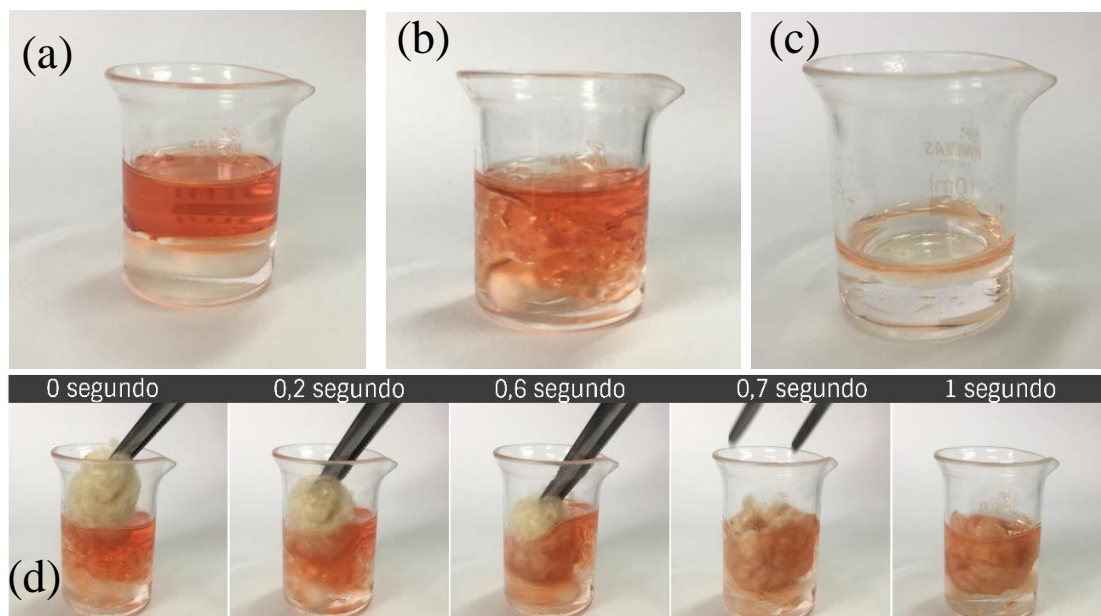
6.2.6.2 Estudo bifásico

Na análise bifásica, foram elaboradas observações estáticas, Figura 36, e dinâmicas, Figura 37, sendo estas últimas responsáveis por simular um ambiente marinho com presença de marulho (ondulações). Foi aplicada a mesma quantidade de óleo diesel nesses sistemas, para comportar a capacidade média de sorção de 58 g/g. Nesse caso, a análise se limitou a dados qualitativos, visto da possibilidade de absorção ou adsorção de água pelo sorvente.

Figura 36 - Estudo estático: (a) Sistema multifásico diesel/água; (b) Após 3 segundos de contato; (c) Sistema recuperado; (d) Processo de sorção estática.

Fonte: Autor (2019).

Figura 37 - (a) Sistema multifásico; (b) Sistema sob agitação; (c) Água tratada após sorção; (d) Processo de sorção dinâmica.



Fonte: Autor (2019).

Observou-se que no caso estático, as fibras de paina obtiveram uma capacidade de sorção bem elevada, sobrando apenas um mínimo resíduo de diesel que ficou aderido às paredes do béquer, indicando que o material atingiu em 3 segundos de contato, um elevado percentual do potencial previsto pelo material. Entretanto, notou-se que a quantidade sorvida para o caso multifásico dinâmico foi menor que o estático.

Em geral, o caso dinâmico tende naturalmente a ter um potencial sorptivo melhor que o estático, principalmente porque há a presença de arraste no sistema, o que faz com que o sorvente tenha mais contato com o sorvato. Entretanto, a turbulência gerada pelo processo pode forçar também alguma retenção de água na forma de absorção no *bulk* do material, reduzindo o volume que seria destinado ao óleo e, naqueles pontos ocupados por água, fazendo as forças de repulsão óleo-água e superfície-água atuarem em dessorções pontuais de óleo-superfície.

Comparando o caso multifásico com o caso monofásico, notou-se que houve uma ligeira tendência a maior sorção para o sistema multifásico (com água) do que quando este era saturado em 100% de óleo. O fenômeno pode ser explicado em termos da hidrofobicidade das fibras que, durante a ação de repelir a água nas superfícies próximas à interface, potencializou o dipolo responsável pela oleofilicidade.

Portanto, a partir dos testes bifásicos, é constatado que a aplicação prática de fibras de paina brasileiras em um cenário de derramamento é realmente uma opção viável, visto que o volume sorvido é próximo do máximo previsto, ocorrendo dentro de um curto espaço de tempo.

Além disso, já foi atestado (Seção 6.2.4) que mais de 85% desse óleo se mantém retido mesmo fora de condições controladas.

7 CONCLUSÕES

Este trabalho objetivou mostrar o potencial de fibras de paina (*Ceiba pentandra (L.) Gaertn*) da região do nordeste do Brasil como agente sorvente em ambientes de derramamento de óleo diesel, de modo a promover recuperação ambiental e do combustível de valor econômico. A metodologia de sorção de teste de gotejamento foi aprimorada considerando o tempo de equilíbrio de gotejamento do sistema diesel-paina, e minimizando erros de aferição de massa via aplicação direta dos ensaios em balança e com sistemas de suporte de amostra não interferentes.

As caracterizações indicaram que as fibras de paina *in natura* apresentam morfologia tubular oca, aberta ou fechada e grupos funcionais responsáveis por elevada oleofilicidade como C-H saturados, CH₂, CH₃ e C=O e compostos aromáticos, além de possuírem caráter fluorescente, propriedade que pode ser explorada para fins comerciais do material enquanto sorvente.

As fibras naturais foram avaliadas quanto à capacidade de sorção de diesel, atingindo 58,5 g/g e a curva cinética do processo indicou que o fenômeno ocorre muito rapidamente, atingindo o equilíbrio em pouco mais que 10 segundos de contato. Esse comportamento foi comprovado também a partir de testes qualitativos. Observou-se ainda que desses, 86% ainda ficam retidos no material após 30 minutos de agitação horizontal.

As ceras superficiais extraídas se mostraram formadas principalmente por alcanos e aromáticos, imprimindo grande oleofilicidade e hidrofobicidade ao material, embora tenha se provado aqui que essas propriedades estão apenas associadas à força de interação do sorvente com o sorbato e não com sua capacidade de sorção total, estas últimas sendo determinadas pelas propriedades morfológicas das fibras.

Portanto, considerando o exposto, a paina oriunda do nordeste brasileiro se mostrou ligeiramente diferente daquelas asiáticas comerciais tanto em termos de seu potencial sorptivo quanto no caráter morfológico, mas também foram atestadas como um sorvente eficiente e competitivo para com os materiais de origem sintética.

Espera-se, com esses resultados, uma motivação da agroindústria local para maior produção das sumaúmas e aproveitamento de sua produção sazonal de fibras para desenvolvimento de filmes, membranas, filtros, tecidos e barreiras oleofílicas de grande potencial absorptivo, com usos não limitados somente aos cenários de derramamento, mas a todos os setores da indústria que necessitem das propriedades que a paina naturalmente oferece.

REFERÊNCIAS

- ABDULLAH, M. A.; RAHMAH, A. U.; MAN, Z. **Physicochemical and sorption characteristics of Malaysian *Ceiba pentandra* (L.) Gaertn. as a natural oil sorbent.** Journal of Hazardous Materials, 177 (1), pp. 683-691, 2010.
- ABEJERO, A. L. DJ; ALCANTARA, A. J.; TRINIDAD, L. C.; FLAVIER, M. E. **Kapok (*Ceiba pentandra* (L.) Gaertn) fibers packed in nylon nets as sorbent for diesel oil spill and its ex-situ bioremediation.** Journal of Environmental Science and Management, 16, 1, pp. 72-83, 2013.
- 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, 10 (3), pp. 159–170, 2003.
- AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS (ANP). **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.** 2018. Disponível em: <www.anp.gov.br/images/publicacoes/anuario-estatistico/2018/anuario_2018.pdf>. Acesso em: 04 de abril de 2019.
- AGIUS, P. J.; JAGGER, H.; FUSSEL, D. R.; JOHNES, G. L. **Clean up of inland oil spills.** Paper number 16534. 9th World Petroleum Congress, Tokyo, Japão, Maio, 1975.
- AHMED, T. H. **Reservoir Engineering Handbook.** Gulf Professional Publishing, Texas, 2000.
- ALBUQUERQUE, C. G. **Avaliação da Capacidade de Retenção da Espuma de Poliuretano e da Fibra da Paina (*Ceiba pentandra* (L.) Gaertn) Aplicado na Limpeza de Derramamento de Óleo Diesel.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2017.
- ALI, N.; EL-HARBAWI, M.; JABAL, A. A.; YIN, C. **Characteristics and oil sorption effectiveness of kapok fiber, sugarcane bagasse and rice husks: oil removal suitability matrix.** Environmental Technology, 33 (4), pp. 481-486, 2011.
- ALLEN, A. A.; FERREK, R. J. **Advantages and disadvantages of burning spilled oil.** In: Proceedings of the 1993 Oil Spill Conference. American Petroleum Institute, Tampa, Florida, 1993.
- AL-MAJED, A. A.; ADEBAYO, A. R.; HOSSAIN, M. E. **A sustainable approach to controlling oil spills.** Journal of Environmental Management, 113, pp. 213-227, 2012.
- ANNUNCIADO, T.; SYDENSTRICKER, T.; AMICO, S. **Experimental investigation of various vegetable fibers as sorbent materials for oil spills.** Marine Pollution Bulletin, 50, pp. 1340-1346, 2005.
- ASADPOUR, R.; SAPARI, N. B.; ISA, M. H.; KAKOOEI, S. **Acetylation of oil palm empty fruit bunch fiber as an adsorbent for removal of crude oil.** Environmental Science and Pollution Research, 23(12), pp. 1-11, 2016.

ASTM F716-09: **Standard Test Method for Sorbent Performance of Absorbents**. Annual Book of ASTM Standards. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2009.

ASTM F726-12: **Standard Test Method for Sorbent Performance of Adsorbents**. Annual Book of ASTM Standards. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012.

