

APLICAÇÃO DE FIBRAS DE EUCALIPTO PARA CONTENÇÃO DE ESCOAMENTO DE PETRÓLEO

Marina Rates Pires ¹
Lucas Rodrigues da Silva ²
Irineu Petri Júnior ³
Fábio Akira Mori ⁴

RESUMO

O petróleo se trata de uma das principais fontes de matéria-prima para a fabricação de polímeros sintéticos e produtos químicos. Quando derramado, causa ocorrências ambientais catastróficas, que resultam em danos a ecossistemas inteiros, afetando a economia, independente do ambiente em que ocorra. Materiais absorventes são geralmente considerados os mais eficazes para a limpeza de óleo derramado devido às suas características únicas. Nos últimos anos, as fibras naturais vêm sendo cada vez mais estudadas como um sistema de recuperação de petróleo, a fim de superar os fenômenos de derramamento de óleo, preservando o meio ambiente e a vida aquática. No seguinte trabalho foi avaliado um sorvente orgânico, visando sua utilização na remediação de derramamentos de petróleo. Foram utilizadas fibras de *Eucalyptus urograndis*, as quais foram testadas em diferentes granulometrias a fim de chegar ao melhor aproveitamento do material. Primeiramente as fibras foram caracterizadas quanto sua morfologia e seus constituintes químicos, e então testadas quanto a sua capacidade de sorção do óleo cru. Tendo em vista o resultado esperado, o biosorvente de menor granulometria, obteve melhores resultados, devido a sua maior área específica, junto ao menor tempo de contato com o petróleo (5 minutos) mostrou maior eficiência no teste de sorção, tornando o processo de limpeza rápido e eficiente.

Palavras-chave: Limpeza de óleo, *Eucalyptus urograndis*, material absorvente.

INTRODUÇÃO

O petróleo, se trata de um material orgânico, de fonte não renovável e a principal fonte de energia do mundo na atualidade, devido à dependência da sociedade atual. Atividades como a exploração, produção, transporte e armazenamento deste material envolvem grandes riscos.

¹ Doutoranda do Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira da Universidade Federal Lavras- UFLA, marinarates@hotmail.com;

² Graduando no Curso de Engenharia Florestal da Universidade Federal Lavras- UFLA, Lucasrodriguesyt@gmail.com;

³ Co-orientador, Professor na Universidade Federal de Lavras - UFLA, irineupetri@gmail.com;

⁴ Orientador, professor na Universidade Federal de Lavras- UFLA, morif@ufla.br.

Acidentes, derramamentos, vazamentos ou despejos ilegais envolvendo petróleo e seus subprodutos são uma preocupação constante, sejam eles em ambientes terrestres ou aquáticos. Isso pode colocar em risco todo o ecossistema local, podendo comprometer também a saúde humana de quem se dispõem a limpeza do local.

Tais acidentes ocasionam na inutilização de milhares de litros cúbicos de água. O recente surgimento de manchas de óleo no Nordeste brasileiro, onde a primeira mancha surgiu no litoral da Paraíba em 30 de agosto de 2019, prejudicou a fauna e flora em milhares de quilômetros de costa brasileira. De acordo com Ibama (2019), mais de 2 mil toneladas de materiais atingiram a costa, afetando o ecossistema e a saúde dos voluntários que colaboram na limpeza.

Para conter tamanho impacto, pode-se utilizar diversos processos tais como químicos, mecânicos, físicos e biológicos. Com o processo mecânico, pode-se utilizar de materiais sorventes, sejam eles de origem inorgânicos, orgânicos e sintéticos. Os materiais sorventes podem estar nas formas particuladas e secos ou empacotadas. Em acidentes marinhos, comumente são utilizados na forma de mantas e barreiras. (WEI et al, 2003; RIBEIRO e RUBIO, 2000).

Atualmente, tem-se dado atenção à pesquisa sobre o uso de sorventes naturais para petróleo e seus produtos. Esses sorventes são biodegradáveis e, muitas vezes, produzidos como resíduos, por isso seus recursos são renováveis (Tan et al. 2010, Kenes et al. 2012, Sidik et al. 2012). O uso de sorventes de origem natural para a limpeza de óleo derramado em meio aquoso pode ser um dos métodos mais promissores e ecologicamente corretos de abordar essa questão.

