



MARINA RATES PIRES

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE FIBRAS
MODIFICADAS DE *EUCALYPTUS* NA SORÇÃO DE
PETRÓLEO**

**LAVRAS – MG
2024**

MARINA RATES PIRES

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE FIBRAS MODIFICADAS DE *EUCALYPTUS*
NA SORÇÃO DE PETRÓLEO**

Defesa de tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, área de concentração em Caracterização em Produtos Madeireiros, para a obtenção do título de Doutor.

Prof. Dr. Fábio Akira Mori
Orientador

Prof. Dr. Irineu Petri Júnior
Coorientador

**LAVRAS – MG
2024**

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

Pires, Marina Rates.

Estudo do comportamento de fibras modificadas de *Eucalyptus*
na sorção de petróleo / Marina Rates Pires. - 2024.

81 p. : il.

Orientador(a): Fábio Akira Mori.

Coorientador(a): Irineu Petri Júnior.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Lavras, 2024.

Bibliografia.

1. Tecnologia da Madeira. 2. Sorção de Petróleo. 3.
Biosorventes. I. Mori, Fábio Akira. II. Petri Júnior, Irineu. III.
Título.

MARINA RATES PIRES

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE FIBRAS MODIFICADAS DE *EUCALYPTUS*
NA SORÇÃO DE PETRÓLEO
STUDY OF THE BEHAVIOR OF MODIFIED EUCALYPTUS FIBERS IN OIL
SORPTION**

Defesa de tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, área de concentração em Caracterização em Produtos Madeireiros, para a obtenção do título de Doutor.

APROVADA em 23 de agosto de 2024.

Dr. Fábio Akira Mori - UFLA

Dr. Irineu Petri Júnior - UFLA

Dr. João Moreira Neto - UFLA

Dra. Cassiana Alves Ferreira - UC

Dr. Mário Sérgio Lorenço - UFLA

Prof. Dr. Fábio Akira Mori
Orientador

Prof. Dr. Irineu Petri Júnior
Coorientador

LAVRAS – MG
2024

*À minha mãe, sua força, amor e apoio inabalável me deram coragem para seguir em frente.
Ao meu pai, sua memória continua a iluminar meu caminho e a inspirar cada conquista. Esta
tese é um reflexo de tudo o que me ensinaram e do amor que sempre me deram.*

Dedico.

AGRADECIMENTOS

Deus, obrigada por orquestrar os encontros certos e as despedidas necessárias, transformando cada momento da minha vida.

Pai (*in memorian*) e Mãe, obrigada por sempre serem a minha base e a minha maior inspiração.

Família, obrigada por não desistirem de mim e sempre apoiar minhas decisões. Meus avós (*in memorian*), obrigada por terem sido nossa fortaleza.

Professor Fábio, o melhor orientador que eu poderia ter durante toda essa jornada de UFLA, obrigada por todo ensinamento, orientação e dedicação. Professor Irineu, obrigada por todas as conversas, por sanar minhas dúvidas, por todos aprendizados e paciência.

Todos os amigos que fiz durante os 13 anos e 3 meses de Laboratório de Anatomia da Madeira, minha segunda família em Lavras, obrigada pelas conversas, insights, cafés, confraternizações e dias corridos de trabalho. São tantos nomes que não caberia aqui.

Ao NEAPQuiM, núcleo que estive presente desde a fundação e tive a honra de coordenar durante a pandemia, aprender tanto com todos, crescer, me dedicar, meu muito obrigada a todos os membros e ex-membros.

Amigos do grupo “Eng. Florestal”, agradeço pelas conversas online e por vibrarem comigo sempre. Amigas da “Eita lelê”, obrigada por serem meu ponto de equilíbrio e por manter minha a saúde mental em dia.

Marcelo, um dos melhores encontros que Deus poderia ter arquitetado. Obrigada por ser o melhor companheiro, namorado, amigo e cúmplice. Você é meu horizonte.

Dianessa e Heloíse, obrigada por ainda serem meu apoio e não me deixando desistir nunca. Marcella, obrigada pelos momentos de desabafo e de descontração. Douglas, Thiago, Fabíola e Nayara, obrigada por todas as horas de conversas sem fim, barzinhos e parcerias de sempre. Thálita e Rafaella, obrigada pela oportunidade de crescer com vocês, me tornando cada dia uma mulher melhor.

PPG Ciência & Tecnologia da Madeira, técnicos, professores e colegas, obrigada por se disponibilizarem ao propósito de viver a ciência todos os dias, a compartilhar ensinamentos e dividir o tempo de pós-graduação.

Universidade Federal de Lavras, meu mais sincero obrigada a esta instituição que literalmente virou minha segunda casa, que agora encerro um ciclo muito especial e que irei levar com tanto carinho para o resto de minha vida.

Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) obrigada pelo apoio financeiro, sendo fundamental para tornar este sonho realidade.

E a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para esta conquista, e que, por falha de minha parte, não foram citados, a minha eterna gratidão!

RESUMO

As fibras lignocelulósicas destacam-se por sua capacidade de adsorver óleo, podendo ser uma solução promissora para conter derramamentos de óleo. Embora a sorção seja amplamente empregada, há preocupações quanto à acessibilidade, eficiência e viabilidade em uma economia circular sustentável. Este estudo enfoca a viabilidade do uso de fibras de eucalipto, naturais e modificadas, para remoção de petróleo da água, bem como a caracterização dos bio sorventes. As fibras de eucalipto, materiais lignocelulósicos de fonte renovável e biodegradável, foram empregadas em quatro granulometrias e modificadas quimicamente com tratamentos de álcali e ácido, para a avaliação de seus efeitos na sorção de petróleo. A caracterização incluiu mensuração em relação ao comprimento, largura e diâmetro do lume das fibras naturais, hidrofobicidade, oleofilicidade, umidade, teor de gordura, análise química e FTIR. Testes de sorção foram realizados em petróleo cru de diferentes viscosidades, e sua mistura com água do mar em sistemas estático e agitado. Os resultados mostraram que as fibras de eucalipto *in natura* apresentaram maior capacidade de sorção com a diminuição da granulometria. Ademais, a capacidade de sorção da fibra *in natura* >420 µm obteve a capacidade máxima de $17,99 \pm 0,528$ g.g⁻¹ de bio sorvente em sistema seco. A capacidade de adsorção do material natural superou a do material comercial usado para comparação, com resultados de capacidade de sorção máxima de $17,99 \pm 0,528$ e $13,13 \pm 0,093$ g.g⁻¹ de bio sorvente em sistema seco, respectivamente. Houve diminuição significativa do ângulo de contato após modificação com hidróxido de sódio, consequentemente, a capacidade de sorção de petróleo deste bio sorvente também reduziu. Ainda assim, os bio sorventes naturais e modificados são considerados hidrofóbicos. Conclui-se que as fibras de eucalipto, naturais e modificadas, apresentam potencial no uso como bio sorventes para remoção de óleo em ambientes aquáticos, quando comparado a outros bio sorventes estudados.

Palavras-chaves: Derramamento de óleo, limpeza sustentável, bio sorventes, oleofilicidade.

ABSTRACT

Lignocellulosic fibers stand out for their ability to adsorb oil, presenting a promising solution for containing oil spills. Although sorption is widely employed, concerns remain regarding accessibility, efficiency, and feasibility within a sustainable circular economy. This study focuses on the feasibility of using eucalyptus fibers, both natural and chemically modified, for the removal of oil from water, as well as the characterization of the biosorbents. Eucalyptus fibers, which are renewable and biodegradable lignocellulosic materials, were used in four granulometries and chemically modified with alkali and acid treatments to evaluate their effects on oil sorption. The characterization included measurements of the length, width, and lumen diameter of the natural fibers, hydrophobicity, oleophilicity, moisture content, fat content, chemical analysis, and FTIR. Sorption tests were conducted with crude oil of different viscosities and its mixture with seawater in static and agitated systems. The results showed that natural eucalyptus fibers exhibited greater sorption capacity with decreasing granulometry. Furthermore, the sorption capacity of natural fibers $>420\text{ }\mu\text{m}$ achieved a maximum capacity of $17.99\pm0.528\text{ g.g}^{-1}$ of biosorbent in a dry system. The adsorption capacity of the natural material surpassed that of the commercial material used for comparison, with maximum sorption capacities of 17.99 ± 0.528 and $13.13\pm0.093\text{ g.g}^{-1}$ of biosorbent in a dry system, respectively. There was a significant reduction in the contact angle after modification with sodium hydroxide, which consequently reduced the oil sorption capacity of this biosorbent. Nevertheless, both natural and modified biosorbents are considered hydrophobic. It is concluded that eucalyptus fibers, both natural and modified, show potential for use as biosorbents for oil removal in aquatic environments when compared to other studied biosorbents.

Keywords: Oil spill, sustainable cleaning, biosorbents, oleophilicity.

INDICADORES DE IMPACTO

A pesquisa intitulada Estudo do Comportamento de Fibras Modificadas de Eucalyptus na Sorção de Petróleo apresenta impactos significativos tanto nos âmbitos científico, ambiental, quanto nos âmbitos social e econômico. No âmbito científico, contribui para o desenvolvimento de aplicações de fibras lignocelulósicas, ampliando o entendimento sobre como tratamentos químicos influenciam sua capacidade de sorção, além de estimular a pesquisa em economia circular. Ambientalmente, promove soluções sustentáveis, utilizando materiais biodegradáveis e renováveis para mitigar o impacto de derramamentos de óleo, preservando ecossistemas aquáticos. Socialmente, apoia a proteção de comunidades costeiras e incentiva a adoção de práticas de limpeza ambiental sustentáveis. No âmbito econômico, oferece uma alternativa de baixo custo, baseada em recursos naturais abundantes, reduzindo a dependência de tecnologias sintéticas. Alinhada aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) 6, 12, 13 e 14, propostos pela ONU, esta pesquisa destaca-se pela contribuição à proteção da água, produção responsável, mitigação de impactos climáticos e conservação da vida aquática, demonstrando potencial para transformar práticas de resposta a desastres ambientais em nível global.