AZUBUIKE, C. C.; CHIKERE, C. B.; OKPOKWASILI, G. C. **Bioremediation techniques – classification based on site of application: principles, advantages, limitations and prospects**. World Journal of Microbiology and Biotechnology, 32(11), 180, pp. 1-18, 2016.

BARA, R.P.; **Aplicação de materiais sorventes alternativos para a limpeza de águas contaminadas por óleos**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

BARTHLOTT, W. e NEINHUIS, C. **Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces**. Planta, 202, pp. 1-8, 1997.

BAYAT, A.; AGHAMIRI, S. F.; MOHEB, A.; VAKILI-NEZHAAD, G. R. **Oil spill cleanup from sea water by sorbent materials**. Chemical engineering e technology, 28(12), pp.1525-1528, 2005.

BAZARGAN, A.; TAN, J.; MCKAY, G. **Standardization of oil sorbent performance testing**. Journal of Testing and Evaluation, 43, pp. 1- 6, 2015.

BBC NEWS. **Moment a barge carrying 600 gallons of fuel sinks in Galapagos Islands**, 2019. Disponível em: <<https://www.bbc.com/news/av/world-latin-america-50890286/moment-a-berge-carrying-600-gallons-of-fuel-sinks-in-galapagos-islands>>. Acesso em: 18 de abril de 2020.

BENNETT, B. R. **Microbial Degradation of Diesel Fuel**. Transactions of the Kansas Academy of Sciences, 85(2), pp. 72-77, 1982.

BHARDWAJ, N.; BHASKARWAR, A. N. **A review on sorbent devices for oil-spill control**. Environmental Pollution, 243, B, pp. 1758-1771, 2018.

BOTELHO, A. L. S.; MULINARI, D. R. **Preparation and Characterization of flakes for sorption oil**. Cadernos Unifoa, 1, pp. 53-59, 2012.

BRAKSTAD, O. G.; FAROOQ, U.; RIBICIC, D.; NETZER, R. **Dispersibility and biotransformation of oils with different properties in seawater**. Chemosphere, 191, pp. 44-53, 2018.

BRÍGIDA, A. I. S.; CALADO, V. M. A.; GONÇALVES, L. R. B.; COELHO, M. A. Z. **Effect of chemical treatments on properties of green coconut fiber**. Carbohydrate Polymers, 79, pp. 832-838, 2010.

BROJE, V.; KELLER, A. A. **Effect of operational parameters on the recovery rate of an oleophilic drum skimmer**. Journal of Hazardous Materials, 148, pp. 136-143, 2007.

BROWN, H. M.; GOODMAN, R. H.; AN, C. F.; BITTNER, J. **Boom failure mechanisms: comparison of channel experiments with computer modeling results**. In: Proceedings of 20th Arctic and Marine Oil Spill Program Seminar. Vancouver, Canada, 1997.

CARVALHO, K. C. C.; MULINARI, D. R.; VOORWALD, H. J. C.; CIOFFI, M. O. H. **Chemical Modification Effect on the Mechanical Properties of Hips/Coconut Fiber Composites**. *Bioresources*, 5(2), pp. 1143-1155, 2010.

CARVALHO, P. C. A. P. **Tratamento combinado: filtração, adsorção e foto-fenton da água produzida de petróleo**. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016.

CASTRO, A.; IGLESIAS, G.; CARBALLO, R.; FRAGUELA, J. A. **Floating boom performance under waves and currents**. *Journal of Hazardous Materials*, 174, pp. 226-235, 2010.

CASTRO, M. D. L. e PRIEGO-CAPOTE, F. **Past and present panacea**. *Journal of Chromatography A*, 1217, pp. 2383-2389, 2010.

CHEVRON CORPORATION. **Diesel Fuel Technical Review**. Califórnia, 2007.

CLEANER SEAS. **Marine Issues**. Disponível em: <www.cleanerseas.com>. Acesso em 03 de abril de 2019.

COELHO, M. P. G. **Avaliação do potencial das fibras de Ceiba Pentandra (Kapok) e Calotropis Procera como adsorventes de petróleo**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2015.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Fundamentos de Cromatografia**. Ed. Unicamp, 1ª Ed., São Paulo, Campinas, 2006.

COX, D. M. **High Surface Area Materials**. In: *Nanostructure Science and Technology*. Springer, Dordrecht, 1999.

CHUNG, B. Y.; CHO, J. Y.; LEE, M. H.; WI, S. G.; KIM, J. H.; KIM, J. S.; KANG, P. H.; NHO, Y. C. **Adsorption of Heavy Metal Ions onto Chemically Oxidized Ceiba pentandra (L.) Gaertn. (Kapok) Fibers**. *Journal of Applied Biological Chemistry*, 51(1), pp. 28-35, 2008.

CHUNG, B. Y.; HYEONG, M. H. AN, B. C.; LEE, E. M.; LEE, S. S.; KIM, J. H.; KIM, J. S.; KIM, T. H.; CHO, J. Y. **Flame-resistant kapok fiber manufactured using gamma ray**. *Radiation Physics and Chemistry*, 78(7-8), pp. 513-515, 2009.

CICCIOLI, P.; CECINATO, A.; BRANCALEONI, E.; FRATTONI, M.; LIBERTI, A. **Use of carbon adsorption traps combined with high resolution gas chromatography - mass spectrometry for the analysis of polar and non-polar C4-C14 hydrocarbons involved in photochemical smog formation**. *Journal of High Resolution Chromatography*, 15 (2), pp. 75-84, 1992.

DA RÓZ, A. L.; LEITE, F. L.; FERREIRA, M.; DE OLIVEIRA JR., O. N. **Técnicas de Nanocaracterização: Princípios e Aplicações**. Volume 3, Ed. Campus, Elsevier, 1ª Ed., 2015.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura – Aplicações e preparação de amostras. Materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. Editora EDIPUCRS, 1ª Edition, Porto Alegre, 2007.

DICK, C. W.; BERMINGHAM, E.; LEMES, M. R.; GRIBEL, R. **Extreme long-distance dispersal of the lowland tropical rainforest tree *Ceiba pentandra* L. (Malvaceae) in Africa and the Neotropics.** *Molecular Ecology*, 16 (14), pp. 3039-3049, 2007.

DING, Y.; CAI, Z.; WANG, L.; SHEN, Y.; GAO, Q. **The Adsorption Character of Kapok Fiber and Reactive Dyeing Technology on Modified Kapok Fiber.** *Journal of Engineering Fibers and Fabrics*, 9(3), pp. 57-64, 2014.

DONG, T.; WANG, F.; XU, G. **Theoretical and experimental study on the oil sorption behavior of kapok assemblies.** *Industrial Crops and Products*, 61, pp. 325-330, 2014.

DONG, T.; WANG, F.; XU, G. **Sorption kinetics and mechanism of various oils into kapok assembly.** *Marine Pollution Bulletin*, 91, pp. 230-237, 2015.

DOSHI, B.; SILLANPÄÄ, M.; KALLIOLA, S. **A review of bio-based materials for oil spill treatment.** *Water Research*, 135, pp. 262-277, 2018.

DRAMAN, S. F. S.; DAIK, R.; LATIF, F. A.; EL-SHEIKH, S. **Characterization and Thermal Decomposition Kinetics of Kapok (*Ceiba pentandra* L.) – Based Cellulose.** *Bioresources*, 9(1), pp. 8-23, 2014.

DRAMAN, S. F. S.; DAIK, R.; MOHD, N. **Eco-friendly extraction and characterization of cellulose from lignocellulosic fiber.** *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*, 11(16), pp. 1-5, 2016.

DUONG, HIEN T.T; BURFORD, R.P. **Effect of Foam Density, Oil Viscosity, and Temperature on Oil Sorption Behavior of Polyurethane.** *Journal of Applied Polymer Science*, 99, pp. 360-367, 2006.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Sumaúma (*Ceiba pentandra* (L.) Gaerth).** 2002.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Sumaúma (*Ceiba pentandra* (L.) Gaerth).** 2005.

ENCYCLOPAEDIA BRITANNICA. **Oil Spill.** Disponível em: <www.britannica.com>. Acesso em 03 de abril de 2019.

FAN, M.; DAI, D.; HUANG, B. **Fourier Transform Infrared Spectroscopy for Natural Fibers.** *Fourier Transform – Materials Analysis*, Dr Salih Salih, InTech, 2012.

FANG, J. e WONG, K-F. **Instability of oil slicks contained by a single boom.** In: *Proceedings of the 23rd Arctic and Marine Oil Spill Program Technical Seminar*, Environment Canada, Ottawa, 2000.

FAROOQ, U.; TABAN, I. C.; DALING, P. S. **Study of the oil interaction towards oil spill recovery skimmer material: Effect of the oil weathering and emulsification properties.** *Marine Pollution Bulletin*, 135, pp. 119-128, 2018.

FINGAS, M. **The Basics of Oil Spill Cleanup.** Ed. CRC Press, 3rd Ed, 2012.

FENG, J.; NGUYEN, S. T.; FAN, Z.; DUONG, H. M. **Advanced fabrication and oil absorption properties of super-hydrophobic recycled cellulose aerogels**. *Chemical Engineering Journal*, 270, pp. 168-175, 2015.

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

GALBLAUB, O. A.; SHAYKHIEV, I. G.; STEPANOVA, S. V.; TIMIRBAEVA, G. R. **Oil spill cleanup of water surface by plant-based sorbents: Russian practices**. *Process Safety and Environmental Protection*, 101, pp. 88-92, 2016.

GAPINGSI, G. E.; KORBAS, R.; SANTOS, M. **Modelling and Control of a Flexible Floating Boom: First Approach**. *IFAC PapersOnLine*, 50(1), pp. 13108-13113, 2017.

GÄUMANN, T.; BONZO, R. **The gas-chromatographic retention indices of deuterated compounds**. *Helvetica Chimica Acta*, 56 (3) pp. 1165 -1176, 1973.

GE, J.; YE, Y.; YAO, H.; ZHU, X.; WANG, X.; WU, L.; WANG, J.; DING, H.; YONG, N.; HE, L.; YU, S. **Pumping through porous hydrophobic/oleophilic materials: an alternative technology for oil spill remediation**. *Angewandte Chemie International Edition*, 53, pp. 3612-3616, 2014.