Nesse contexto, o principal desafio é encontrar materiais baratos, ecológicos, reutilizáveis e recicláveis que possuam alta capacidade de absorção, a fim de simplificar os procedimentos de descarte no final de sua vida útil e obtendo assim, uma boa relação custo/benefício.

Neste estudo utilizamos sorventes orgânicos, oriundos de fibras vegetais de *Eucalyptus urograndis* em diferentes granulometrias, tendo em vista vantagens sobre os materiais sintéticos, como baixo custo, alta biodegradabilidade e disponibilidade no mercado nacional. Com isso, o objetivo principal deste trabalho foi caracterizar e avaliar o comportamento das fibras de *Eucalyptus urograndis* como bioabsorvente de petróleo.

METODOLOGIA

2.1 Petróleo

Neste estudo foi empregado óleo cru, doado pela empresa Petrobras S.A. A densidade do óleo foi determinada pela norma ASTM D5002 e a sua viscosidade determinada através de um viscosímetro da marca Brookfield.

2.2 Fibras

As fibras vegetais utilizadas neste estudo foram fibras de *Eucalyptus urograndis*, as quais foram caracterizadas e testadas em diferentes granulometrias, sendo então, acima de 2,10 mm, e nas faixas granulométricas de 2,10mm a 1,70mm e 1,70 a 420 μ m e fibras oriundas da desfibrilação mecânica, para a avaliação do efeito da granulometria na sorção.

2.3 Caracterização das fibras

Foram conduzidas análises morfológicas e químicas dos constituintes principais, ou seja, extrativos totais, lignina, holocelulose, hemicelulose, α -celulose e cinzas para as fibras de *Eucalyptus urograndis*.

2.3.1 Análises morfológicas

As fibras foram caracterizadas morfológicamente utilizando-se a microscopia ótica (MO), onde foram mensuradas em largura total, comprimento e largura do lume. A maceração foi realizada de acordo com a metodologia de Franklin (1945), o *software* utilizado foi o Win CELL® e as imagens foram obtidas de pelo microscópio do Laboratório de Anatomia da Madeira da UFLA.

2.3.2 Caracterização química

As fibras foram caracterizadas quimicamente em triplicata quanto à lignina, pelo método Klason modificado, em que a lignina insolúvel foi determinada de acordo com o descrito por Gomide e Demuner (1986), a lignina solúvel de acordo com a metodologia de Goldschmid (1971), sendo a lignina total o somatório da lignina insolúvel e solúvel. Os extrativos totais foram determinados pela norma TAPPI 204 om-88 (TAPPI, 1996), substituindo o reagente etanol/benzeno por etanol/tolueno. Enquanto o teor de cinzas foi feito a partir do descrito na norma NBR 13999 (ABNT, 2003). O teor de holocelulose é obtido por diferença em relação aos demais constituintes químicos.

2.3.3 Ângulo de contato

O ângulo de contato foi medido através do Goniômetro/Tensiômetro do Laboratório de Nanotecnologia do Departamento de Ciências florestais - UFLA, onde na sequência a agulha desce até a base da amostra, depositando o líquido em cima da superfície da amostra formando o ângulo de contato do líquido com a superfície sólida da amostra.

A interação entre uma superfície e um determinado líquido pode ser estudada através da medida do chamado ângulo de contato (RITSEMA et al., 2012), cuja definição se trata do ângulo entre um plano tangente a uma gota do líquido e um plano contendo a superfície onde o líquido se encontra depositado.

Através do ângulo dado pelo *software* podemos avaliar o comportamento do espalhamento da gota de água sobre uma superfície sólida com base na medida do ângulo de contato (YUAN, 2013). Segundo esse critério, obtemos (ROACH, 2008):

Para $\theta = 0^\circ$, a superfície é totalmente hidrofílica;

Para $0^\circ < \theta \leq 90^\circ$, a superfície é predominantemente hidrofílica;

Para $90^\circ \leq \theta \leq 150^\circ$, a superfície é predominantemente hidrofóbica;

Para $150^\circ < \theta \leq 180^\circ$, a superfície é super hidrofóbica.

2.4 Análise de sorção

A análise de sorção foi feita para avaliar o desempenho do sorvente na respectiva granulometria, medidos em termos de retenção total de óleo.