IMPACT INDICATORS

The research entitled Study of the Behavior of Modified Eucalyptus Fibers in Oil Sorption has significant impacts in the scientific, environmental, social and economic spheres. In the scientific sphere, it contributes to the development of applications for lignocellulosic fibers, expanding the understanding of how chemical treatments influence their sorption capacity, in addition to stimulating research in circular economy. Environmentally, it promotes sustainable solutions, using biodegradable and renewable materials to mitigate the impact of oil spills, preserving aquatic ecosystems. Socially, it supports the protection of coastal communities and encourages the adoption of sustainable environmental cleanup practices. In the economic sphere, it offers a low-cost alternative, based on abundant natural resources, reducing dependence on synthetic technologies. Aligned with Sustainable Development Goals (SDGs) 6, 12, 13 and 14, proposed by the UN, this research stands out for its contribution to water protection, responsible production, mitigation of climate impacts and conservation of aquatic life, demonstrating potential to transform practices in response to environmental disasters at a global level.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Litoral de Karachi, Paquistão	24
Figura 2 - Comportamento padrão do intemperismo de uma mancha de óleo médio.....	25
Figura 3 - Processo de sorção em um sólido adsorvente.....	29
Figura 4 - Estrutura de uma cadeia de celulose.....	33
Figura 5 - Estrutura dos monossacarídeos componentes das hemiceluloses.....	33
Figura 6 - Esquema de uma estrutura química da lignina de folhosas.....	34
Figura 7 - Fibras de Eucalyptus em diferentes granulometrias.....	37
Figura 8 - Análise de viscosidade do petróleo.....	43
Figura 9 - Imagens do ângulo de contato dos bioissorventes naturais.....	48
Figura 10 - Imagens do ângulo de contato dos bioissorventes modificados.....	49
Figura 11 - Espectros FTIR: Bioissorventes naturais e modificados.....	50
Figura 12 - Análise de seletividade dos bioissorventes.....	52
Figura 13 - Análise de seletividade dos bioissorventes modificados.....	53
Figura 14 - Imagem de MEV dos bioissorventes do Tipo A e B após sorção de petróleo no sistema seco.....	63
Figura 15 - Imagem de MEV dos bioissorventes modificados antes e após os testes de sorção no sistema seco.....	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Resultados médios de umidade dos Biossorventes <i>in natura</i> e modificados.....	45
Tabela 2 - Constituintes químicos das fibras vegetais.....	46
Tabela 3 - Resultados médios do teor de lipídeos nos biossorventes.....	47
Tabela 4 - Ângulo de contato (°) encontrados para os biossorventes naturais.....	48
Tabela 5 - Ângulo de contato (°) dos biossorventes modificadas quimicamente.....	49
Tabela 6 - Valores médios de viscosidade, densidade e ° API dos óleos estudados.....	52
Tabela 7 - Sorção (g/g) no sistema seco dos biossorventes naturais.....	54
Tabela 8 - Sorção (g/g) no sistema estático dos biossorventes naturais.....	56
Tabela 9 - Sorção (g/g) no sistema dinâmico dos biossorventes naturais.....	58
Tabela 10 - Sorção (g/g) dos biossorventes modificados nos três sistemas estudados em óleo C.....	60
Tabela 11. Caracterização anatômica das diferentes fibras vegetais.....	62

LISTA DE SIGLAS

°API *American Petroleum Institute*

a.s. Absolutamente seco

ABNT Associação Brasileira de normas Técnicas

ANP Agência nacional de petróleo

ASTM *American Society for Testing and Materials*

ATR Refletância Total Atenuada

CETESB Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

DIC Delineamento inteiramente casualizado

EPA *Environmental Protection Agency*

FTIR Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

H₂SO₄ Ácido sulfúrico

IBA Instituto Brasileiro da Árvore

IBAMA Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis

IEA Agência Internacional de Energia

IEA *International Energy Agency*

ITOPF *International Tanker Owners Pollution Federation*

LMV Laboratório Microscopia Eletrônica e análise estrutural

MEV Microscopia Eletrônica de Varredura

MO Microscopia ótica

NaOH Hidróxido de sódio

NBR Norma Brasileira

PBMA Polibutílmecrilato

PS Poliestireno

RN Rio Grande do Norte

TAPPI *Technical Association of the Pulp and Paper Industry*

UAECIA Unidade Acadêmica Especializada em Ciências Agrárias

UEPAM Unidade Experimental em Painéis de Madeira

UFLA Universidade Federal de Lavras

UNEP *United Nations Environment Programme*

UNEP *United Nations Environment Programme*

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	16
2 OBJETIVOS.....	17
2.1 Objetivo geral	17
2.2 Objetivos específicos.....	17
3 REVISÃO DE LITERATURA	18
3.1 Petróleo.....	18
3.2 Acidentes com derramamento de petróleo	20
3.3 Processos pós derramamento.....	23
3.4 Métodos de remediação	26
3.5 Adsorção.....	28
3.6 Materiais adsorventes	30
3.7 Fibras vegetais como bioadsorventes	32
3.7.1 Modificação química de bioadsorventes	36
4 MATERIAL E MÉTODOS.....	37
4.1 Modificação das fibras.....	38
4.1.1 Tratamento químico com ácido e álcali.....	38
4.2 Caracterização dos biossorventes	38
4.2.1 Umidade	39
4.2.2 Análise química	39
4.2.3 Teor de Gordura.....	40
4.2.4 Ângulo de contato.....	40
4.2.5 Análise espectroscópica.....	41
4.2.6 Análise microscópica.....	41
4.3 Caracterização do petróleo	42
4.3.1 Densidade	42
4.3.2 Viscosidade.....	42
4.3.3 °API	43
4.4 Análise de seletividade	43
4.5 Análise de sorção.....	44
4.6 Análises estatísticas	45
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	45
5.1 Caracterização das fibras vegetais	45
5.1.1 Umidade	45
5.1.2 Análise química das fibras <i>in natura</i>	46

5.1.3 Teor de lipídeos	47
5.1.4 Ângulo de contato.....	48
5.1.5 Análise espectroscópica.....	50
5.2 Caracterização do petróleo	51
5.3 Análise de seletividade	52
5.4 Análise de sorção.....	53
5.5 Análise de sorção fibras modificadas	58
5.6 Análise microscópica.....	62
6 CONCLUSÃO.....	64
REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO	66

1 INTRODUÇÃO

A crescente demanda global por energia e os impactos ambientais associados ao uso de combustíveis fósseis têm fomentado o desenvolvimento de estratégias sustentáveis para a mitigação de danos ecológicos. Nesse contexto, o petróleo, apesar de continuar sendo uma das principais fontes de energia mundial, apresenta um paradoxo significativo: sua exploração e transporte são frequentemente associados a desastres ambientais de grande magnitude, como derramamentos em ecossistemas marinhos. Esses eventos, além de comprometerem a biodiversidade, geram impactos sociais e econômicos de longo prazo.

Diante dessa problemática, destaca-se a necessidade de técnicas eficazes para contenção e remoção de petróleo em ambientes aquáticos. Embora existam métodos consolidados, como barreiras físicas e dispersantes químicos, muitos deles possuem limitações em seu uso, como custo elevado, baixa eficiência em determinadas condições ambientais e impactos severos ao meio ambiente. Nesse cenário, materiais biossorbentes de origem vegetal surgem como uma alternativa promissora, devido à sua biodegradabilidade, abundância e capacidade intrínseca de adsorver óleos.

As fibras lignocelulósicas, em especial as provenientes do *Eucalyptus* sp., têm se mostrado particularmente eficazes nesse papel, combinando características estruturais que favorecem a oleofilicidade e a hidrofobicidade. Este estudo investiga o potencial dessas fibras, tanto *in natura* quanto modificadas quimicamente, como biossorbentes para remoção de petróleo em ambientes aquáticos. A pesquisa explora a influência de variáveis como granulometria, modificações químicas e condições experimentais (sistemas estático e dinâmico), com o objetivo de compreender os mecanismos de sorção e avaliar a viabilidade do material.

A relevância deste trabalho reside na contribuição para a ciência dos materiais sustentáveis e para a mitigação de impactos ambientais causados por derramamentos de petróleo. Nesse contexto, o principal desafio é encontrar novos materiais que sejam ecológicos, reutilizáveis e recicláveis, além de terem alta capacidade de adsorção, a fim de simplificar os procedimentos de descarte no final de sua vida útil e otimizar a relação custo/benefício, como por exemplo, o emprego de fibras vegetais.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo deste estudo foi investigar a capacidade de adsorção de petróleo por fibras de *Eucalyptus urograndis* e *Eucalyptus sp.* naturais e modificadas e sua utilização como material bioissorvente para limpeza e remoção de petróleo provenientes de derramamentos na superfície de água marinha.

2.2 Objetivos específicos

- Caracterizar microestruturalmente as fibras de eucalipto *in natura* e modificadas, utilizando microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Determinar as propriedades físico-químicas das fibras, incluindo comprimento, largura, diâmetro do lume, hidrofobicidade, oleofilicidade, teor de gordura, composição química e espectroscopia por infravermelho com transformada de Fourier (FTIR);
- Analisar as características dos petróleos utilizados nos ensaios, incluindo densidade, viscosidade e °API;
- Realizar testes de adsorção em três sistemas distintos: seco, estático e dinâmico, utilizando fibras *in natura* e modificadas;
- Avaliar a eficiência de sorção de petróleo bruto e seus derivados pelas fibras em diferentes granulometrias, identificando o impacto do tamanho das partículas no desempenho do bioissorvente;
- Comparar a capacidade de adsorção entre as fibras de eucalipto e um material comercial, amplamente utilizado como referência;
- Investigar a influência das modificações químicas na eficiência de sorção, determinando os efeitos do aumento da hidrofobicidade e oleofilicidade;
- Validar o potencial das fibras de eucalipto como uma alternativa sustentável e eficiente em comparação com bioissorventes sintéticos amplamente utilizados.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Petróleo

A difusão da utilização do petróleo e o consequente aumento da dependência deste combustível se ampliaram a partir da Primeira Guerra Mundial, caracterizando-o como uma das principais commodities do mercado mundial (FERNANDES, 2009). Embora haja uma desaceleração no crescimento da demanda global por petróleo, especialmente devido à contração na China em 2024, a produção e o consumo de petróleo ainda desempenham papel central no mercado de energia global, de acordo com o descrito pela Agência Internacional de Energia (IEA, 2024).

De acordo com o Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (2023), os cinco maiores produtores mundiais atualmente são: Estados Unidos, que permanece sendo o maior produtor mundial de petróleo, com volume médio de 17,8 milhões de barris/dia (18,9% do total mundial). A Arábia Saudita ocupa novamente o segundo lugar no ranking, com produção média de 12,1 milhões de barris/dia (12,9% do total mundial), um acréscimo de 10,8% ante 2021. Em seguida vem, com 11,2 milhões de barris/dia (11,9% do total mundial), Canadá (5,9% do total mundial) e Iraque (4,8% do total mundial) (ANP, 2023).

A Agência Internacional de Energia (IEA, 2021) estima que o consumo aumentará 50% até 2030 e os maiores consumidores continuam sendo os EUA, a China e a Índia (ANP, 2023). A demanda por energia continuará aumentando e os preços crescentes estimularão o interesse por jazidas de petróleo e gás em águas profundas do oceano, antes consideradas muito onerosas para serem extraídas (HEIN, 2018; IEA, 2024).