GELDEREN, L. V.; FRITT-RASMUSSEN, J.; JOMAAS, G. **Effectiveness of a chemical herder in association with in-situ burning of oil spills in ice-infested water**. *Marine Pollution Bulletin*, 115, pp. 345-351, 2017.

GIOLITO, I. e IONASHIRO, M. **Fundamentos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/Calorimetria Exploratória Diferencial**. Ed. Giz Editorial, 1ª Edição, São Paulo, 2004.

GROB, R. L. e BARRY, E. F. **Modern Practice of Gas Chromatography**. Ed. Wiley-Interscience, 4th Ed., New Jersey, 2004.

HELMIG, D.; BOCQUET, F.; POLLMANN, J.; REVERMANN, T. **Analytical techniques for sesquiterpene emission rate studies in vegetation enclosure experiments**. *Atmospheric Environment*, 38 (4), pp. 557-572, 2004.

HO, Y. S. e MCKAY, G. **Pseud-second order model for sorption process**. *Process Biochemistry*, 34, pp. 451-465, 1999.

HOEKMAN, S.K., **Improved gas chromatography procedure for speciated hydrocarbon measurements of vehicle emissions**. *Journal of Chromatography*, 639 (2), pp. 239-253, 1993.

HOOLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. Ed. Bookman, 6ª Edição, São Paulo, 2009.

HORI, K.; FLAVIER, M. E.; KUGA, S.; LAM, T. B. T.; IYAMA, K. **Excellent oil absorbent kapok [*Ceiba pentandra* (L.) Gaertn.] fiber: fiber structure, chemical characteristics, and application**. *Journal of Wood Science*, 46, pp. 401-404, 2000.

HUSSEIN, M.; AMER, A. A.; SAWSAN, I. I. **Oil spill sorption using carbonized pith bagasse: 1. Preparation and characterization of carbonized pith bagasse.** Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 82(2), pp. 205-211, 2008.

IEA. INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Key World Energy Statistics.** 2018.

IFELEBUEGU, A. O. e MOMOH, Z. **An Evaluation of the Adsorptive Properties of Coconut Husk for Oil Spill Cleanup.** Adsorption, 6(7), pp. 1-8, 2015.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY (IUPAC). **Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity.** Pure and Applied Chemistry, 57, pp. 603-619, 1985.

IOGP. INTERNATIONAL ASSOCIATION OF OIL AND GAS PRODUCERS. **Dispersants: surface application.** Reino Unido, 2015.

ITOPF. INTERNATIONAL TANJER OWNERS POLLUTION FEDERATION LIMITED. **Use of Booms in Oil Pollution Response,** Reino Unido, 2011.

ITOPF. INTERNATIONAL TANJER OWNERS POLLUTION FEDERATION LIMITED. **Use of Sorbent for Oil Spill Control,** Reino Unido, 2014.

ITOPF. INTERNATIONAL TANKER OWNERS POLLUTION FEDERATION LIMITED. **Oil Tanker Spill Statistics 2017.** Reino Unido, 2018.

JHA, M. N.; LEVY, J.; GAO, Y. **Advances in Remote Sensing for Oil Spill Disaster Management: State-of-the-Art Sensors Technology for Oil Spill Surveillance.** Sensors, 8, pp. 236-255, 2008.

JIN, J.; WANG, H.; JING, Y.; LIU, M.; WANG, D.; LI, Y.; BAO, M. **An efficient and environmental-friendly dispersant based on the synergy of amphiphilic surfactants for oil spill remediation.** Chemosphere, 215, pp. 241-247, 2019.

JONES, D.; ORMONDROYD, G. O.; CURLING, S. F.; POPESCU, C. M.; POPESCU, M. C. **Book Chapter: Chemical Compositions of Natural Fibres. Advanced High Strength Natural Fibre Composites in Construction.** Ed. Woodhead Publishing, Elsevier, 2017.

KAMADA, Y.; WANG, N.; KOTANIGAWA, T.; KAWABATA, J.; ARAKI, M.; MUKAIDA, K. **Wet friction materials for continuous slip torque converter clutch – Fuel economy improvement of passenger cars equipped with automatic transmission.** Tribology Series, 34, pp. 527-533, 1998.

KARTINA, S. A. K. e SUHAILA, N. M. H. **Oil sorption capacity of kapok fiber.** In: IEEE Colloquium on Humanities, Science and Engineering Research, Sabalu, Malaysia, December 2012.

KAZAKEVICH, Y. **Analytical Chemistry.** Chemistry Department, Seton Hall University, 2010. Disponível em: <<http://hplc.chem.shu.edu/>>. Acesso em: 10/10/2019.

KHAN, E.; VIROJNAGUD, W.; RATPUKDI, T. **Use of biomass sorbents for oil removal from gas station runoff.** Chemosphere, 57(7), pp.681-689, 2004.

KHOSRAVI, M. e AZIZIAN, S. **A new kinetic model for absorption of oil spill by porous materials**. *Microporous and Mesoporous Materials*, 230, pp. 25-29, 2016.

KONG, D.; HE, X.; KHAN, F.; CHEN, G.; PING, P.; YANG, H.; PENG, R. **Small scale experiment study on burning characteristics for in-situ burning of crude oil on open water**. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 60, pp. 46-52, 2019.

KOULMAN, A. **Podophyllotoxin: a study of biosynthesis, evolution, function, and use of podophyllotoxin and related lignans**. Thesis (doctoral). University Library Groningen. Netherlands, 1999.

KRKOSOVA, Z.; KUBINEC, R.; ADDOVA, G.; JURDAKOVA, H.; BLASKO, J.; OSTROVSKY, I.; SOJAK, L. **Gas chromatographic - mass spectrometric characterization of monomethylalkanes from fuel diesel**. *Petroleum Coal*, 49 (3), pp. 51-62, 2007.

KUMPANENKO, I. V.; ROSCHIN, A. V.; IVANOVA, N. A.; PANIN, E. O.; SAKHAROVA, N. A. **Application of sorbents to the collection of crude oil and refined products spills**. *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 9(2), pp. 295-299, 2015.

LAGERGREN, S. **On the theory of so-called adsorption dissolved substances**. *Handlingar Band.*, 24, pp. 1-39, 1898.

LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à Espectroscopia**. Ed. Cengage Learning, 4ª Edição, São Paulo, 2013.

LEE, B. G.; HAN, J. S.; ROWELL, R. M. **Kenaf, Properties, Processing and Products**. In: Seller, T.; Reichart, N. A. (Eds.). Mississippi State University, pp. 423-433, 1999.

LEE, Y. H.; LEE, J. H.; SON, S. J.; LEE, D. J.; JUNG, Y. J. KIM, H. D. **Structure and oil sorption capacity of kapok fiber**. *Textile Coloration and Finishing*, 23(3), pp. 210-218, 2011.

LEWIS, A.; TRUDEL, B. K.; BELORE, R. C.; MULLIN, J. V. **Large scale dispersant leaching and effectiveness experiments with oils on calm water**. *Marine Pollution Bulletin*, 60(2), pp. 244-254, 2010.

LI, H.; LIU, L.; YANG, F. **Oleophilic polyurethane foams for oil spill cleanup**. *Procedia Environmental Sciences*, 18, pp. 528-533, 2013.

LIKON, M.; REMSKAR, M.; DUCMAN, V.; SVEGL, F. **Populus seed fibers as a natural source for production of oil super adsorbents**. *Journal of Environmental Management*, 114, pp. 158-167, 2013.

LIM, T.; HUANG, X. **Evaluation of hydrophobicity/oleophilicity of kapok and its performance in oily water filtration: Comparison of raw and solvent-treated fibers**. *Industrial Crops and Products*, 26, pp. 125-134, 2007.

LIU, Z.; CALLIES, U. **Implications of using chemical dispersants to combat oil spill in the German Bight – Depiction by means of a Bayesian network**. *Environmental Pollution*, 248, pp. 609-620, 2019.

LOH, A.; YIM, U. H.; HA, S. Y.; AN, J. G.; SHANKAR, R. **Fate of residual oils during remediation activities after the Wu Yi San oil spill.** Marine Pollution Bulletin, 138, pp. 328-332, 2019.

LV, N.; WANG, X.; PENG, S.; ZHANG, H.; LUO, L. **Study of the Kinetics and Equilibrium of the Adsorption of Oils onto Hydrophobic Jute Fiber Modified via the Sol-Gel Method.** International Journal of Environmental Research and Public Health, 15, pp. 969-982, 2018.

MANNHEIMER, W. A. **Microscopia dos Materiais.** Ed. E-Papers Serviços Editoriais, Rio de Janeiro, 2002.

MARINE INSIGHT. **The Maritime Industry Guide.** Disponível em: <www.marineinsight.com>. Acesso em 03 de abril de 2019.

MARINHA DO BRASIL. Manchas de Óleo: Sobre. **República Federativa do Brasil**, 2020. Disponível em: <www.marinha.mil.br/manchasdeoleo/sobre>. Acesso em 20 de janeiro de 2020.

MARQUEZ-LINARES, F. e ROQUE-MALHERBE, R. M. A. **Synthesis and Characterization of Large Specific Surface Area Nanostructured Amorphous Silica Materials.** Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 6, pp. 1-5, 2006.

MCCONVILLE, M. M.; ROBERTS, J. P.; BOULAIS, M.; WOODALL, B.; BUTLER, J. D.; REDMAN, A. D.; PARKERTON, T. F.; ARNOLD, W. R.; GUYOMARCH, J.; LEFLOCH, S.; BYTINGSVIK, J.; CAMUS, L.; VOLETY, A.; BRANDER, S. M. **The sensitivity of a deep-sea fish species (*Anoplopoma fimbria*) to oil-associated aromatic compounds, dispersant, and Alaskan North Slope crude oil.** Environmental Toxicology and Chemistry, 37(8), pp. 2210-2221, 2018.

MACLEOD, A.J.; SNYDER, C.H. **Volatile components of mango preserved by deep freezing.** Journal of Agricultural and Food Chemistry, 36 (1), pp. 137-139, 1988.

MEILI, L.; LINS, P. V.; ZANTA, C. L. P. S.; SOLETTI, J. I.; RIBEIRO, L. M. O.; DORNELAS, C. B.; SILVA, T. L.; VIEIRA, M. G. A. **MgAl-LDH/Biochar composites for methylene blue removal by adsorption.** Applied Clay Science, 168, pp. 11-20, 2019.