Em sistema seco, foram utilizados 0,5 g de fibra colocada em contato com 50 ml de óleo à 20°C durante 5, 20, 40, 60 minutos e 24 horas (1440 minutos) com o auxílio de peneiras de aço. Após o tempo de contato, os biosorventes foram drenados durante 1 minuto e pesados em uma balança digital de precisão.

A sorção é expressa em forma de quantidade de óleo sorvido por massa seca do material sorvente como mostra a equação 1:

$$S = \frac{S_t - S_0}{S_n} \quad (1)$$

Onde,

S_t é a massa total das amostras sorvidas;

S_0 é a massa seca do material sorvente.

Assim, a sorção é dada em unidades de gramas de óleo/gramas de sorvente seco. E segundo Annunciato et al. (2005), esta técnica, embora simples, dá resultados confiáveis,

com baixo desvio padrão nas medidas, sendo empregado também por Hassard et al. (2002 e 2003).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização do petróleo

A densidade do óleo foi de 31,71° API (0,867 g / cm³) e a sua viscosidade foi de 91,05 cP a 20°C, sendo classificado como um petróleo parafínico de densidade média, de acordo com tabela de classificação proposta por Sousa Junior (2009).

3.2 Análises morfológicas

A Tabela 1 são apresentados os resultados médios encontrados para largura e comprimento da fibra, diâmetro do lume e espessura da parede das fibras de eucalipto.

Tabela 1. Caracterização anatômica das fibras de eucalipto.

	Comprimento (mm)	Largura (mm)	Diâmetro do Lume (mm)	Espessura da Parede (mm)
MÉDIA	1,020	0,022	0,012	0,005
DESVPAD	0,124	0,004	0,004	0,001
CV	12,20	18,77	33,19	20,50

Os resultados médios encontrados para comprimento, largura, diâmetro do lume e espessura da parede foram de 1,020 mm, 0,022 mm, 0,012 mm e 0,005 mm, respectivamente. As fibras de *Eucalyptus urograndis* são então classificadas como fibra curta, as quais possuem comprimentos de 0,5 a 2 mm.

Sbaedella (2017) estudando fibras de *Eucalyptus dunni* encontrou valores para comprimento, largura, diâmetro do lume e espessura do lume inferiores aos valores encontrados no presente trabalho. Tal diferença de resultados pode-se dar pelo fato de os plantios de ambos os trabalhos serem de ambientes diferentes, em que os indivíduos estudados por Sbaedella (2017), são oriundos de plantios localizados em Papanduva – SC, enquanto os indivíduos do qual, no presente trabalho foram coletados em uma Área de Experimentação Florestal da Unidade Acadêmica Especializada em Ciências Agrárias – UAECIA, localizada na Universidade Federal do Rio Grande do Norte, no município de Macaíba-RN.

Talgatti et al (2020) caracterizando fibras de diferentes clones de *Eucalyptus* sp. para a produção de papel encontraram valores médios para comprimento, largura da fibra, diâmetro do lume e espessura da parede de 1,02 mm, 0,017 mm, 0,008 mm e 0,004 mm, respectivamente, sendo valores muito próximos dos encontrados no presente estudo.

3.3 Caracterização química

Na Tabela 2 são apresentados os valores médios encontrados para os diferentes constituintes químicos presentes na fibra do biosorvente.

Tabela 2: Análise química das fibras de *Eucalyptus urograndis*.

	Média (%)	
Extrativos totais (%)	6,38	
	Lignina Insolúvel	20,54
Lignina Klason (%)	Lignina Solúvel	3,58
	Total	24,12
Teor de cinzas (%)	0,85	
Holocelulose (%)	68,65	

Neste estudo foram encontrados valores médios para extrativos totais, extraídos em etanol/tolueno, de 6,38 %. Oliveira (2020) estudando as características químicas do *Eucalyptus urograndis* encontrou valores médios para extrativos totais próximos aos resultados encontrados neste trabalho. Para lignina insolúvel e solúvel, foram encontrados resultados médios de 20,54 % e 3,58 %, respectivamente. Estopa et al (2020) caracterizando quimicamente a madeira de *Eucalyptus benthamii*, com 4 anos de idade coletados no município de Otacílio Costa (SC) encontraram valores médios distintos de lignina insolúvel (27,0%) e valores próximos para lignina solúvel (4,00%), o que deve-se levar em consideração a localização de plantio distintos em ambos os estudos.