Acompanhando o crescimento da produção de petróleo no mundo, a Petrobras, empresa líder no setor petrolífero no Brasil, atualmente mantém uma produção de aproximadamente 2,7 milhões de barris de óleo equivalente por dia, conforme os dados divulgados no terceiro trimestre de 2024, além disso, o plano de expansão inclui a entrada em operação de novas unidades ampliando a capacidade de processamento de petróleo e gás natural no Brasil (PETROBRAS, 2024).

De acordo com Martins (2013), apesar do entusiasmo com as perspectivas de sucesso econômico, ressalta-se que atividades da indústria petrolífera em águas profundas e ultra profundas é um desafio em que acarreta vários riscos, tanto para as atividades exploratórias

quanto para a vida humana e ao ecossistema marinho, pois é um ambiente em que requer equipamentos com tecnologia específica devido aos riscos ambientais envolvidos.

A petroquímica é um dos principais impulsionadores pela variedade de produtos químicos derivados do petróleo e do gás natural, os quais são fundamentais na fabricação de muitos produtos que satisfazem essa demanda crescente. Como exemplos, pode-se incluir itens de cuidados pessoais, conservantes de alimentos, fertilizantes, móveis, tintas e lubrificantes para fins automotivos e industriais (IEA, 2021; LEVI & CULLEN, 2018; MAHJOUBI et al., 2018).

Segundo Oliveira (2017) o petróleo é encontrado por todo o mundo a várias profundidades sob continentes e oceanos, formado através da decomposição de materiais orgânicos sob intensa pressão e isolamento.

Para que o óleo seja mais bem aproveitado, é necessário conhecer sua composição química, a qual irá variar de acordo com sua origem. Por essa razão, é difícil fornecer uma composição detalhada do petróleo (ZHU et al., 2001; BATA et al., 2018; AL-HAWASH et al., 2018).

De acordo com Thomas (2004) os principais grupos de componentes dos óleos são:

- Hidrocarbonetos saturados, constituem o maior grupo, formado por alcanos de cadeia normal (n-parafinas), isoalcanos (isoparafinas) e cicloalcanos (naftenos);
- Hidrocarbonetos aromáticos, compreendem os aromáticos propriamente ditos, os naftenoaromáticos e os benzotiofenos e seus derivados (que contém hetero ciclos com enxofre);
- Resinas e asfaltenos, são moléculas grandes, com alta relação carbono/hidrogênio e presença de enxofre, oxigênio e nitrogênio (de 6,9 a 7,3%).

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

O petróleo bruto tem massa específica menor que a da água com valor entre 800 e 950 kg/m³, viscosidade dinâmica a 50 °C em torno de 180 cP, coloração negra a castanha e composição que varia de acordo com sua origem. Devido à composição complexa e à versatilidade das substâncias que o compõe, o petróleo fornece vários produtos de elevado valor comercial, de combustíveis a matérias-primas, o que justifica economicamente o seu volume de exploração (AL-SAHHAH, ELKILANI, FAHIM, 2011; SHELL, 1986).

3.2 Acidentes com derramamento de petróleo

A indústria do petróleo impõe um alto custo ao meio ambiente marinho, costeiro e de mangue. Estes ambientes são comumente afetados por acidentes envolvendo o petróleo, tornando-os particularmente mais sensíveis a esse tipo de poluição (NARDELI et al., 2016; MAHJOUBI et al., 2018).

Os efeitos após o contato do petróleo e seus derivados, com organismos vivos podem variar com os níveis de intensidade, tipo e duração da resposta. Esses efeitos podem levar desde a ausência de alterações observáveis até a destruição completa de um ecossistema (IBAMA, 2014). No que se diz respeito à saúde humana, podemos destacar os efeitos multagênicos e cancerígenos de alguns constituintes do petróleo (WAHI et al., 2013; YANG et al., 2009).

Qualquer derramamento de petróleo é desastroso, seja ecológica, econômica e socialmente. Geram impactos negativos imediatos e à longo prazo no meio ambiente, que podem durar décadas. Contaminações graves por óleo em corpos d'água trazem efeitos adversos sobre os organismos aquáticos, a economia e atividades turísticas, devido às propriedades de revestimento e aderência, bem como aparência e cheiro desagradáveis (SANTANDER, RODRIGUES, RUBIO, 2011).

As falhas de equipamentos e erros humanos dão origem aos riscos de incidentes catastróficos. No caso de erros humanos, são os causadores de pelo menos 80 % dos acidentes com petroleiros. Tais erros incluem fadiga, causada por excesso de trabalho, perícias inadequadas nas embarcações, má comunicação ou o uso de cartas de navegação desatualizadas, além de violação dos protocolos de navegação e códigos de vigilância. Porém, raramente são listadas como causas em bancos de dados de acidentes de transporte (MICHEL & FINGAS, 2016; SHAPIRO, 2017; CHEN et al., 2018; TANG et al., 2018; WAN & CHEN, 2018).

Dados da ITOPF (*International Tanker Owners Pollution Federation*), órgão que dá assistência técnica em casos de derramamento, por razões históricas, os vazamentos são caracterizados por quantidade: menor que 7 toneladas, entre 7 e 700 toneladas e maior que 700 toneladas (ITOPF, 2023).

O número de grandes vazamentos (>700 t) tem diminuído desde os primeiros registros na década de 1970 e a maioria dos acidentes é de médio ou pequeno porte (ITOPF, 2023). Segundo o Anuário publicado pela ITOPF (2023), o número acidentes diminuiu em mais de 90%, de 79 na década de 1970 para 6,3 na década de 2010, e permanece em um nível semelhante na década atual. O relatório cita que em 2023, foram registrados apenas um grande derramamento (>700 toneladas) e nove derramamentos médios (7-700 toneladas). Essa redução

é atribuída à pressão dos órgãos ambientais sobre a indústria petrolífera para que invistam mais em métodos de prevenção de acidentes (LOPES, 2007; EPA, 2024). Mas apesar de redução considerável, os acidentes ainda persistem, sendo responsáveis por diversas devastações ambientais.

O primeiro desses desastres ocorreu em 1967, quando o petroleiro Torrey Canyon derramou 119.000 toneladas de petróleo perto das Ilhas Scilly, no sudoeste da Inglaterra. O petróleo formou uma mancha de cerca de 1000 quilômetros quadrados e causou uma poluição maciça nas costas de Cornwall, Guernsey, nas Ilhas do Canal, e na França (SIMPSON, 1968; MORGAN, 1994; ATLAS, 1991).

Após tentativas fracassadas de mitigar o derramamento de petróleo, o governo britânico ordenou a destruição do navio petroleiro Torrey Canyon por meio de bombardeio aéreo na esperança de que o óleo restante fosse queimado. A operação foi parcialmente bem-sucedida, mas não impediu que o petróleo poluísse muitas partes do sudoeste da Inglaterra, levando à morte de milhares de aves marinhas e ameaçando a subsistência de muitos moradores locais. Além disso, o uso excessivo e indiscriminado de dispersantes precoces e agentes de limpeza à base de solvente causou danos ambientais significativos. Esse incidente foi um dos primeiros grandes desastres de petroleiros a receber ampla cobertura da mídia e levou a acordos internacionais para a compensação por danos causados por derramamentos de navios-tanque, além de chamar a atenção para os perigos dos dispersantes (ZUCKERMAN, 1967; PETROW, 1968; SOUTHWARD & SOUTHWARD, 1978).

Em março de 1989, o petroleiro Exxon Valdez, encalhou em Prince William Sound, no Golfo do Alasca, derramando petróleo (37.000 toneladas) ao longo de 2000 quilômetros de costa que incluía vários santuários de aves e reservas naturais. Até hoje, algumas áreas ainda estão contaminadas com resíduos de petróleo, que se degradaram muito lentamente nas baixas temperaturas do Alasca (MORGAN, 1994; ATLAS, 1991; PETERSON et al., 2003).

No derramamento de óleo do Exxon Valdez, houve tentativas limitadas de dispersar e queimar o óleo, mas a resposta se concentrou principalmente em conter e recuperar o óleo derramado. Menos de 10% do volume original do derramamento foi recuperado da superfície do mar. Devido à área selvagem esplendidamente cênica e importante vida selvagem, a resposta foi uma das mais caras para um derramamento de óleo de um navio, com mais de 10.000 trabalhadores empregados no auge das operações de limpeza, muitos deles na limpeza da costa, muitas vezes em áreas remotas. O custo de limpeza só para o primeiro ano foi de mais de US\$ 2 bilhões, e a Exxon Mobil teria pago US\$ 4,3 bilhões como consequência do vazamento (RICE et al, 1996; WELLS et al, 1995; GALT et al, 1991).

Derramamentos de óleo são uma preocupação global. Poluição por petróleo e seus derivados não representam somente uma perda física de material, mas também irão produzir efeitos negativos para a fauna, a flora e a vida humana, afetando a economia, turismo e lazer devido às propriedades destes materiais (LIM; HUANG, 2007 a, b; ANNUNCIADO et al., 2005a).

De acordo com o *United Nations Environment Programme* (UNEP, 2006), os vazamentos de petróleo provocam impactos severos nos ecossistemas marinhos e costeiros, e as políticas públicas para prevenção destas ocorrências têm, historicamente, se provado ineficientes.

Em relação a acidentes mais recentes, em 2011, houve o vazamento de cerca de 3.700 barris, do Campo de Frade devido à perda do controle do poço, localizado na Bacia de Campos (RJ).

Um caso ainda mais recente foi o surgimento de manchas-órfãs de óleo no Nordeste brasileiro, onde a primeira mancha surgiu no litoral da Paraíba em 30 de agosto de 2019. Esse óleo prejudicou a fauna e flora em milhares de quilômetros de costa brasileira e de acordo com Ibama (2019), mais de 2 mil toneladas de materiais atingiram a costa, afetando o ecossistema e a saúde dos voluntários que colaboraram na limpeza.

A Companhia Ambiental do Estado de São Paulo - CETESB (2011, 2012), classifica como "manchas-órfãs", aquelas manchas de óleo cuja fonte poluidora e, consequentemente, o responsável legal pelo seu tratamento, não são identificados. Podem ter origem terrestre, surgindo a partir do descarte de substâncias oleosas na rede pluvial, ou marítima, surgindo a partir do vazamento das embarcações (CETESB, 2011).

Segundo reportagem publicada pela Isto É (PRADO & FERRARI, 2020) o passo mais efetivo, até agora, foi dado pela Universidade Federal de Alagoas em que, segundo os pesquisadores, o óleo encontrado nas praias brasileiras provavelmente veio de Camarões, mais especificamente do Golfo da Guiné, e é fruto de um vazamento que ocupou uma área de 433,22 quilômetros quadrados no continente africano. A pesquisa analisou imagens a partir de satélites que registraram as primeiras imagens das manchas no Brasil.

Para se chegar aos responsáveis, a Marinha Brasileira, juntamente com a Polícia Federal vem conduzindo, de forma ininterrupta, uma investigação complexa, contanto também com o auxílio de instituições, técnicas científicas e especializadas, tanto brasileiras como estrangeiras, mas nenhum responsável foi indiciado ainda (Isto é, 2020).