MOTTA, F. L.; STOYANOV, S. R.; SOARES, J. B. P. **Application of solidifiers for oil spill containment: A review.** Chemosphere, 194, pp. 837-846, 2018.

MÜHLEN, C. V. **Índices de Retenção em Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente.** Scientia Chromatographica, 1 (3), pp. 21-29, 2009.

MULLIN, J. V. e CHAMP, M. A. **Introduction/Overview to in situ burning of oil spills.** Spill Science and Technology Bulletin, 8, pp. 323-330, 2003.

MUNROE, D. **Diesel Fuel Properties.** In: Mining Diesel Emissions Council Conference. October 4-6, Toronto, ON, Canada, 2016.

MUTTIN, F. **Structural Analysis of Oil Spill Containment Booms in Coastal and Estuary Waters.** Applied Ocean Research, 30(2), pp. 107-112, 2008.

MWAIKAMBO, L. Y. e ANSELL, M. P. **Chemical modification of hemp, sisal, jute and kapok fibers by alkalization.** Journal of Applied Polymer Science, 84, pp. 2222-2234, 2002.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais.** Ed. Imprensa Universitária, 1ª Ed., Fortaleza, 2014.

NATIONAL GEOGRAPHIC. Apr 20, 2010 CE: **Deepwater Horizon Explodes. Resource Library.** Disponível em: < www.nationalgeographic.org/thisday/apr20/deepwater-horizon-explodes> Acesso em: 27 de maio de 2019.

NIKKAHAH, A. A.; ZILOUEI, H.; ASADINEZHAD, A.; KESHAVARZ, A. **Removal of oil from water using polyurethane foam modified with nanoclay.** Chemical Engineering Journal, 262, pp. 278-285, 2015.

NIKO, Y.; HIROSHIGE, Y.; KAWAUCHI, S.; KONISHI, G. **Additional Insights into Luminescence Process of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons with Carbonyl Groups: Photophysical Properties of Secondary N-Alkyl and Tertiary N, N-Dialkyl Carboxamides of Naphthalene, Anthracene, and Pyrene.** The Journal of Organic Chemistry, 77, pp. 3986-3996, 2012.

NWADIOGBU, J. O.; AJIWE, V. I. E.; OKOYE, P. A. C. **Removal of crude oil from aqueous medium by sorption on hydrophobic corncobs: Equilibrium and kinetic studies.** Journal of Taibah University for Science, 10, pp. 56-63, 2016.

NYANKSON, E.; DEMIR, M.; GONEN, M.; GUPTA, R. B. **Interfacially active hydroxylated soybean lecithin dispersant for crude oil spill remediation.** ACS Sustainable Chemistry e Engineering, 4(4), pp. 2056-2067, 2016.

NWINYI, O. C.; KANU, I. A.; TUNDE, A.; AJANAKU, K. O. **Characterization of Diesel Degrading Bacterial Species From Contaminated Tropical Ecosystem.** Brazilian Archives of Biology and Technology, 57(5), pp. 789-796, 2014.

OJEDA, J. J.; DITTRICH, M. **Fourier Transform Infrared Spectroscopy for Molecular Analysis of Microbial Cells.** Methods in molecular biology, 881, pp. 187-211, 2012.

ØKSENVAG, J. H. C.; FOSSEN, M.; FAROOQ, U. **Study on how oil type and weathering of crude oils affect the interaction with sea ice and polyethylene skimmer material.** Marine Pollution Bulletin, 145, pp. 306-315, 2019.

OWOSENI, O.; ZHANG, Y.; OMAROVA, M.; LI, X.; LAL, J.; MCPHERSON, G. L.; RAGHAVAN, S. R.; BOSE, A.; JOHN, V. T. **Microstructural characteristics of surfactant assembly into a gel-like mesophase for application as an oil spill dispersant.** Journal of Colloid and Interface Science, 524, pp. 279-288, 2018.

PAULAUSKIENĖ, T. e JUCIKĖ, I. **Aquatic oil spill cleanup using natural sorbents** Environmental Science and Pollution Research, 22(19), pp. 14874-14881, 2015.

PENG, C.T.; HUA, R.L.; MALTBY, D. **Prediction of retention indexes. IV. Chain branching in alkylbenzene isomers with C10-13 alkyl chains identified in a scintillator solvent.** Journal of Chromatography, 589 (1-2), pp. 231-239, 1992.

PHILLIPS, D. H.; SCHUG, J. C. **Luminescence from aromatic polymers, monomers, and dimers under high-energy electron excitation.** The Journal of Chemical Physics, 50, pp. 3297-3307, 1969.

PINTO, J.; ATHANASSIOU, A.; FRAGOULI, D. **Effect of the porous structure of polymer foams on the remediation of oil spills.** Journal of Physics D: Applied Physics, 49(14), pp. 1-8, 2016.

PUBLIC NEWS SERVICE. **Impacts continue, four years into BP Oil Spill Disaster**, 2014. Disponível em: < www.publicnewsservice.org/2014-04-09/endangered-species-and-wildlife/impacts-continue-four-years-into-bp-oil-spill-disaster/a38617-1> Acesso em: 28 de abril de 2019.

QUINTELA, D. U. **Derramamento de petróleo em ambiente aquático: Uso de adsorventes naturais como agente de remediação.** Monografia de Graduação. Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2017.

QUEK, C. S.; NGADI, N.; ZAINI, M. A. A. **Kinetics and Thermodynamics of Dispersed Oil Sorption by Kapok Fiber.** Ecological Chemistry and Engineering S., 26, pp. 759-772, 2019.

RIBEIRO, L. M. O. **Imobilização da enzima invertase em material mesoporoso SBA-15 com superfícies funcionalizadas por diferentes compostos orgânicos.** Tese de Doutorado. Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2016.

RIJAVEC, T. Kapok in technical textiles. *Tekstile*, 51, pp. 319-331, 2008.

ROCHA, O. R. S.; NASCIMENTO, G. E.; CAMPOS, N. F.; DA SILVA, V. L.; DUARTE, M. M. M. B. **Avaliação do processo adsortivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R.** Química Nova, 35(7), pp. 1369-1374, 2012.

ROSA, A. J.; CARVALHO, R. S.; XAVIER, J. A. D. **Engenharia de Reservatórios de Petróleo.** Ed. Interciência, Rio de Janeiro, 2011.

ROTAR OLGA, V.; ISKRIZHITSKAYA, D. V.; ISKRIZHITSKY, A. A.; ORESHINA, A. A. **Cleanup of water surface from oil spills using natural sorbent materials.** Procedia Chemistry, 10, pp. 145-150, 2014.

ROUQUEROL, J.; AVNIR, D.; FAIRBRIDGE, C. W.; EVERETT, D. H.; HAYNES, J. M.; PERNICONE, N.; RAMSEY, J. D. F.; SING, K. S. W. UNGER, K. K. **Recommendations for the characterization of porous solids.** Pure and Applied Chemistry, 66(8), pp. 1739-1758, 1994.

ROUQUEIROL, F.; ROUQUEIROL, J.; SING, K.; LLEWELLYN, P.; MAURIN, G. **Adsorption by Powders and Porous Solids. Principles, Methodology and Applications.** Ed. Academic Press, Elsevier, 2nd Edition, 2014.

SALEEM, J.; NING, C.; BARFORD, J.; MCKAY, G. **Combating oil spill problem using plastic waste.** Waste management, 44, pp. 34-38, 2015.

SCHOMBURG, G.; HENNEBERG, D. **Analyse von i-Paraffingemischen aus „methylene insertion“-bzw. „methylene-d2 insertion“-Reaktionen mit einer Kombination Capillar-Gas-Chromatographie/Massenspektrometrie.** Analytische Chemie, 236 (1), pp. 279-294, 1968.

SCHUSTER, R. e SCHULENBERG-SHELL, H. **A new approach to lower limits of detection and easy spectral analysis.** Agilent Technologies, Germany, 2000.

SCOTT, R. P. W. **Chrom-Ed Book Series: Gas Chromatography**, Book 4, Gas Chromatography Detectors. Library 4Science, 2003.

SELLEY, R. C. e SONNENBERG, S. A. **Geologia do Petróleo.** Ed. Elsevier, 3ª Ed., Rio de Janeiro, 2016.

SHAH, M. U. H.; MONIRUZZAMAN, M.; SIVAPRAGASAM, M.; TALUKDER, M. M. R.; YUSUP, S. B.; GOTO, M. **A binary mixture of a biosurfactant and a ionic liquid surfactant as a green dispersant for oil spill remediation.** Journal of Molecular Liquids, 280, pp. 111-119, 2019.

SHAW, D. J. **Introdução à química dos colóides e de superficies.** Ed. Da Universidade de São Paulo, 1975.

SHI, Y.; LI, S.; ZHANG, H.; PENG, S.; CHEN, H. **Experimental studies on performance of flexible floating oil booms in coupled wave-current flow.** Applied Ocean Research, 69, pp. 38-52, 2017.

SHIRTCLIFF, N. J.; MCHALE, G.; ATHERTON, S.; NEWTON, M. I. **An introduction to superhydrophobicity.** Advances in Colloid and Interface Science, 161, pp. 124-138, 2010.

SIVAGAMI, K.; ANAND, D.; DIVYAPRIYA, G.; NAMBI, I. **Treatment of petroleum oil spill sludge using the combined ultrasound and Fenton oxidation process.** Ultrasonics Sonochemistry, 51, pp. 340-349, 2019.

SMITH, J. W. **The Control of Oil Pollution.** Ed. Graham e Trotman Ltd., Londres, pp. 157-171, 1983.

SOLOMONS, T. W. G. e FRYHLE, C. B. **Química Orgânica.** Ed. Grupo Gen, 10ª Ed., Vol 1. Rio de Janeiro, 2015.

SPEIGHT, J. **Handbook of Petroleum Products Analysis.** Ed. Wiley-Interscience, 1ª Ed., New Jersey, 2002.

SPILLPRO. **The Applications and Benefits of Weir Skimmers.** Bulback Enviro Group. 2017. Disponível em: <spillpro.com.au/information-and-news/the-applications-and-benefits-of-weir-skimmers> Acesso em: 27 de maio de 2019.