Brun et al (2017) estudando a caracterização energética da madeira de diferentes clones de *Eucalyptus* sp. encontrou valores inferiores para as medias do teor de cinzas (0,60%; 0,57%) dos valores apresentados no presente trabalho. Enquanto que no presente trabalho foram encontrados resultados médios de 0,85 % de cinzas, o que é considerado relativamente alto.

3.4 Ângulo de contato

Conforme metodologia estudada e aplicada para obtenção do ângulo de contato através da gota séssil e análise da superfície da gota, os resultados médios para cada fibra estudada estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Ângulo de contato encontrados para as fibras de diferentes granulometrias.

Sorvente (granulometria)	Ângulo de contato (°)	
<2,10 mm	Média	102,25
	Max	126,03
	Min	70,43
	DesvPad	17,68
2,10-1,70 mm	Média	109,53
	Max	134,68
	Min	91,73
	DesvPad	15,83
1,70 mm-420 µm	Média	104,69
	Max	111,82
	Min	100,00
	DesvPad	3,72
>420 µm	Média	106,32
	Max	129,16
	Min	72,43
	DesvPad	11,61

O ângulo de contato médio encontrado para biosorbentes de eucalipto nas granulometrias de <2,10 mm, faixas granulométricas de 2,10-1,70 mm e 1,70 mm-420 µm e também nas granulometrias >420 µm, foram de 102,25°, 109,53°, 104,69° e 106,32°, respectivamente. De acordo com os resultados médios encontrados, todas as fibras são caracterizadas como predominantemente hidrofóbicas segundo Roach (2008) (Figura 1).

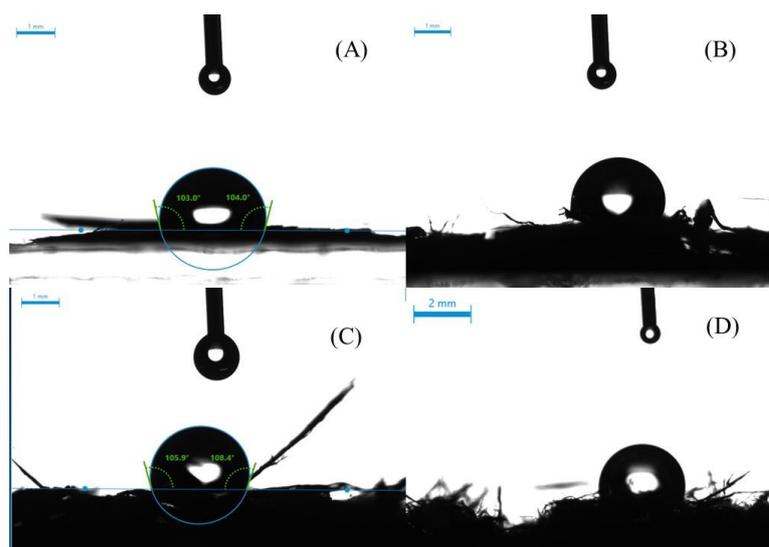


Fig2. (A-D) Imagens do ângulo de contato das fibras estudadas.

Lazzari et al (2018) produziram aerogéis a partir de fibras branqueadas de *Eucalyptus* sp. para serem empregados na limpeza de óleo como materiais adsorventes. Ao avaliarem o ângulo de contato do material, encontraram valores superiores a 120° para todos os aerogéis testados, sendo também caracterizados como materiais hidrofóbicos.

3.4 Análise de sorção

Para se avaliar a capacidade de sorção de óleo pelas fibras *in natura* de eucalipto nas diferentes granulometrias, a medição da sorção de óleo foi realizada em petróleo puro, sem água, e a Tabela 4 mostra a tendência da sorção em relação ao tempo obtidos nesses testes.

Tabela 4. Sorção (g/g sorvente) das fibras vegetais a 20°C em sistema seco.