O IBAMA acionou o ITOPF que prestou consultoria, inicialmente de forma remota, principalmente em modelagem de trajetória e revisão de imagens de satélite, e logo depois

vieram ao Brasil, auxiliando o IBAMA, a Marinha do Brasil e as equipes de limpeza, ajudando a determinar a extensão e gravidade da poluição e oferecendo conselhos sobre os melhores métodos e técnicas de limpeza.

Segundo relato do ITOPF (2022), em geral, a resposta foi boa, tendo em conta os desafios de responder a um derrame de petróleo numa extensão de costa tão longa, as grandes quantidades de petróleo que chegaram à costa e a falta de experiência de muitas das pessoas envolvidas. A limpeza foi realizada principalmente por trabalhadores contratados pelos municípios locais e voluntários, juntamente com pessoal da Marinha, Exército e Petrobras.

Existem inúmeros tipos de incidentes que envolvem derramamentos de óleos, os quais possuem menor monitoramento e consequentemente, torna difícil a quantificação total de petróleo e seus derivados despejados em água.

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

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

Podemos então concluir que, o petróleo derramado no mar pode ocasionar, de forma geral, danos severos a todo meio ambiente, a qualidade de vida e ao desequilíbrio social da comunidade local. Assim, compreensão do processo que poderá ocorrer após o derramamento de óleo se faz necessário para a tomada de decisão em qual método de remediação escolhido para cada caso de derramamento.

3.3 Processos pós derramamento

Conforme Annunciado et al. (2005a) quando o petróleo é derramado em meio marinho, podem ocorrer processos como o espalhamento, a evaporação, dissolução, fotólise, biodegradação e emulsificação água-óleo.

Nas primeiras 24 horas de um derrame, o espalhamento é um dos processos mais efetivos, o qual caracteriza-se pelo espalhamento horizontal na superfície da água, sendo influenciado pela ação de ventos, marés, correntezas e ondas. Óleos mais densos espalham-se de forma mais devagar. A Figura 1 mostra uma praia turística em Karachi, Paquistão, após vazamento do petroleiro TASMAN SPIRIT, que encalhou na entrada do Porto de Karachi nas primeiras horas do dia 27 de julho de 2003.

Figura 1 – Litoral de Karachi, Paquistão (27 de julho de 2003).



Fonte: ITOPF (2021)

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

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

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

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

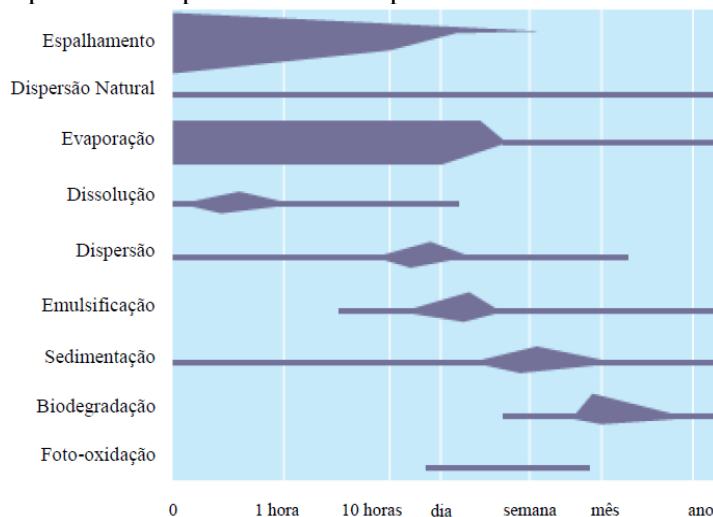
A emulsificação ocorre devido à absorção de água pelas moléculas do óleo, formando a emulsão água-óleo. Quando essas emulsões são formadas por óleos pesados, tendem a ser mais estáveis do que as de óleos leves (LOPES et al, 2007).

No processo chamado oxidação, as moléculas de hidrocarbonetos reagem com o oxigênio do ambiente, formando compostos que tendem a ser mais solúveis e tóxicos. Estas reações ocorrem preferencialmente na superfície e são relativamente lentas em comparação aos demais processos de alteração físico-química, por estarem condicionadas à quantidade de oxigênio que pode penetrar na película de óleo e pela incidência de radiação solar. Quando a oxidação é promovida pela luz solar, é chamada fotólise (LOPES et al, 2007).

Poucos óleos crus são suficientemente densos para afundar. Quando há a adesão de partículas de sedimento ou matéria orgânica ao óleo, ocorre a sedimentação. Este processo inicia-se logo após o derrame, atingindo seu pico algumas semanas depois. É um componente do intemperismo importante em áreas costeiras, onde há maior quantidade de organismos e partículas em suspensão na coluna d'água (CETESB, 2012).

Para a adoção das técnicas certas para cada acidente, os processos de intemperismo sofridos por uma mancha de óleo devem ser estudados. A Figura 2 nos mostra o padrão de comportamento de um derramamento de óleo médio típico. O comprimento da linha mostra o tempo de duração, enquanto a espessura mostra a fase mais crítica de cada etapa do processo de intemperismo sofrido pela mancha de óleo (COSTA, 2012).

Figura 2 - Comportamento padrão do intemperismo de uma mancha de óleo médio.



Fonte: Costa (2012).

O entendimento destes fenômenos permite que se ofereça uma melhor capacidade de resposta aos incidentes que envolvem vazamento de óleo, levando a uma melhor tomada de decisão nas operações de resposta. As características do óleo também influenciam estes fenômenos, sendo algumas das principais características: densidade relativa ou gravidade específica, persistência, viscosidade, ponto de fulgor, solubilidade e tensão superficial (LOPES et al., 2007).

De acordo com Calixto (2011), também irão influenciar a mancha, as condições do mar, como temperatura, pH e salinidade, e do clima, tais como umidade e radiação solar, além da presença de bactérias e materiais particulados suspensos na água. Os derramamentos de petróleo podem causar impactos em diferentes escalas de tempo, de dias a anos, ou até mesmo décadas, dependendo de suas condições (RAMSEUR, 2012).

3.4 Métodos de remediação

Quando ocorrem derramamentos ou vazamentos de petróleo e seus derivados, são utilizadas diversas tecnologias que levam em conta as características físico-químicas do fluido, como densidade, viscosidade e composição. Além disso, a escolha das técnicas de controle do vazamento depende de fatores como o tamanho do vazamento, a localização e as condições climáticas do local (SRINIVASA, 1997; NORDVIK, 1995).

A capacidade de recuperação do ambiente marinho, de acordo com a ITOPF (2021), é função, além das características do derramamento ocorrido, da sua complexidade e da sua resiliência.

A resiliência de um ecossistema é definida por Odum (2004) como a capacidade de retomo para o seu estado ou condição original após ter sofrido uma perturbação. Conceito este, diferente do conceito de resistência, que é compreendido, pelo mesmo autor, como a capacidade que um ecossistema possui de manter sua estrutura e suas características durante uma perturbação.

De acordo o Manual de Orientação da CETESB (LOPES et al., 2007), um procedimento de limpeza eficiente é aquele que permite a remoção do contaminante, gerando o menor impacto ambiental possível ao ecossistema atingido e que favorece a recuperação do ambiente no menor tempo possível. O manual também cita que basicamente todos os métodos de limpeza disponíveis atualmente irão provocar algum tipo de impacto adicional específico ao meio ambiente. Em muitos casos, os danos causados pela utilização de alguns procedimentos podem ser tão graves ou mais sérios que os gerados pelo próprio óleo, causando a total supressão da

comunidade biológica que existe no ambiente, ampliando de forma significativa o tempo requerido para a recuperação do ecossistema atingido.

Os principais métodos elencados por Lopes et al. (2007), destaca-se:

- Remoção mecânica;
- Enterramento/revolvimento do sedimento;
- Jateamento com água – alta e baixa pressão;
- Jateamento com areia;
- Jateamento com vapor;
- Remoção manual;
- Limpeza natural;
- Corte da vegetação;
- Biorremediação;
- Adsorventes;

A chave para combater a contaminação por hidrocarbonetos é a prevenção. Entretanto, também são necessários métodos eficientes, confiáveis, econômicos e éticos para tratar ambientes contaminados quando derramamentos ocorrerem (SUNI, 2006).

Garcia e La Rovere (2011) afirmam que o histórico de acidentes no setor de O&G demonstra que em derramamento de óleo, os danos à biodiversidade podem variar de mínimo à total destruição do ecossistema.

É importante a determinação das áreas mais sensíveis como prioritárias na limpeza do óleo. Assim, manguezais, marismas, planícies de marés, recifes de coral e costões rochosos abrigados são exemplos de ambientes que precisam receber cuidados especiais e, se necessário, intervenções prioritárias, por sua sensibilidade, afirmam Lopes et al. (2007).

Atualmente as técnicas disponíveis são classificadas em quatro grandes categorias - Remediação física, remediação química, remediação biológica e remediação térmica (DHAKA & CHATTOPADHYAY, 2021).

Segundo Craig et al. (2012) a combustão *in situ* é uma técnica de recuperação térmica de óleo em que o calor é gerado diretamente no reservatório pela ignição de uma pequena porção de óleo, sustentada pela injeção de ar. Embora eficiente, o processo apresenta limitações e riscos, como resíduos densos e questões de segurança, que devem ser cuidadosamente considerados antes da sua aplicação. Fatores como a barreira antifogo, proximidade de populações e condições ambientais influenciam sua viabilidade (CRAIG et al., 2012).

A remediação química utiliza dispersantes e solidificadores para limpar derramamentos de óleo (DAVE & GHALY, 2011). Segundo Craig et al. (2012), dispersantes químicos são produtos que, ao serem pulverizados no óleo, aceleram sua dispersão natural, removendo-o da superfície e minimizando impactos ambientais. Esses dispersantes contêm surfactantes e solventes, e sua aplicação deve considerar fatores como tipo e volume do óleo, condições oceanográficas e meteorológicas, e os equipamentos disponíveis (SZEWCZYK, 2006).

A remediação biológica utiliza microrganismos para acelerar a degradação natural do óleo, com eficiência variável de acordo com as características do óleo e do ambiente, como temperatura, nutrientes e oxigênio (ATLAS & CERNIGLIA, 1995; DAVE & GHALY, 2011; CRAIG et al., 2012). Essa técnica, não causa danos adicionais à comunidade e é frequentemente combinada com outros métodos de limpeza. O principal objetivo da biorremediação é minimizar o impacto de substâncias persistentes, promovendo condições favoráveis ao crescimento bacteriano e ajudando na recuperação do ecossistema após grandes acidentes (COSTA, 2008).