SRINIVASAN, A.; VIRARAGHAVAN, T. **Oil removal from water using biomaterials.** Bioresource Technology, 101 (17), pp. 6594-6600, 2010.

SUN, G.; STREMPLE, P. **Retention index characterization of flavor, fragrance, and many other compounds on DB-1 and DB-XLB**, 2003. Disponível em: <<http://www.chem.agilent.com/cag/cabu/pdf/b-0279.pdf>>. Acesso em: 01/11/2019.

SWARTZ, M. **HPLC Detectors: A brief review**. Journal of Liquid Chromatography e Related Technologies, 33, pp. 1130-1150, 2010.

SZEWCZYK, S. B. O. **Processos envolvidos em um derramamento de óleo no mar**. In: Seminário e Workshop em Engenharia Oceânica (SEMENGO), Rio Grande, 2006.

TAI, C.-Y.; HO, C.-T. **Influence of glutathione oxidation and pH on thermal formation of Maillard-type volatile compounds**. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 46 (6), pp. 2260-2265, 1998.

TANG, A. M.; HU, T. T.; SU, X. **The influence of pretreatment on kapok fiber/CdS nanocomposites morphology structure by AFM**. Journal of Functional Materials, 43(24), pp. 3437-3441, 2012.

TANOBE, V. O. A. **Desenvolvimento de sorventes à base de espumas de poliuretanos flexíveis para o setor de petróleo**. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. **Principais Métodos de Caracterização da Porosidade de Resinas à Base de Divinilbenzeno**. Química Nova, 24(6), pp. 808-818, 2001.

TERRON, L. R. **Propriedades dos Fluidos Derivados do Petróleo**. Editora LTC, 1ª Ed., São Paulo, 2017.

THE GUARDIAN, **Chile oil spill: 40,000 litres of diesel spilled into sea off Patagonia**, 2019. Disponível em: <<https://www.theguardian.com/environment/2019/jul/29/chile-oil-spill-40000-litres-of-diesel-spilled-into-sea-off-patagonia>>. Acesso em: 18 de abril de 2020.

THILAGAVATHI, G.; KARAN, C. P.; DAS, D. **Oil sorption and retention capacities of thermally-bonded hybrid nonwovens prepared from cotton, kapok, milkweed and polypropylene fibers**. Journal of Environmental Management, 219, pp. 340-349, 2018.

TIGNO, S. D.; HERRERA, M. U.; BALELA, M. D. L. **Hydrophobicity of functionalized TiO₂-based kapok nanocomposite**. Surface and Coatings Technology, 350, pp. 857-862, 2018.

TODESCATO, D.; HACKBARTH, F. V.; CARVALHO, P. J.; SOUZA, A. A. U.; SOUZA, S. M. A. G. U.; BOAVENTURA, R. A. R.; GRANATO, M. A.; VILAR, V. J. P. **Use of cork granules as an effective sustainable material to clean-up spills of crude oil and derivatives**. Environmental Science and Pollution Research, 27 (1), pp. 366-378, 2019.

TRIDGE. Global Trade Platform. **Top Producing Countries of Kapok Fruit**. Disponível em: <www.tridge.com/intelligences/kapok-fruit/production>. Acesso em: 08 de abril de 2019.

UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA. **High-Performance Liquid Chromatography (HPLC) Detectors**. Instituto de Química. Disponível em: <<http://quimica.udea.edu.co/~carlopez/cromatohplc/detectors.html>>. Acesso em: 10/10/2019.

VIOLEAU, D.; BUVAT, C.; ABED-MERAIM, K.; NANTEUIL, E. **Numerical Modelling of boom and oil spill with SPH**. Coastal Engineering, 54, pp. 895-913, 2007.

VOGEL, A. **Química Orgânica**. Ed. Livros Técnicos S. A, 3ª Edição, Rio de Janeiro, 1984.

WAHI, R.; CHUAH, L. A.; CHOONG, T. S. Y.; NGAINI, Z.; NOUROUZI, M. M. **Oil removal from aqueous state by natural fibrous sorbent: An overview**. Separation and Purification Technology, 113, pp. 51-63, 2013.

WANG, J. e WANG, A. **Acetylated modification of kapok fiber and application for oil absorption**. Fibers and Polymers, 14(11), pp. 1834-1840, 2013.

WANG, J.; WANG, A.; WANG, W. **Robustly superhydrophobic/superoleophilic kapok fiber with ZnO nanoneedles coating: Highly efficient separation of oil layer in water and capture of oil droplets in oil-in-water emulsions**. Industrial Crops and Products, 108, pp. 303-311, 2017.

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

WANG, J.; ZHENG, Y.; WANG, A. **Coated kapok fiber for removal of spilled oil**. Marine Pollution Bulletin, 69, pp. 91-96, 2013.

WOODS HOLE OCEANOGRAPHIC INSTITUTION. **Oil in the Ocean. Supertanker Exxon Valdez**. 2014. Disponível em: <www.whoi.edu/oilinocean/page.do?pid=51888etid=441ecid=142282ect=61earticle=98009>. Acesso em 28 de maio de 2019.

XIONG, W.; BERNESKY, R.; BECHARD, R.; MICHAUD, G.; LANG, J. **A tiered approach to distinguish sources of gasoline and diesel spills**. Science of the Total Environment, 487, pp. 452-462, 2014.

YAO, F.; WU, Q.; LEI, Y.; GUO, W.; XU, Y. **Thermal decomposition kinetics of natural fibers: Activation energy with dynamic thermogravimetric analysis**. Polymer Degradation and Stability, 93, pp. 90-98, 2008.

YAO, H.; YANG, L.; HE, Z.; LI, J.; JIANG, W. **A phase-selective, bis-urea organogelator with a curved bis-naphthalene core**. Chinese Chemical Letters, 28(4), pp. 782-786, 2017.

ZEVEN, A. C. **Kapok Tree. Ceiba pentandra Gaertn**. Outlines of Perennial Crop Breeding in the Tropics, Ed. Miscellaneous Papers 4, pp. 268-287, 1969.

ZHANG, J.; JI, K.; CHEN, J.; DING, Y.; DAI, Z. **A three-dimensional porous metal foam with selective-wettability for oil-water separation**. Journal of Materials Science, 50, pp. 5371-5377, 2015.

ZHANG, X.; WANGYANG, F.; DUAN, C.; XIAO, H.; SHI, M.; ZHAO, N.; XU, J. **Superhydrophobicity determines the buoyancy performance of kapok fiber aggregates**. Applied Surface Science, 266, pp. 225-229, 2013.

ZHENG, Y.; WANG, J.; ZHU, Y.; WANG, A. **Research and application of kapok fiber as an absorbing material: A mini review**. Journal of Environmental Sciences, 27, pp. 21-32, 2015.

ZOLOTUKHIN, A. B. e URSIN, J. R. **Reservoir Engineering**, Stavenger, 2000.

ZUBAIDI, I. A.; TAMIMI, A. A.; AHMED, H. **Remediation of water from crude oil spill using a fibrous sorbent**. Environmental Technology e Innovation, 6, pp. 105-114, 2016.

APÊNDICES

APÊNDICE A – Técnicas de caracterização de materiais

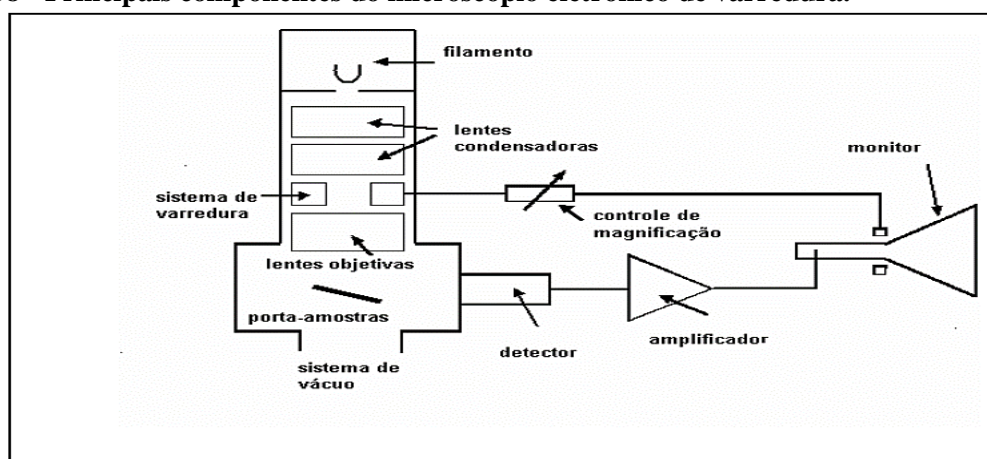
1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura surgiu em 1942 para contornar problemáticas relativas ao limitado aumento e resolução da microscopia óptica e trabalhar a microanálise química e estrutural, tais como microestrutura, defeitos e propriedades superficiais dos materiais (DEDAVID, GOMES, MACHADO, 2007).

O método é baseado na aplicação de um fino feixe de elétrons, o qual é emitido por um canhão via efeito termoiônico ou emissão eletrostática, e que é submetido a uma gradativa redução de diâmetro (colimação) a partir de um conjunto de lentes demagnificadoras a partir de efeito de campo eletrostático ou magnético (este mais comum).

Em seguida, atravessando um conjunto de bobinas de deflexão, o feixe de elétrons é guiado a varrer a superfície da amostra nas direções x e y do plano em que se encontra o material. O microvolume de amostra responde emitindo uma série de radiações que são captadas pelo detector do equipamento fornecendo informações de topografia, cristalografia e até composição do material (DA RÓZ et al., 2015). O microscópio de varredura é descrito conforme mostrado na Figura 38 a seguir:

Figura 38 - Principais componentes do microscópio eletrônico de varredura.



Fonte: Dedavid, Gomes, Machado, (2007).