	5 min	20 min	40 min	60 min	1440 min
<2,10 mm	2,6378	2,8370	3,5783	2,7481	5,8597
2,10-1,70 mm	4,6559	5,0564	4,3058	4,5359	5,5843
1,70 mm-420 μm	5,0792	5,6467	5,2595	5,3636	6,3648
>420 μm	13,3220	12,5532	11,6309	9,1418	12,6952

Os resultados obtidos nos testes de sorção em sistema seco seguiram a tendência vista em literatura, em que os melhores resultados foram encontrados para o biosorvente de menor granulometria (>420 μm), sendo para este o melhor resultado encontrado no tempo de 5 minutos de contato com o óleo. Seguido pelas faixas granulométricas de 1,70 mm-420 μm e

2,10-1,70 mm, tendo melhores resultados em ambos, com 24 horas de contato (6,3648 e 5,5843 g/g, respectivamente). Enquanto o pior valor de sorção foi obtido pelo biosorvente de granulometria <2,10 mm, no tempo de contato de 5 minutos.

Pode-se notar também que para as três faixas granulométricas maiores houve uma queda na sorção após 40 e 60 minutos de contato com o óleo, seguido de alta na sorção, quando em contato por 24 horas. Já para o biosorvente com granulometria de >420 µm, houve um decréscimo na sorção desde o tempo de contato de 5 minutos até 60 minutos, e um acréscimo ao longo de 24 horas de contato com o óleo.

Moreira e Seo (2017) estudando fibras da casca de laranja como bioadsorvente, mostram que menores granulometrias são mais eficientes na sorção do biodiesel e da gasolina sendo que o melhor tempo variou pou de 5 a 60 minutos, assim tendo mais eficiência do material de 5 a 15 minutos, como no presente trabalho que devido a maior superfície específica a amostra com granulometria menor a 420 µm foi mais eficiente e seu melhor tempo variou pouco de 5 minutos a 24 horas, conseguindo melhor eficiência das fibras de *Eucalyptus* de 5 a 20 minutos como mostra a tabela acima.

Avaliando a capacidade de sorção de fibras naturais de *Arundo donax*, uma grama perene pertencente à família Poaceae que cresce naturalmente em todo o mundo graças à sua capacidade de tolerar diferentes condições climáticas, Fiore et al (2019) concluíram que as fibras tem boas capacidades de absorção, sendo absorvido de cinco a seis vezes o sua massa em óleo. Também concluíram que eventualmente, dependendo do tamanho e granulometria da fibra, as propriedades de adsorção foram relacionadas à microestrutura e morfologia das fibras de *Arundo donax*, o que pode ser levado em consideração pelo presente trabalho.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir dos resultados encontrados neste trabalho, pode-se concluir que, em concordância com a literatura especializada, quanto menor a granulometria, maiores foram as adsorções de óleo pelo biosorvente a base de fibras de eucalipto, devido a sua maior superfície de contato.

A desfibrilação mecânica já é uma realidade na indústria madeireira, tornando o processo de obtenção das fibras rápido. O tempo que melhor obteve-se resultado foi o tempo de 5 minutos de contato com o óleo. Podendo-se concluir que o processo é viável e rápida a limpeza de óleos derramados.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, à Fapemig e à Capes pelo apoio prestado, e a todos que colaboraram de alguma forma para o desenvolvimento deste trabalho.

REFERÊNCIAS

ANNUNCIADO, T. R. Estudo da *Chorisia Speciosa* e outras fibras vegetais com sorventes para o setor de petróleo. Dissertação de mestrado. Programa de pós-graduação em engenharia. Universidade federal do Paraná – UFPR, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 13999: papel, cartão, pastas celulósicas e madeira: determinação do resíduo (cinza) após a incineração a 525°C. Rio de Janeiro, 2003. 4 p.

BRUN, E. J. *et al.* Caracterização energética da madeira de três materiais genéticos de *Eucalyptus* sp.. **FLORESTA**, Curitiba, v. 48, n. 1, p. 87-92, nov./2017.

FIGLIO, V.; PIPEROPOULOS, E.; CALABRESE, L. Assessment of *Arundo donax* Fibers for Oil Spill Recovery Applications. **Fibers**, v. 7, n. 74, p. 1-16, ago./2019.

FRANKLIN, G.L. “Preparation of thin sections of synthetic resins and wood-resin composites, and a new macerating method for wood”, **Nature**, 155 (3924): 51 (1945).