Segundo Dhaka e Chattopadhyay, (2021), a remediação física forma a classe de um dos métodos mais eficientes e ecológicos de remediação de derramamento de óleo. Os métodos físicos não utilizam compostos químicos e, portanto, não há necessidade de permissão prévia de agências governamentais para realizar as operações de limpeza. As técnicas de remediação física incluem barreiras, escumadeiras e materiais sorventes. As barreiras contêm o derramamento de óleo, evitando que ele se espalhe, que é posteriormente limpo com o uso de skimmers e/ou materiais sorventes ou alguma outra técnica de remediação (CRAIG et al., 2012).

3.5 Adsorção

A adsorção é amplamente reconhecida como um dos processos físicos mais eficazes para tratar águas contaminadas. É comumente utilizado em diversas indústrias para remover compostos tóxicos dos efluentes, reduzindo assim o impacto ambiental desses resíduos. A adsorção é um fenômeno pelo qual partículas presentes em uma fase fluida se difundem em um sólido poroso, graças à existência de forças atrativas emanando da superfície do sólido. O sólido que realiza esse processo é denominado adsorvente, enquanto o soluto que é adsorvido é chamado de adsorbato. A retenção dessas partículas pela matriz sólida é realizada por meio de ligações químicas ou forças intermoleculares (ANTUNES et al., 2018).

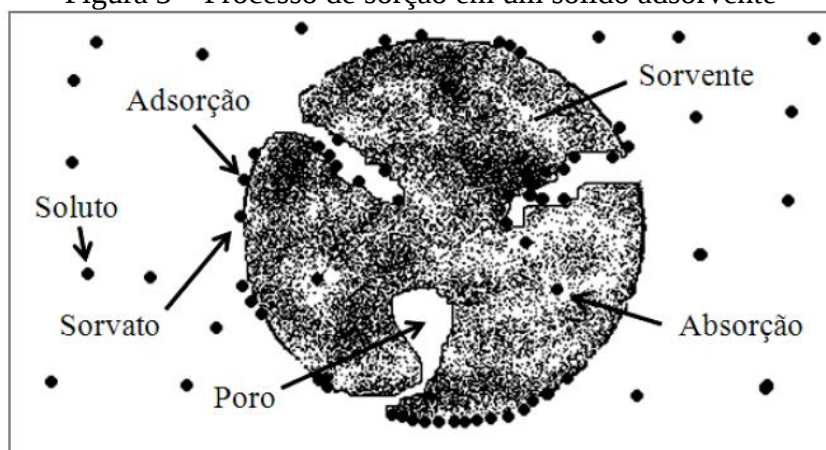
Como os componentes adsorvidos se acumulam na superfície externa, a adsorção será mais favorável quanto maior for a superfície externa por unidade de massa sólida (RUTHVEN, 1984). A depender da natureza das forças envolvidas, a adsorção pode ser classificada quanto a sua intensidade em dois tipos: adsorção física e adsorção química. Na adsorção física, a ligação do adsorvato à superfície do adsorvente envolve uma interação relativamente fraca que pode ser atribuída às forças de Van der Waals, que são similares às forças de coesão molecular. Diferentemente, na quimissorção, ocorre a troca ou partilha de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente, resultando em uma reação química. Isso resultará essencialmente em uma nova ligação química e, portanto, bem mais forte que no caso da fisissorção. (NASCIMENTO et al., 2014)

Ribeiro et al (2000) citam que, na maioria dos casos há uma combinação de diversas formas de adsorção, ou seja, diversas forças influenciam os diversos tipos de adsorção, somando-se seus efeitos para provocar a concentração de um soluto particular em uma interface. E, assim, muitos processos de adsorção envolvendo moléculas orgânicas resultam interações específicas entre elementos estruturais do sorvato e do sorvente. Estas interações podem ser designadas como adsorção específica.

A interação atrativa entre moléculas apolares, tais como hidrocarbonetos, em água é conhecida como sendo particularmente forte. Esta interação hidrofóbica pertence a uma classe de importantes fenômenos, denominados como efeito hidrofóbico. Este efeito é responsável pelos valores de tensão interfacial nas superfícies água/hidrocarboneto, e pelos grandes ângulos de contato apresentados pela água sobre superfícies hidrofóbicas (RIBEIRO et al, 2000).

A Figura 3 ilustra os mecanismos do processo de sorção em um material adsorvente.

Figura 3 – Processo de sorção em um sólido adsorvente



Fonte: Bonetto, 2016.

Segundo Rajakovic-Ognjanovic et al. (2008), a adsorção, no estágio de tratamento de água poderia ser eficiente, não somente para a remoção de óleo, mas também, para remover todas as substâncias que possuem afinidade física (adsorção) ou química (quimissorção) por influência dos grupos ativos presentes nos adsorventes. Devido às características multifuncionais dos adsorventes, também são aplicados em vários estágios do tratamento de águas residuárias oleosas, com equipamentos adicionais no tratamento.

3.6 Materiais adsorventes

A adsorção tem sido considerada uma das técnicas mais utilizadas devido a sua alta seletividade, além de ser economicamente viável, principalmente devido à utilização de subprodutos industriais e agrícolas como adsorventes naturais e pelo seu baixo consumo energético (CURBELO, 2002).

Os materiais adsorventes são classificados em três categorias com base na sua fonte de origem: (a) materiais adsorventes orgânicos naturais, (b) materiais adsorventes inorgânicos minerais / naturais, (c) materiais adsorventes sintéticos (ADEBAJO et al., 2003; LIM & HUANG, 2007b; TSOCALIS et al., 1992; VENTIKOS et al., 2004).

Os adsorventes naturais comumente utilizados incluem resíduos de produtos agrícolas como feno, penas, espigas de milho, casca, turfa, algodão, sumaúma, cortiça, penas de galinha, lã, serragem e palha (ABDULLAH et al., 2010; BANERJEE et al., 2006; DAVE & GHALY, 2011; KARAKASI & MOUITSATSOU, 2010; TSOCALIS et al., 1992). De acordo com Sun (2010) tais materiais podem recuperar volumes de óleo de três a quinze vezes sua massa inicial e geralmente são reutilizáveis. Sua principal vantagem é a disponibilidade em abundância na natureza, visto que geralmente são resíduos agrícolas e industriais e têm custo muito baixo (COJOCARU et al., 2011; SUN, 2010) ou estão disponíveis gratuitamente. Se trata de materiais biodegradáveis e não tóxicos. Portanto, são considerados materiais ecológicos disponíveis para a remediação de óleo. Além disso, após a remoção dos líquidos coletados, eles podem ser reutilizados, mas com capacidade de reutilização limitada (DHAKA & CHATTOPADHYAY, 2021).

Os materiais adsorventes inorgânicos minerais / naturais são os materiais de ocorrência natural mais amplamente usados para limpar derramamentos de óleo. Alguns dos materiais adsorventes inorgânicos naturais comumente usados são vermiculita, zeólitos, carvão ativado, organo-argilas, vidro, areia e cinzas vulcânicas (CARMODY ET AL., 2007; DAVE & GHALY, 2011; DING et al., 2001; HOLAKOO, 2001). Esses materiais possuem grande área

de superfície para sorção, são estáveis tanto mecânica como quimicamente e por serem matérias-primas encontradas na natureza possuem relativo baixo custo. Se trata de materiais muito eficientes usados para remediação de derramamentos de óleo marítimos (DHAKA & CHATTOPADHYAY, 2021).

Enquanto isso, os adsorventes sintéticos são materiais artificiais (feitos pelo homem) e se trata dos materiais mais utilizados comercialmente. São geralmente preparados a partir de resíduos industriais, domésticos, agrícolas e materiais adsorventes poliméricos, fabricados em diferentes formas e tamanhos, como rolos, folhas, filmes adsorventes aplicados em barreiras entre outros. (DHAKA & CHATTOPADHYAY, 2021). São produzidos de forma que suas habilidades hidrofóbicas e oleofílicas sejam melhoradas. Devido a essa capacidade oleofílica e hidrofóbica aumentada, a maioria dos adsorventes sintéticos podem adsorver de 70 a 100 vezes sua massa em óleo. Segundo Jarre et al (1979), os adsorventes de poliuretano de célula aberta podem adsorver óleo pesando 100 vezes a massa do adsorvente inicial. Suas características podem ser variadas, de modo que é alterado a estrutura microporosa do material sintético usado no processo de fabricação (IDRIS et al., 2013). A principal desvantagem dos materiais adsorventes sintéticos é sua natureza não biodegradável, o que dificulta seu descarte após o uso. Assim, os sorventes sintéticos representam uma séria ameaça ao meio ambiente (CHOI & CLOUD, 1992; DESCHAMPS et al., 2003).

De acordo com Dhaka e Chattopadhyay (2021) os materiais adsorventes orgânicos e inorgânicos, apesar de sofrerem de várias deficiências, são opções atraentes, pois são geralmente resíduos agrícolas e industriais, portanto, estão presentes em abundância, podendo ser adquiridos gratuitamente ou por um preço baixo.

A principal função do adsorvente é garantir a capacidade de remoção de contaminantes, reuso da água, utilização de subprodutos, onde eles são normalmente descartados pela falta de utilidade vista pela sociedade. A escolha do adsorvente é primordial no processo de escolha de técnicas para seu uso com finalidade de remoção de contaminantes que tratem a água (MEDEIROS, 2018).

Bons adsorventes são caracterizados, principalmente, por sua hidrofobia (aversão à água) e oleofilia (afinidade ao óleo), bem como as seguintes propriedades (ADEBAJO et al., 2003; CHOI & CLOUD, 1992):

- Capacidade de sorção;
- Alta taxa de sorção;
- Capacidade de retenção;

- Possibilidade de recuperação do óleo (facilidade de extrair o óleo sorvido);
- Possibilidade de reutilização (reciclagem);
- Boa fluotabilidade;
- Biodegradabilidade.

Segundo Teas et al. (2001), o emprego de materiais adsorventes em um derramamento de óleo facilita a mudança do óleo da fase líquida para a fase semissólida. Quando essa mudança ocorre, é possível remover o óleo do ambiente a partir da remoção do adsorvente.

Sua maior eficiência dá-se em pequenas quantidades de óleo, por isso são indicados para uso em etapas posteriores ao recolhimento mecânico ou eventualmente integrado a elas (CERQUEIRA, 2010). Entretanto, possíveis impactos do uso inadequado de adsorventes devem ser levados em consideração, como a contaminação de sedimentos, decorrente do afundamento de material impregnado e não recolhido.

3.7 Fibras vegetais como bioadsorventes

Os sorventes naturais, também conhecidos como biossorventes, têm sido reconhecidos como uma alternativa viável, devido à sua capacidade de utilizar recursos naturais de baixo custo e amplamente disponíveis, tais como serragem de madeira, sabugo de milho, bagaço de cana-de-açúcar, mesocarpo de coco, fibras e outros (SÁ DA ROCHA et al., 2012).