Conforme indicado na Figura 38, e de acordo com Mannheimer (2002), o MEV é formado por:

- A. Filamento: É a fonte ou canhão de elétrons, que pode ser de tungstênio, hexaboreto de lantânio ou ainda um *field emission gun* (canhão de emissão de campo), onde os dois primeiros geram o feixe de elétrons via aquecimento suficiente da fonte para fazer os elétrons ultrapassarem a barreira de energia dos limites do material (efeito termoiônico), e o último a partir de um campo elétrico elevado.
- B. Lentes condensadoras: Responsáveis pela redução de diâmetro grosseiro do feixe de elétrons primário de um diâmetro de 10-50 microns para uma ordem de 1 nm a 1 micron ao atingir a amostra a partir da ação de desvios no feixe gerados por campos eletromagnéticos.
- C. Lente objetiva: Foca as imagens variando a distância focal do feixe ao longo do eixo óptico na direção z. Auxilia na correção de aberrações, ou seja, de deflexões não ideais.
- D. Sistema de varredura: Composto por bobinas eletromagnéticas dentro da objetiva, é responsável por promover varredura no plano da amostra nas direções x e y. Quanto maior o aumento da imagem, menor a área varrida e menor deflexão do feixe.
- E. Sistema de detecção: Comumente opera sob detector Everhart-Thornley, formado por um cintilador, que recebe os elétrons e produz fótons os quais são guiados por um tubo de luz até uma fotomultiplicadora, onde se transformam em sinais elétricos. Posteriormente, esses sinais são amplificados.

Quando o feixe de elétrons atinge a amostra, vários tipos de radiação são emitidos, mas as imagens do MEV são principalmente reproduzidas pelo sinal de dois tipos de sinais: Elétrons secundários (ES) e elétrons retroespalhados (ERE).

Caso a resposta das interações feixe-amostra sejam oriundos de processos de ionização, como choques inelásticos, temos a emissão de elétrons secundários. Na hipótese de choques predominantemente elásticos, os elétrons emanados são ditos retroespalhados, e acabam possuindo elevada energia de ejeção.

Os contrastes oriundos de elétrons secundários são responsáveis pelas imagens de alta resolução da topografia de superfície da amostra, ou seja, profundidade e textura, enquanto os de elétrons retroespalhados a imagem resultante possui caráter de indicação composicional da amostra. Desse modo, a resposta dos ERE indica proporcionalidade entre o brilho de certas regiões da imagem com o aumento do número atômico da amostra.

A microscopia eletrônica de varredura necessita de amostras condutoras para haver interação entre o feixe de elétrons e os elétrons livres de superfície. Desse modo, caso o corpo

de prova não seja condutor, deverá passar por um processo de metalização mediante banho de ouro para os elétrons saltarem à superfície.

2. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

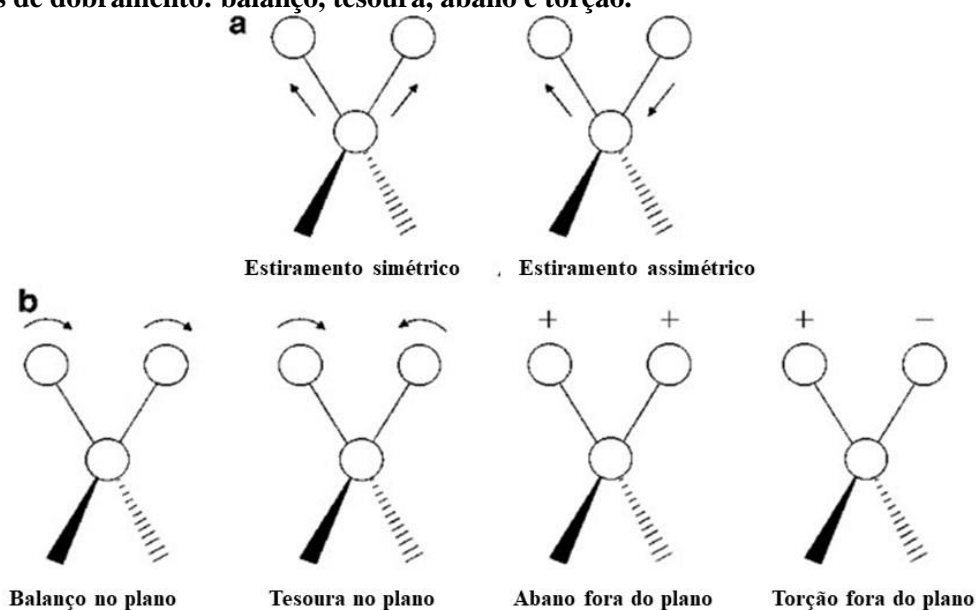
A análise instrumental via Espectroscopia no Infravermelho corresponde a uma técnica muito comum para caracterizar em termos funcionais um material, seja ele orgânico ou inorgânico, e se baseia na incidência de radiação no infravermelho (IR) sobre as amostras e, a partir do nível de energia vibracional da espécie em questão, esta irá gerar padrões de interferência específicos aos estímulos no IR que irão caracterizar os grupos funcionais presentes no material (LAMPMAN, KRIZ, VYVYAN, 2010).

As respostas de absorção são analisadas em curvas de percentual de transmitância, ou seja, quanto de IR atravessa a amostra, versus o número de onda, dado em centímetros recíprocos (cm^{-1}). O número de onda é o inverso do comprimento de onda e é aplicado por apresentar direta proporcionalidade com a energia de absorção. Assim, a análise se dá em termos dos picos apresentados na curva.

Somente as moléculas que possuem ligações com momento de dipolo transiente é que podem absorver radiação no infravermelho, ou seja, apenas as que apresentam ligações ditas assimétricas. Cada tipo de ligação possuirá sua própria frequência vibracional, ou seja, cada uma apresentará seu padrão de absorção no IR, isto é, um pico característico (HOLLER, SKOOG, CROUCH, 2009).

Os tipos mais comuns de movimentos vibracionais que originam absorções no IR são os de estiramento e dobramento. Os de estiramento são aqueles em que os átomos na molécula tendem a se movimentar numa mesma direção, mas em sentidos contrários, já os de dobramento correspondem por movimentações angulares em um mesmo plano ou fora do plano (OJEDA e DITTRICH, 2012). A Figura 39 mostra os principais modos de estiramento e dobramento moleculares.

Figura 39 – Vibrações moleculares comuns: (a) Modos de estiramento: Simétrico e assimétrico; (b) Modos de dobramento: balanço, tesoura, abano e torção.



Fonte: Ojeda e Dittrich (2012).

As vibrações de estiramento e dobramento identificadas no espectro de IR são ditas fundamentais, pois gera excitação da molécula do estado fundamental para um pouco energético. Há ainda a presença de picos interferentes devido à presença de bandas harmônicas, que resultam em excitação para estados de energia mais elevada, bandas de combinação, quando duas frequências vibracionais acoplam-se em uma molécula e ocorre a formação de uma banda resultante, e as bandas de diferença, que são equivalentes às de combinação, mas resultam da diferença entre frequências de vibração (LAMPMAN, KRIZ, VYVYAN, 2010).

Considerando que uma molécula diatômica se comporte como um oscilador harmônico, a força de sua ligação pode ser caracterizada aproximada pela Lei de Hooke e determinada pela constante de força K de uma mola (LAMPMAN, KRIZ, VYVYAN, 2010). Desse modo, os fatores que interferem na absorção de radiação IR podem ser entendidos em termos do modo como essa constante K varia de uma ligação para outra.

Portanto, de acordo com Lampman, Kriz e Vyvyan (2010), a constante K irá ser função dos seguintes fatores:

A – Tipo de ligação: De modo geral, ligações triplas são mais fortes que ligações duplas, que são mais fortes que as simples, o que leva a frequências de vibração mais elevadas e maiores números de onda.

B – Massa reduzida da espécie: O aumento da massa das espécies ligantes eleva a massa reduzida (resultante) da molécula e a frequência de vibração é reduzida.

C – Tipo de vibração: Os movimentos de estiramento ocorrem a energias mais elevadas que os modos de dobramento, ou seja, os valores de número de onda são mais elevados no estiramento.

D – Modo de hibridização: A hibridização afeta a constante de força K pois as ligações aumentam de força à medida que ganham ligações ($sp > sp^2 > sp^3$).

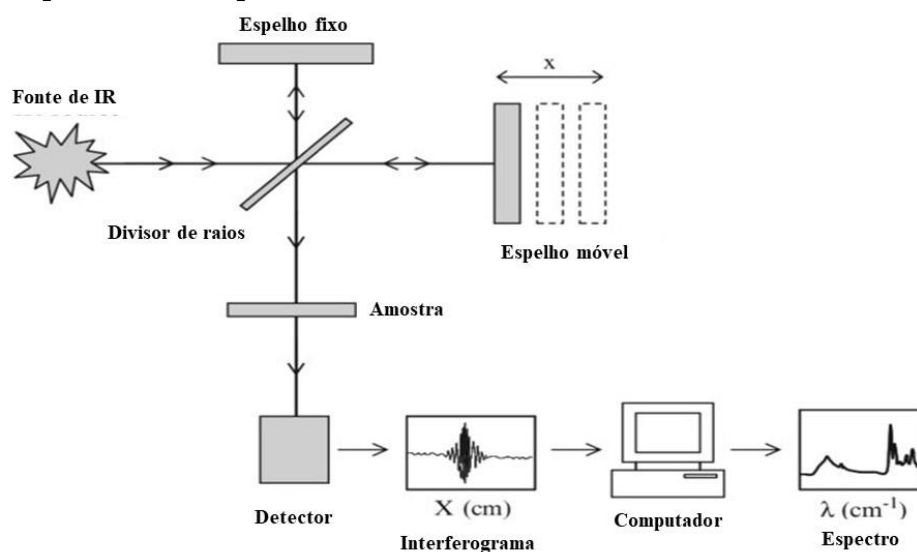
E – Presença de ressonância na ligação: A ressonância afeta o comprimento e força de ligações, o que leva a absorções em frequências mais baixas.

Espectrômetro de FTIR

O espectrômetro com transformada de Fourier possui vantagens e preferências sobre outros equipamentos de IR (dispersivos) principalmente porque produz interferogramas em curto espaço de tempo e apresenta uma boa razão sinal/ruído, o que promove maior sensibilidade de resposta a este instrumento (LAMPMAN, KRIZ, VYVYAN, 2010).

Conforme mostrado na Figura 40, ele funciona a partir da geração de radiação IR que atravessa um divisor de feixes em 45° , o qual gera então dois feixes secundários. Um atinge um espelho estacionário e é refletido, e outro vai em direção a um espelho móvel. Este último possui a função de gerar diversos comprimentos de onda pela reflexão do feixe primário, em função da posição relativa do espelho. Os feixes refletidos então se recombina no divisor e, pela diferença de caminho gerada, o feixe resultante contém vários padrões de interferência (vários comprimentos de onda no intervalo do infravermelho médio).