GOMIDE, J. L.; DEMUNER, B. J. Determinação do teor de lignina em material lenhoso: Método Klason modificado. **O Papel**, São Paulo, v. 47, n. 8 p. 36-38, 1986.

GOLDSCHMID, O. Ultraviolet spectra. In: SARKANEN, K. V.; LUDWIG, C. H. Lignins: occurrence, formation, structure and reactions. New York: John Wiley **Interprice**, 1971. p. 241-298.

HAUSSARD, Murielle; GABALLAH, Ibrahim; DE DONATO, Philippe; BARRES, Odile; MOUREY, Andre. Use of treated bark for the removal of lipids from water. **Journal of the Air & Waste Management Association**, Vandoeuvre, Fr, v. 52, n. 1, p. 76-83, 2002. 1 CD-ROM

HAUSSARD, M.; GABALLAH, N.; KANARI, Ph. DE DONATO; BARRES, O; VILLIERAS, F. Separation of hydrocarbons and lipid from water using treated bark, **Water Research**, v. 37, p. 362-374, 2003.

Ibama, 2019. Acesso em 10 de janeiro de 2021. <https://www.natura.com.br/blog/sustentabilidade/oleo-no-nordeste-saiba-o-que-voce-pode-fazer?raccoon_param1=sustentabilidade-conteudos&raccoon_param2=oleos-no-nordeste&cnddefault=true&gclid=EA1aIQobChMI8fK4wMTW6AIVCxCRCh0EXATvEAA_YASAAEgJK-vD_BwE>

LAZZARI, L. K. *et al.* Caracterização de aerogéis de celulose com adição de metiltrimetoxissilano (MTMS) para adsorção de petróleo. **SCIENTIA CUM INDUSTRIA**, v. 6, n. 3, p. 1-6, jan./2018.

MOREIRA, T. M.; SEO, E. S. M. Caracterização e utilização das fibras da casca da laranja como biossorbente na recuperação de corpos hídricos contaminados por derramamento de derivados do petróleo. **Anais do Congresso ABES**. 2017.

OLIVEIRA, N. G. D. de. **PROPRIEDADES ACÚSTICAS DE PEREIRO (*Aspidosperma pyrifolium* MART. & ZUCC), PAU-BRANCO (*Auxemma oncocalyx* (Allemao) Taub.) E EUCALIPTO (*Eucalyptus urograndis*)**. Monografia apresentada à Universidade Federal Rural do Semi-Árido. 2020. 76 p. 2020.

RIBEIRO, T.H., RUBIO, J., SMITH, R.W., RUBIO, J. Sorption of oils by a nonliving biomass of a *Salvinia* sp. **Environmental Science and Technology**, v. 34, n. 24, p. 5201-5205, 2000.

ROACH, P.; ET AL. Progress in superhydrophobic surface development. **Soft Matter**, v. 4, n. 2, p. 224-240, 2008.

SBARDELLA, M. **Avaliação da qualidade da madeira de *Eucalyptus dunnii* visando a produção de polpa celulósica** / Marina Sbardella; orientado: Magnos Alan Vivian, 2018. 34 p.

SOUSA JUNIOR, C. S. Comportamento reológico de dispersões aquosas em óleo leve pesado. In: Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás, 5., 2009, Fortaleza-CE. Ceará: Universidade Federal do Ceará, 2009. p. 7.

TALGATTI, M. *et al.* Caracterização anatômica de clones comerciais de *Eucalyptus* para a produção de papel. **BIOFIX Scientific Journal**, Paraná, v. 5, n. 1, p. 65-70, dez./2020.

TAPPI - Technical Association of the Pulp and Paper Industry. TAPPI test methods T 204 om-88: solvent extractives of wood and pulp. Atlanta: Tappi Technology Park, 1996. v.1.

WEI, Q.F., MATHER, R.R., FOTHERINGHAM, A.F., YANG, R.D. Evaluation of nonwoven polypropylene oil sorbents in marine oil-spill recovery. **Marine Pollution Bulletin**, v. 46, n. 6, p. 780-783, 2003.

YUAN, Y.; ET AL. Contact angle and wetting properties In: Surface science techniques. **Springer Berlin Heidelberg**, p. 3-34, 2013.