De acordo com Silva et al. (2009), o setor de fibras lignocelulósicas está em crescente expansão, incentivado pela injeção de recursos de algumas grandes empresas nacionais, devido à busca pela sustentabilidade. A área total de árvores plantadas no Brasil, em 2022, totalizou 9,94 milhões de hectares, um aumento de 0,3% em relação ao ano anterior, segundo o IBA (2023), sendo desse total, a maioria (76%) é representada pelo cultivo de eucalipto, com 7,6 milhões de hectares.

Segundo Satyanarayana et al., (2007) os materiais lignocelulósicos são usados desde 6000 a.c. e estão disponíveis em abundância no meio ambiente, sendo também chamadas de plantas fibrosas, fibras naturais ou fibras vegetais.

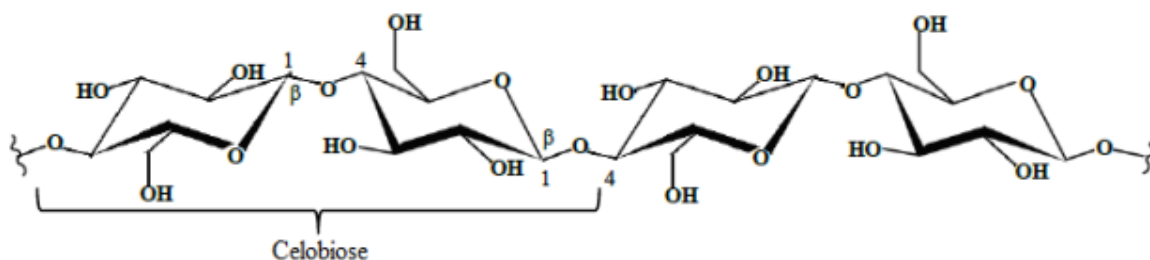
As fibras lignocelulósicas são constituídas principalmente por três macromoléculas: um polifenol, a lignina, e dois polissacarídeos, a celulose e hemicelulose.

A celulose refere-se ao material orgânico mais abundante na terra, com produção média anual de mais de 50 bilhões de toneladas (ARAÚJO; WALDMAN e DE PAOLI, 2008). Formada por unidades repetitivas de duas moléculas de glicose eterificadas por ligações β -1,4-

glicosídicas, conhecida como celobiose, contém seis grupos hidroxilas que estabelecem interações do tipo ligações de hidrogênio intra e intermolecular (Figura 4) (SILVA et al., 2009).

A alta cristalinidade e ligações de hidrogênio tornam a celulose insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos. No entanto, devido aos grupos hidroxila, a celulose possui fortes interações com a água quando em suspensão (ROJAS, 2016; POLETTTO & ORNAGHI JUNIOR, 2015).

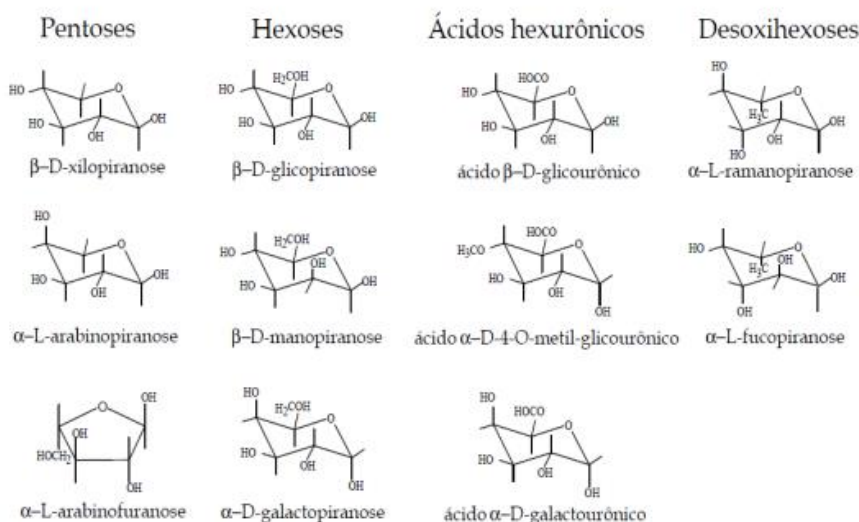
Figura 4 – Estrutura de uma cadeia de celulose.



Fonte: LINO, 2015.

De acordo com Rabelo (2010) as hemiceluloses estão presentes em todas as camadas da parede celular das plantas, onde estão intimamente associadas à celulose e lignina. Se trata de polímeros compostos por pelo menos duas unidades diferentes de açúcares precursores (Figura 5), o que faz com que sua cadeia seja ramificada e com número muito inferior de monômeros em comparação à cadeia da α -celulose, o que as torna essencialmente amorfas (PASQUINI et al., 2010; SENAI, 2013).

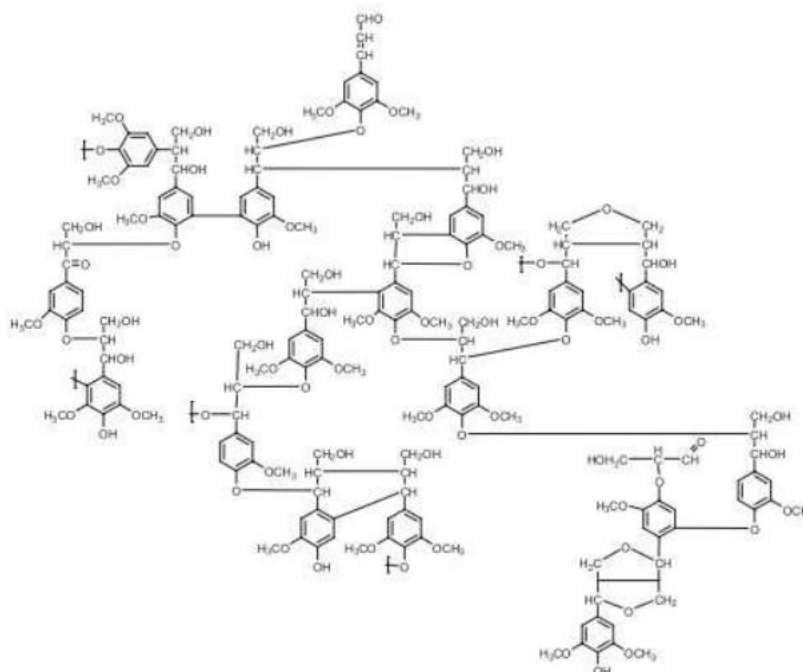
Figura 5 – Estrutura dos monossacarídeos componentes das hemiceluloses.



Fonte: LINO, 2015.

Segundo Silva et al. (2009), a lignina é associada a celulose e a hemicelulose na composição de materiais lignocelulósicos. É um material hidrofóbico com estrutura tridimensional, altamente ramificada, podendo ser classificada como um polifenol, constituído por um arranjo irregular de várias unidades de fenilpropano, podendo conter grupos hidroxila e metoxila como substituintes no grupo fenil, conforme apresentado na Figura 6. A lignina atua como um ligante entre as microfibras de celulose, tornando a estrutura como um todo resistente à compressão, dobra e impacto (RAMOS, 2003; SENAI, 2013; IPT, 1988). Tem maior resistência térmica do que hemicelulose (180-350 °C) e celulose (275 – 350°C), degradando-se a temperaturas entre 250 e 500 °C (BOTOMÉ, 2016).

Figura 6 – Esquema de uma estrutura química da lignina de folhosas



Fonte: NIMZ, 1981.

A lignina é derivada exclusivamente de monômeros de álcool coniferílico em plantas de coníferas (softwoods), enquanto em folhosas (hardwoods) é formada tanto deste álcool quanto do álcool sinapílico. Já nas gramíneas e palhas, a lignina é formada por ambos os monômeros (álcool coniferílico/álcool sinapílico) mais o álcool paracumárico.

O interesse por técnicas ambientalmente corretas impulsionou o uso de materiais de origem natural, especialmente biomassa e resíduos agrícolas, para controle da poluição. Esses bioadsorventes naturais são biodegradáveis, abundantes e sua eficiência pode ser aprimorada por tratamentos que aumentam a hidrofobicidade e a capacidade de sorção (BHARDWAJ & BHASKARWAR, 2018).

Uma das primeiras patentes foi concedida à Hirschy et al. (1959), em que patentearam uma folha absorvente feita pelo empilhamento de papel crepom amarrotado de tal forma que o produto acabado tinha uma integridade semelhante ao pano. O produto teve capacidade de sorção do óleo de 10,8 vezes e capacidade de absorção de água de 17 vezes em relação a sua massa seca. Johnson et al. (1973) mais tarde mostrou o potencial para a utilização de fibra de algodão na limpeza de derramamentos de óleo.

Kobayashi et al. (1977) examinaram as fibras celulósicas de sumaúma. De acordo com os resultados encontrados pelos autores, a sorção de óleo da fibra de sumaúma usada em forma de esteira, bloco, faixa ou tela foi aproximadamente 1,5-2,0 vezes maior que a esteira de polipropileno, que absorve 11,1 g de óleo pesado e 7,8 g de óleo de máquina na água. De acordo com a literatura, a fibra de sumaúma é derivada dos frutos da árvore do algodão-seda, possui alta capacidade de sorção de óleo devido ao alto grau de vazio de suas fibras e à propriedade hidrofóbica natural. (HUANG & LIM, 2006; LIM & HUANG, 2007a, b; ABDULLAH et al., 2010; WANG et al., 2012). A propriedade hidrofóbica/oleofílica da fibra desempenha um papel importante na retenção de óleo no conjunto de fibra de sumaúma.

Além desses, muitos outros adsorventes naturais vêm sendo estudados para a coleta de petróleo e derivados, como o algodão (CHENG et al., 2017; SINGH et al., 2013; WANG et al., 2013a, b; SUNI et al., 2006), cascas (DEMIREL BAYIK & ALTIN 2017), arroz, pó de serra (ZANG et al., 2015), turfa (KLAVINS & PORSHNOV 2013), trigo e palha de cevada (TIJANI et al., 2016; LI et al., 2013; HUSSEIN et al., 2008a, b; IBRAHIM et al., 2009; IBRAHIM et al., 2010), bagaço de cana (SAID et al., 2009), casca de arroz (ANGELOVA et al., 2011; UZUNOV et al., 2012; KENES et al., 2012; SIDIRAS et al., 2014), cascas de noqueira (ZHAO et al., 2012; SRINIVASAN E VIRARAGHAVAN 2008, 2010), folhas de palmeira ou restos de medula (HUSSEIN et al., 2008a, b) e fibras da haste da bananeira (ALAA EL-DINA et al., 2017; SATHASIVAM E HARIS, 2010).

Sendo assim, a bioadsorção se trata de uma subcategoria da adsorção, onde o adsorvente tem origem de matriz biológica. Considerando os diversos fatores que determinam a aplicabilidade de uma biomassa como biossorvente, a capacidade de adsorção em relação à espécie química a ser adsorvida é a principal consideração.