Figura 40 - Esquema de um espectrofotômetro FTIR.



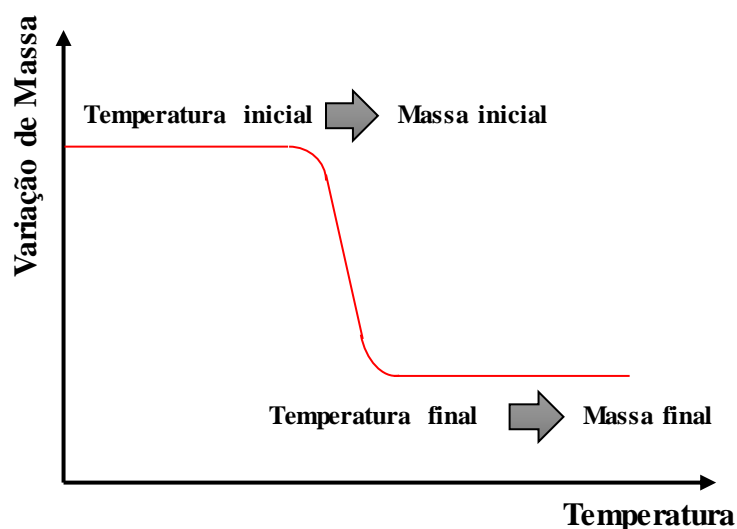
Esse feixe combinado, dito feixe único, atinge a amostra, que absorve de forma simultânea todos os comprimentos de onda do IR gerando um sinal de interferência que é levado a um detector para, a partir da comparação com um padrão, serem criadas as curvas de espectro com picos característicos.

3. Análise Termogravimétrica (TGA) e Termogravimetria Derivada (DTG)

As análises térmicas correspondem a um conjunto de técnicas desenvolvidas para mensurar e acompanhar propriedades físicas específicas que respondem ao estímulo de variação de temperatura, tais como a variação de massa, capacidade calorífica e coeficiente de expansão térmica (RIBEIRO, 2016). Dentre as metodologias mais utilizadas, estão a análise termogravimétrica (TGA) e a termogravimetria derivada (DTG).

A TGA é uma análise que estuda a variação de massa de uma espécie química em função de um aumento linear de temperatura no tempo monitoradas em uma termobalança que permite pesagem contínua da amostra. Sua curva, conforme a Figura 41, permite estudar a composição inicial da amostra (tanto qualitativa quanto quantitativa) frente à quantidade de massa perdida dentro de temperaturas específicas, e estabilidade térmica do material, indicando o ponto acima do qual ele irá sofrer degradação (HOLLER, SKOOG, CROUCH, 2009; GIOLITO e IONASHIRO, 2004). É possível também operar a TGA, além do modo dinâmico, no modo isotérmico, que permite um monitoramento da massa do material frente ao acúmulo de calor sob temperatura constante, sendo apenas função temporal.

Figura 41 - Curva termogravimétrica padrão.



De acordo com o indicado no termograma da Figura 41, quanto menor a diferença entre a massa inicial e final considerada para cada degrau observado, mais estável é o material neste intervalo de temperatura analisado.

A termogravimetria derivada (DTG) por sua vez, corresponde à derivada da curva termogravimétrica, e na presença de cada degrau gerado na TGA é formado um pico como ponto de inflexão na DTG, sendo a área desses picos proporcional ao total de massa perdida pela amostra no intervalo de temperatura analisado. Essas curvas servem principalmente para indicar reações rápidas (não perceptíveis via TGA) ou secundárias (VOGEL, 1984).

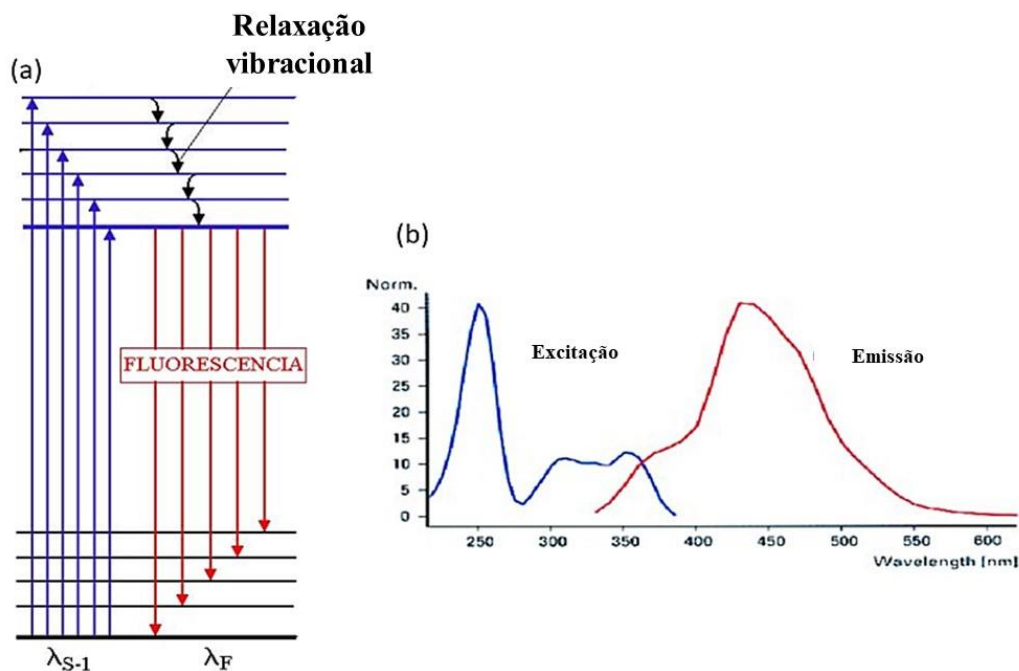
Esses métodos possuem as vantagens de se utilizarem de pouca quantidade de amostra (0,1 mg a 10 mg), poderem submeter amostras nos estados sólido, líquido e gel e analisá-las dentro de uma larga faixa de temperatura (HOLLER, SKOOG, CROUCH, 2009). As desvantagens inerentes é que são métodos afetados por condições da amostra, tais como estado físico, grau de compactação, tamanho de partículas e condutividade térmica.

4. Espectroscopia de Fotoluminescência (PLE): Fluorescência

Nesta caracterização os analitos sofrem excitação por uma radiação incidente de comprimento de onda mais energética e, por apresentarem propriedades luminescentes nativas, como a fluorescência e fosforescência, liberam a energia recebida na forma de luz. Desse modo, o detector irá medir a emissão óptica desses fótons, Figura 42 (a), que saem do analito (SWARTZ, 2010). É possível então criar um espectro de emissão da espécie química tomando as emissões com variação no comprimento de onda de excitação e comprimento de onda de emissão fixo, conforme mostrado na Figura 42 (b);

Esta análise não é aplicada para todos os tipos de compostos por oferecerem uma elevada seletividade de detecção, uma vez que apenas cerca de 10% das moléculas orgânicas apresentam estruturas fluoróforas (SCHUSTER e SCHULENBERG-SHELL, 2000). Componentes orgânicos aromáticos que apresentam elétrons pi conjugados proporcionam uma atividade fluorescente bastante intensa. Outros compostos que também fluorescem, embora menos intensamente que os aromáticos, são os compostos alifáticos e alicíclicos com grupos carbonila e outros orgânicos com ligações duplas altamente conjugadas (KAZAKEVICH, 2010).

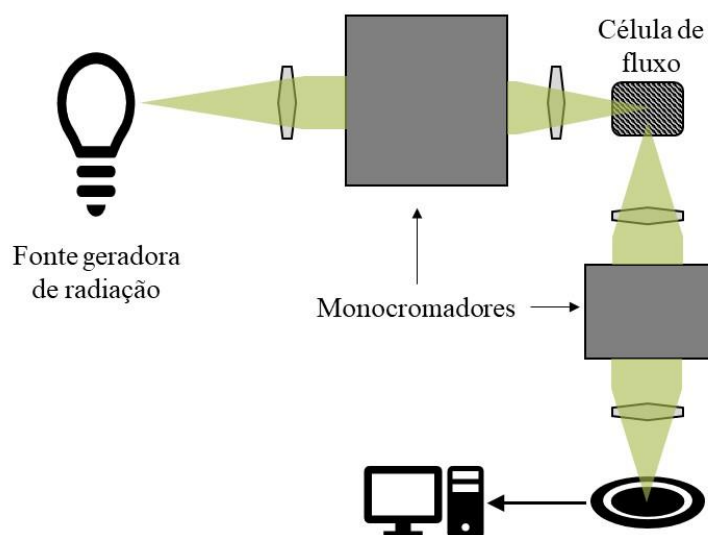
Figura 42 – Fenômeno de fluorescência a partir da excitação do elétron partindo do estado fundamental sob maior energia (a) e emitindo radiação de menor energia (b).



Fonte: Adaptado de Universidad de Antioquia (2019).

A Figura 43 indica como se subdividem as partes do detector e seu princípio de funcionamento:

Figura 43 – Esquema do detector de fluorescência.



Fonte: Adaptado de Kazakevich (2010).

De acordo com Swartz (2010), a fonte de radiação é normalmente de deutério ou de xenônio para fornecer uma ampla faixa de espectro. O comprimento de onda de excitação,

geralmente próximo ao comprimento máximo da região do UV, é selecionado por um filtro ou monocromador entre a lâmpada e a célula de fluxo (amostragem), e ele é sempre menor, ou seja, mais energético que o comprimento de emissão.

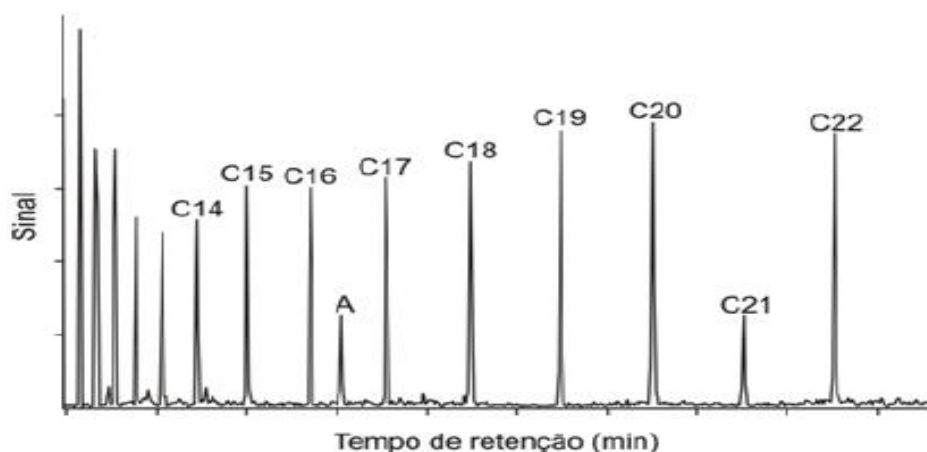
5. Cromatografia Gasosa (CG)

A cromatografia é atualmente uma ferramenta de análise qualitativa e quantitativa baseada no escoamento de misturas homogêneas com um fluido de arraste através de uma fase estacionária e, em função do grau de interações das espécies presentes com essa fase, ocorre a separação de cada componente em pontos específicos da coluna (COLLINS, BRAGA, BONATO, 2006). No caso da cromatografia gasosa (CG), o fluido de arraste (eluente) é um gás, podendo ser hélio, nitrogênio, hidrogênio, argônio ou até mesmo o ar.

Em CG, a interação que promove a separação na coluna será função do mecanismo de separação, podendo este ser por adsorção na fase estacionária sólida, em que um soluto é atraído eletrostaticamente ou quimicamente para sítios do material sólido, por exclusão molecular, em que a fase estacionária se comporta como um meio poroso seletivo para as menores partículas de soluto, ou por afinidade, quando moléculas específicas são atraídas por outras ligadas covalentemente à fase estacionária (HOLLER, SKOOG, CROUCH, 2009).

Assim, após concluída a separação, com o auxílio de detectores específicos, é possível gerar padrões de resposta específicos para cada espécie química e reproduzi-los em um cromatograma, Figura 44, na forma de picos e assim caracterizar as amostras com elevado grau de confiabilidade.

Figura 44 – Cromatograma padrão, com os picos indicando cada componente separado na coluna.



Os detectores são comumente classificados em relação a três parâmetros específicos: O tipo de fase de medição, a propriedade sensível e o grau de seletividade (SCOTT, 2003). Considerando o tipo de fase, o detector pode medir alguma característica física do eluente (*Bulk property detector*) ou alguma característica física ou química do soluto (*solute property detector*). Para a propriedade sensível, existem aqueles sensitivos à massa e aqueles à concentração, e em relação ao grau de seletividade existem os específicos e os não-específicos (SCOTT, 2003).

De acordo com a literatura (SCOTT, 2003; COLLINS, BRAGA, BONATO, 2006), os detectores ideais de cromatografia gasosa deveriam ter uma sensibilidade entre 10^{-12} a 10^{-11} g/mL, e um range de resposta dinâmica linear da ordem de 10^5 , e são vários os detectores voltados para esta técnica de análise: FID (*Flame Ionization Detector*), TCD (*Thermal Conductivity Detector*), UV-VIS, DAD (*Diode Array Detector*), FTIR, de foto iluminação, de fluorescência, entre outros (GROB e BARRY, 2004; SCOTT, 2003).

Portanto, com as respostas dos detectores, os cromatogramas se estabelecem em termos do tempo de retenção específico de cada material, isto é, o tempo em que ele leva para se agregar à fase estacionária. Com essa resposta e utilizando padrões conhecidos, é possível calcular o parâmetro de Índice de Retenção (IR), que é específico para cada material quando separado em colunas e condições de pressão e temperatura determinadas (HOLLER, SKOOG, CROUCH, 2009; MÜHLEN, 2009).

APÊNDICE B – Dados para cinética de gotejamento: fibras de paina *in natura*.

Quadro 1 - Ensaio cinéticos de gotejamento.

Tempo de gotejamento (min)	Sorção total 1 (g/g)	Sorção total 2 (g/g)	Sorção média (g/g)	Desvio padrão
0,5	63,946	71,519	67,733	5,355
1,0	63,243	70,712	66,977	5,281
1,5	62,780	70,312	66,546	5,326
2,0	62,551	70,312	66,431	5,488
2,5	62,551	69,914	66,233	5,207
3,0	62,322	69,914	66,118	5,369
3,5	62,322	69,518	65,920	5,089
4,0	62,094	69,518	65,806	5,250
4,5	62,094	69,518	65,806	5,250
5,0	61,868	69,129	65,498	5,134
5,5	61,868	69,129	65,498	5,134
6,0	61,868	69,129	65,498	5,134
6,5	61,868	69,129	65,498	5,134
7,0	61,868	69,129	65,498	5,134
7,5	61,641	68,742	65,192	5,021
8,0	61,641	68,742	65,192	5,021
8,5	61,641	68,742	65,192	5,021
9,0	61,641	68,742	65,192	5,021
9,5	61,419	68,742	65,081	5,178
10,0	61,419	68,742	65,081	5,178
10,5	61,419	68,742	65,081	5,178
11,0	61,419	68,742	65,081	5,178
11,5	61,419	68,366	64,892	4,912
12,0	61,419	68,366	64,892	4,912
12,5	61,419	68,366	64,892	4,912
13,0	61,419	68,366	64,892	4,912
13,5	61,419	68,366	64,892	4,912
14,0	61,419	68,366	64,892	4,912
14,5	61,419	68,366	64,892	4,912
15,0	61,419	68,366	64,892	4,912

APÊNDICE C – Dados dos ensaios cinéticos experimentais de sorção.

Quadro 2 - Ensaios em duplicatas para testes cinéticos de sorção.

Tempo de contato(min)	Sorção: Ensaio 1 (g/g)	Sorção: Ensaio 2 (g/g)	Média (g/g)	Desvio Padrão
0	0,000	0	0,000	0
0,1666667	45,769	50,867	48,318	3,60483
1	47,194	50,981	49,088	2,67781
3	54,967	58,1176471	56,543	2,22752
6	59,112	56,8122605	57,962	1,62616
9	52,098	50,038	51,068	1,45633
12	62,296	65,2157239	63,756	2,06473
15	59,0176	61,202138	60,110	1,54468
18	49,7500	60,4771623	55,114	7,58525
21	62,4700	57,3654419	59,918	3,60948
24	61,5038	61,7086	61,606	0,14481
27	55,6123	62,4113614	59,012	4,80767
30	60,1460	58,2473327	59,197	1,34258

APÊNDICE D – Ajuste dos modelos de cinéticos.

D.1 Modelo de pseudoprimeira ordem

Quadro 3 - Dados de ajuste PFO.

Parâmetros		q_t (g/g)	Erro relativo (%)
q_e (g/g)	57,580	0,000	0,000
K_1 (min^{-1})	10,960	48,312	0,011
R^2	0,9407	57,579	17,298
		57,580	1,834
		57,580	0,660
		57,580	12,752
		57,580	9,687
		57,580	4,209
		57,580	4,475
		57,580	3,902
		57,580	6,536
		57,580	2,427
		57,580	2,731
		Erro relativo médio (%)	5,117

D.2 Modelo de pseudosegunda ordem

Quadro 4 - Dados de ajuste PSO.

Parâmetros		q_t (g/g)	Erro relativo (%)
q_e (g/g)	57,986	0,000	0,000
K_2 (g/g.min)	7,061	57,148	18,275
R^2	0,9212	57,844	17,839
		57,939	2,469
		57,962	0,000
		57,970	13,516
		57,974	9,069
		57,976	3,550
		57,978	5,197
		57,979	3,236
		57,980	5,886
		57,980	1,748
		57,981	2,054
		Erro médio relativo (%)	6,372

D.3 Modelo *Fractal Like – Linear Driving Force*

Quadro 5 – Dados de ajuste para FL-LDF.

Parâmetros		m_t (g/g)	Erro relativo (%)
$m_{máx}$ (g/g)	88,365	0,000	0,000
D'	0,883	47,492	1,709
α	0,076	51,826	5,579
R^2	0,9660	54,522	3,573
		56,229	2,990
		57,227	12,061
		57,934	9,131
		58,482	2,707
		58,930	6,924
		59,307	1,019
		59,634	3,201
		59,922	1,542
		60,179	1,660
		Erro médio relativo (%)	4,007

APÊNDICE E – Dados usados para estudo da estabilidade de captura.

Quadro 6 - Ensaio de sorção preliminares para aplicação em teste de estabilidade de captura (paina natural).

Amostras	Sorção: Ensaio 1	Sorção: Ensaio 2	Sorção Média	Desvio padrão
5 minutos	55,77853659	46,14683301	50,9626848	6,81064291
30 minutos	50,33432836	51,88092933	51,10762885	1,093612036

Quadro 7 - Dados de sorção após teste de estabilidade de captura.

Teste de captura (150 rpm)	Sorção: Ensaio 1	Sorção: Ensaio 2	Sorção Média	Desvio padrão
5 minutos	45,771	42,04702	43,90901	2,633251511
30 minutos	44,695	43,25750242	43,976	1,016130082

APÊNDICE F – Dados usados para estudo da estabilidade de captura em fibras pós-extraídas.

Quadro 8 - Ensaio de sorção preliminares para aplicação em teste de estabilidade de captura (paina pós-extração).

Amostras	Sorção: Ensaio 1	Sorção: Ensaio 2	Sorção Média	Desvio padrão
5 minutos	58,145	44,952	51,548	9,32873156
30 minutos	52,829	59,239	56,03383677	4,532969767

Quadro 9 - Dados de sorção após teste de estabilidade de captura (paina pós-extração).

Teste de captura (150 rpm)	Sorção: Ensaio 1	Sorção: Ensaio 2	Sorção Média	Desvio padrão
5 minutos	44,370	38,77892756	41,574	3,953513294
30 minutos	41,790	48,000	44,895	4,391210199

APÊNDICE G – Figuras de testes qualitativos de sorção monofásicos.

Figura 45 – (a) Paina antes da sorção em diesel; (b) Início do contato com o sorbato; (c) Fibras em contato durante 3 segundos; (d) Soerguimento com rápida e eficiente sorção.