De acordo com DEMIRBAS (2008) e VALDMAN & LEITE (2000), as principais vantagens para a utilização de biossorventes são:

- Possuir valor comercial irrisório decorrente do fato de serem restos de processos produtivos ou por estarem disponíveis na natureza em quantidades apreciáveis;

- Ter origem regionalizada (determinada pela condição climática, tipo de solo, relevo etc.), podendo ser aproveitado por indústrias situadas na mesma região, resultando na minimização dos custos com transporte;
- Ser de beneficiamento simples e robusto, sem que ocorra a necessidade de emprego de reagentes químicos de elevado custo durante a etapa de preparação dos mesmos;
- Ser oriundos de fontes renováveis, o que garante o seu reabastecimento;
- Poder ser reutilizados após os processos de dessorção (dependendo de sua estrutura, resistência química e ainda do tipo de interação com o adsorvato).

3.7.1 Modificação química de bioadsorventes

As fibras vegetais possuem uma natureza polar e hidrofílica devido à presença de grupos hidroxila provenientes da celulose e da hemicelulose. Para melhorar a eficiência de remoção e capacidade de sorção de óleo utilizando o sorvente natural, tratamentos são aplicados a essas fibras com o objetivo de aumentar sua hidrofobicidade (WAHI et al., 2013).

Segundo Zamparas et al. (2020) a celulose possui superfície bastante hidrofílica, o que não é vantajoso para separação água-óleo eficiente, em que características hidrofóbicas e oleofílicas são extremamente importantes. Um exemplo de modificação química é a mercerização, um tratamento alcalino das fibras do adsorvente com solução de NaOH quente ou fria, levando à remoção de impurezas naturais e artificiais. Além disso, as fibras não mudam sua forma, mas convertem sua cristalinidade de celulose I para celulose II. Assim, a superfície do material torna-se áspera e rígida, aumentando a área de contato, o que leva a maior e mais efetiva adsorção (GULATI et al., 2014; HASSAN et al., 2014).

Modificação da superfície, de modo geral, irá fornecer melhor contato entre o material e óleo. De acordo com estudo de Wong et al (2016), a mercerização aumentou a capacidade de sorção do petróleo bruto do resíduo de soja em até 5 g / g e a sorção de óleo de motor das fibras de taboa até 4 g /g.

Wang et al. (2013a) investigaram a capacidade de sorção das fibras de sumaúma oleofílica, obtida através de uma etapa fácil de imersão em solução usando polibutílmecrilato (PBMA) e poliestireno (PS) como agente de modificação. Os autores encontraram capacidade de sorção da fibra modificada superior à da fibra bruta, em que a capacidade de sorção da fibra revestida com PBMA para gasolina, diesel, óleo de soja e óleo de parafina atingiram cerca de 59,5, 64,9, 83,2 e 80,3 g/g. A fibra tratada com PS apresentou capacidade de sorção de óleo

semelhantes às da fibra revestida com PBMA, com capacidades de sorção de 62,3, 67,8, 80,3, 83,3 g/g para os quatro óleos acima. Ainda de acordo com Wang et al. (2013a), os autores concluíram que o revestimento de superfície da fibra com polímero é muito eficaz para melhorar a sua capacidade de sorção de óleo.

Sun et al. (2002) também demonstraram que a acetilação de grupos hidroxila livres em palha de arroz com anidrido acético forneceu um método adequado e efetivo para a preparação de palha de arroz acetiladas, com característica mais hidrofóbica. Os autores encontraram capacidade de sorção de óleo das palhas acetiladas de cerca de 16,8-24,0 g de óleo/g de palha acetilada e esse resultado foi maior que as obtidas para sorventes sintéticos, tais como fibra de polipropileno.

Pode-se empregar diversos tratamentos de modificação com o propósito de homogeneizar as propriedades das fibras, reduzir a sorção de umidade e aumentar a eficiência de remoção de óleo pelo material sorvente. A literatura nos mostra que tratamentos químicos podem modificar superfícies de fibras, através de tratamentos alcalinos, acetilados, permanganatos e peróxidos, entre outros. (BLEDZKI et al., 1999; BISANDA & ANSELL, 1992; JOSEPH, THOMAS, PAVITHRAN, 1996; LI, TABIL, PANIGRAHI, 2007; MACEDO, 2018; VALADEZ-GONZALEZ, CERVANTES-UC, OLAYO, HERRERA-FRANCO, 1999).

4 MATERIAL E MÉTODOS

As fibras vegetais selecionadas para os testes como biossorventes foram fibras do híbrido *Eucalyptus urograndis* e fibras de *Eucalyptus sp.* oriundas da desfibrilação mecânica (Figura 7), as quais foram caracterizadas e testadas em diferentes granulometrias, para a avaliação do efeito da granulometria na sorção.

Figura 7 - (A-D) Fibras de *Eucalyptus* em diferentes granulometrias.



Fonte: Autor, 2024.

As árvores de *Eucalyptus urophylla* x *Eucalyptus grandis* (híbrido) foram obtidas da 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. Foi realizado o abate de cinco indivíduos quando as árvores possuíam cerca de seis anos de idade.

Das árvores abatidas, foram seccionadas em quatro partes proporcionais, da base ao fuste, obtendo-se quatro toras e então foram para o torno para a retirada de partículas grosseiras, tradicionalmente chamadas *flakes*. Em seguida os flakes foram processados em uma forrageira agrícola com peneiras, para obtenção das partículas finas. Após esse processo, as partículas foram encaminhadas a Unidade Experimental em Painéis de Madeira - UEPAM, da Universidade Federal de Lavras – UFLA e então submetidas ao peneiramento, em que, no presente trabalho serão empregadas nas granulometrias acima de 2,10 mm (7A), nas faixas granulométricas de 2,10mm a 1,70mm (7B) e 1,70 a 420µm (7C).

As fibras de *Eucalyptus sp.* são fibras oriundas da desfibrilação mecânica e estão na faixa granulométrica menor que 420µm (7D).

4.1 Modificação das fibras

A partir dos resultados obtidos nas análises de sorção dos bioissorventes, as amostras que demonstraram melhores resultados partiram para a etapa de modificação, com a finalidade de melhorar a hidrofobização e oleofilicidade.

Após a modificação das fibras, foram realizados novamente os testes de sorção pelos bioissorventes modificados.

4.1.1 Tratamento químico com ácido e álcali

Seguindo a metodologia de Abdelwahab et al (2017), as fibras foram primeiramente lavadas com água corrente para remover quaisquer substâncias aderentes. A partir de então, foram quimicamente tratadas. Embebidas em hidróxido de sódio - NaOH (2% m/v) e ácido sulfúrico - H₂SO₄ (2% v/v) separadamente overnight, em temperatura ambiente. Depois os bioissorventes modificados foram novamente lavados em água, levados à estufa a 80 °C até serem secos por completo. Em seguida, armazenadas em local seco até o seu uso.

4.2 Caracterização dos bioissorventes

As fibras naturais foram caracterizadas a partir de análises morfológicas e químicas de seus constituintes principais, ou seja, extrativos totais, lignina, holocelulose, hemicelulose, α -celulose e cinzas.

Teor de umidade, teor de gordura, ângulo de contato e análise espectroscópica foram realizados para os biossorventes naturais e modificados quimicamente.

4.2.1 Umidade

O teor de umidade dos biossorventes foi determinado pelo método ASTM E1756-08 (2015). Em uma balança com precisão de 0,0001 g e com o auxílio de cadinho previamente tarado, pesou-se aproximadamente 1 g de biomassa (m_1). Após aproximadamente 24h em estufa à temperatura de 103 ± 2 °C, as amostras foram levadas ao dessecador até atingir temperatura ambiente, pesando-a novamente (m_2). O teste foi realizado em triplicata e o cálculo do teor de umidade foi feito utilizando a equação 1:

$$U(\%) = \left[\frac{(m_1 - m_2)}{m_2} \right] \times 100 \quad (1)$$

Sendo:

U = Umidade (%)

m_1 = massa da biomassa úmida (g)

m_2 = massa da biomassa seca (g).

4.2.2 Análise química

As fibras naturais foram caracterizadas quimicamente 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.

4.2.3 Teor de Gordura

Para a determinação do teor de gordura, pesou-se 2 g a.s. de amostra em cartuchos extratores de celulose (SILVA & QUEIROZ, 2002). A extração foi realizada em soxhlet com éter de petróleo durante 6 a 8 h. Em seguida, destilou-se o éter presente no balão, o qual foi devidamente tarado anteriormente, secando o éter em estufa à 60 °C por aproximadamente 24h e pesando-se após esfriar em dessecador. A porcentagem de gordura presente nas fibras é calculada através da equação 2:

$$Gordura(\%) = \left[\frac{(m_3 - m_2)}{m_1} \right] \times 100 \quad (2)$$

Sendo:

m1 = massa da amostra a.s.

m2 = massa do balão seco

m3 = massa do balão + gordura.

4.2.4 Ângulo de contato

O ângulo de contato das fibras *in natura* e modificadas 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 para formar o ângulo de contato do líquido com a superfície sólida da amostra.

O modelo de equação para determinar o ângulo de contato pode ser verificado utilizando a equação de Young (NASCIMENTO, 2016), Equação 3:

$$\cos\theta = \frac{\gamma_S - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (3)$$

Onde,

θ = Ângulo de contato;

γ_S = Energia da superfície do sólido em equilíbrio;

γ_{LV} = Energia em equilíbrio do líquido com o vapor;

γ_{SL} = Energia da interface sólido/líquido.

Através da Equação 3 podemos avaliar o comportamento do espalhamento da gota de água sobre uma superfície sólida com base na medida do ângulo de contato (YUAN et al, 2013).

Segundo esse critério, obtemos (ROACH et al, 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 $150^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$, a superfície é super hidrofóbica.

4.2.5 Análise espectroscópica

Alterações nos grupos químicos das fibras não modificadas e modificadas quimicamente foram observadas usando espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) em um espectrômetro Varian 600-IR Series equipado com acessório de Refletância Total Atenuada (ATR). As amostras foram analisadas na faixa de número de onda entre 4000 a 500 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} e 20 varreduras por amostra.

A espectroscopia no infravermelho é uma técnica analítica utilizada para identificar as ligações químicas e grupos funcionais presentes nos compostos. Na superfície de sorventes, a presença ou ausência de certos grupos funcionais pode estar relacionada ao aumento da capacidade de sorção de óleos (WAHI et al., 2013).

4.2.6 Análise microscópica

As fibras foram caracterizadas morfologicamente, antes da análise de sorção, utilizando-se a microscopia ótica (MO), em que foi mensurada sua largura total, comprimento e largura do lume, e por diferença, a espessura da parede. A maceração foi realizada segundo a metodologia de Franklin (1945), o software utilizado foi o Win CELL® e as imagens obtidas pelo microscópio do Laboratório de Anatomia da Madeira da UFLA.

Com o objetivo de analisar a influência da superfície e da seção transversal das fibras na sorção de petróleo, foi utilizada a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As micrografias foram obtidas do material in natura e após contato com o petróleo, para os melhores resultados encontrados na análise de sorção. As imagens foram feitas no microscópio pertencente ao Laboratório Microscopia Eletrônica e análise estrutural (LMV/UFLA). As

amostras foram montadas em suportes redondos de aço inoxidável, presas por fitas adesivas condutivas de dupla face e revestidas a ouro.

4.3 Caracterização do petróleo

Neste estudo foram utilizados três óleos crus, de diferentes densidades e viscosidades, doados pela empresa PETROLEO BRASILEIRO S.A.

4.3.1 Densidade

A densidade dos óleos foi determinada seguindo o descrito pela norma ASTM D5002. Utilizando provetas de 100 mL, foram despejadas as amostras de petróleo, à 15 °C, anotados seus pesos e volumes.

$$\rho = m/v \quad (4)$$

Em que,

ρ = densidade, à 15 °C;

m = massa;

v = volume de petróleo.

4.3.2 Viscosidade

Suas viscosidades foram determinadas através de um viscosímetro da marca Brookfield (NBR 9393-2015). Foi utilizado cerca de 200 mL de petróleo em um becker e mergulhado o sensor do equipamento para obtenção da viscosidade do óleo, como é ilustrado na Figura 8.

Figura 8 – Análise de viscosidade do petróleo.



Fonte: Autora, 2021.

4.3.3 °API

A partir dos resultados de densidade dos óleos, eles foram caracterizados quanto ao seu °API (ASTM D287-12b). Mede-se sua densidade relativa a 15 °C, expressa em °API, que se trata de uma escala hidrométrica idealizada pelo *American Petroleum Institute* – API, juntamente com a *National Bureau of Standards*, utilizada para medir a densidade relativa de líquidos. Para a determinação do °API é utilizada a Equação 5 com o valor da densidade relativa (d) na temperatura de 15 °C.

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{d_{(15^{\circ}C)}} - 131,5 \quad (5)$$

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

4.4 Análise de seletividade

Segundo Fingas (2001), a seletividade da fibra está na sua oleofilia e hidrofobia. Sendo então, realizado o estudo qualitativo do comportamento da fibra em água do mar contaminada por petróleo.

Foi preparado um Becker de 600 mL contendo 500 mL de água do mar e 50 mL de petróleo, utilizando uma amostra de 0,5 g das fibras. As amostras foram colocadas no Becker contendo óleo e água. Durante período de 60 minutos, avaliou-se qualitativamente o comportamento das fibras quanto à seletividade em relação aos fluidos.

4.5 Análise de sorção

Análise de sorção é feita para avaliar o desempenho dos sorventes, medidos em termos de retenção total de óleo (desejável) e água (indesejável) (FINGAS, 2001) nas diferentes densidades e viscosidades de óleo cru utilizados no presente estudo. Os testes foram realizados em óleo cru e em emulsificação água-óleo, empregando as fibras naturais e modificadas.

Para os testes realizados em óleo cru, foi utilizado 0,5 g de fibra de eucalipto em contato com 50 mL de óleo em temperatura ambiente durante 5, 20, 40, 60 minutos e 24 horas. Após o tempo de sorção, os materiais são retirados por auxílio de uma peneira, drenados durante 1 minuto e pesados em uma balança digital de precisão de 0,01 g.

A sorção é expressa em forma de quantidade de óleo sorvido por massa seca do material sorvente como mostra a Equação 6:

$$S = \frac{S_t - S_0}{S_0} \quad (6)$$

Onde,

S é a capacidade de sorção;

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. Segundo Annunciado et al. (2005a,b), esta técnica, embora simples, nos dá resultados confiáveis, com baixo desvio padrão nas medidas, sendo empregado também por Haussard, et al. (2002 e 2003).

Os testes em emulsificação água-óleo seguiram a mesma metodologia, utilizando água do mar, coletada na praia de Ubatumirim em Ubatuba - SP, seguindo com a adição de óleo, e posteriormente a adição das amostras de biossorventes nos mesmos tempos. A quantidade de

óleo foi feita de forma a garantir a presença de óleo remanescente no becker após a completa sorção em todos os testes.

4.6 Análises estatísticas

As análises estatísticas foram conduzidas em um experimento em delineamento inteiramente casualizado (DIC). Os dados provenientes do experimento foram analisados por meio da análise de variância e do teste de Scott-knott, para os parâmetros detectados como significativos pelo teste F, ambos a 5% de significância. As análises foram feitas através do *software* SISVAR 4.2 (FERREIRA, 2014).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização das fibras vegetais

5.1.1 Umidade

Na Tabela 1 são apresentados os valores de umidade das fibras de *Eucalyptus urograndis*, nomeadas de Biossorvente Tipo A e *Eucalyptus* sp. naturais, nomeadas de Biossorvente Tipo B, bem como das fibras de *Eucalyptus* sp. modificadas com Ácido sulfúrico e Hidróxido de sódio, nomeadas de Biossorvente Tipo B-AS e Tipo B-HS, respectivamente, que foram utilizados nesse estudo.

Tabela 1 - Resultados médios de umidade dos Biossorventes *in natura* e modificados.

	Umidade (%)	Desvio Padrão
Tipo A	11,65	0,177
Tipo B	9,47	0,075
Tipo B-AS	8,55	0,344
Tipo B-HS	9,36	0,148

É possível averiguar que os resultados indicam uma redução na umidade do biossorvente Tipo B após a modificação química com Ácido Sulfúrico. A determinação da umidade é importante porque a presença de água pode levar ao inchamento da parede celular da fibra lignocelulósica até sua saturação, causando mudanças nas dimensões. Como resultado, a água ocupa os espaços livres entre os filamentos das fibras (DAS et al., 2000).

Araújo (2024) estudando madeiras clones de *Eucalyptus* plantados em Pernambuco, encontrou valor de Umidade para o clone de *Eucalyptus urophylla* de 9,12%. Já Mastela et. al (2023), encontrou valor para teor de umidade mais semelhante ao encontrado neste estudo. O autor realizou a caracterização física, química e mecânica da madeira de eucalipto do clone *Eucalyptus urophylla* x *Eucalyptus grandis* para a aplicação em elementos colados, com teor de umidade de 10,68%.

5.1.2 Análise química das fibras *in natura*

Os bioissorventes foram caracterizados quanto às suas propriedades químicas e seus resultados médios são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Constituintes químicos das fibras vegetais.

		<i>Eucalyptus urograndis</i>	<i>Eucalyptus sp.</i>
Extrativos totais (%)		6,38±0,566	8,92±0,66
Lignina Klason (%)	Lignina Insolúvel	20,54±0,433	19,11±1,13
	Lignina Solúvel	3,58±0,169	3,77±0,39
	Total	24,12±0,537	22,88±1,527
Teor de cinzas (%)		0,85±0,151	0,57±0,003
Holocelulose (%)		68,65±1,187	67,63±2,188

Valores estes, superiores aos encontrados por Cavalheiro (2021) em extrativos totais, cinzas e holocelulose, na caracterização de madeira de *Eucalyptus urograndis* visando o emprego em peças de madeira laminada colada. Os valores encontrados pelo autor para extrativos totais, cinzas e holocelulose foram de 3,37%, 0,44% e 64,5%, respectivamente.

De acordo com Annunciado et al. (2005a), um baixo teor de cinzas é um fator favorável para o reaproveitamento energético das fibras. Isso ocorre porque um baixo teor de compostos inorgânicos é uma característica essencial e muito desejada. Grandes quantidades de cinzas podem diminuir o poder calorífico do material, reduzindo sua eficiência energética, como destaca Vieira (2012). Por isso, a baixa presença de cinzas é uma característica importante a ser considerada na avaliação de fibras para fins energéticos.

Ribeiro (2000) estabelece uma relação inversamente proporcional entre o teor de cinzas e a hidrofobicidade dos bioissorventes, de acordo com o autor, quanto menor a quantidade de cinzas, maior é a hidrofobicidade.

Enquanto Silva et al. (2009), descreve a hemicelulose como altamente hidrofílica, apresentando um considerável grau de ramificação entre suas cadeias e uma natureza altamente

amorfa. Em contraste, as estruturas de celulose e lignina são hidrofóbicas, o que facilita o processo de adsorção de óleo pela fibra.

5.1.3 Teor de lipídeos

No que diz respeito à caracterização dos teores de lipídeos dos bio sorventes (Tabela 3), Choi e Cloud (1992) investigaram o uso de fibras vegetais para sorção de petróleo, tendo associado a maior capacidade de sorção ao maior teor de lipídeos presente nas fibras.

Tabela 3 - Resultados médios do teor de lipídeos nos bio sorventes.

	Teor de gordura (%)
Tipo A	1,43±0,789
Tipo B	0,63±0,123
Tipo B-AS	0,15±0,07
Tipo B-HS	0,260,133

Médias seguidas de mesma letra, não se diferem estatisticamente pelo teste Scott-knott a 5% de significância.

O teor de lipídeos, de um bio sorvente contribui para o aumento da sorção de óleo, uma vez que intensifica a hidrofobicidade ou oleofilicidade dos sorventes. A composição lipídica não se restringe apenas às gorduras, mas também inclui as ceras biossintetizadas pelas plantas vasculares (RAVEN et al., 1976).

Os valores de gordura diminuiram após as modificações, o que corrobora com a literatura, que menciona que os tratamentos físico-químicos aplicados às fibras podem causar modificações estruturais significativas, como a deterioração da camada de cera parafínica além da degradação do conteúdo celulósico, ou seja, a estrutura da fibra, e até mesmo o aumento da rugosidade superficial (ABDULLAH; RAHMAH; MAN, 2010; OLIVEIRA, 2020; WANG; ZHENG; WANG, 2012).

De acordo com Bahia et al (2019), a capacidade de sorção da biomassa está diretamente relacionada à sua composição química. As fibras naturais lignocelulósicas possuem uma pequena camada de cera superficial (WANG et al, 2012).

A presença de uma camada de ceras fornece uma camada de proteção na superfície das fibras, aumentando a oleofilicidade e hidrofobicidade das superfícies (SETTI et al., 1999, JOHNSON et al., 1973) e tem sido mencionado ter uma forte relação com a adsorção de óleo (PASILA, 2004).

5.1.4 Ângulo de contato

Conforme metodologia estudada e aplicada para obtenção do ângulo de contato através da gota séssil e análise da superfície da gota, segundo modelo de Young (NASCIMENTO, 2016), os resultados médios para os bioissorvente nas diferentes granulometrias estudadas, bem como os ângulos de contatos dos bioissorventes quimicamente modificados estão apresentados na Tabela 4 e 5.

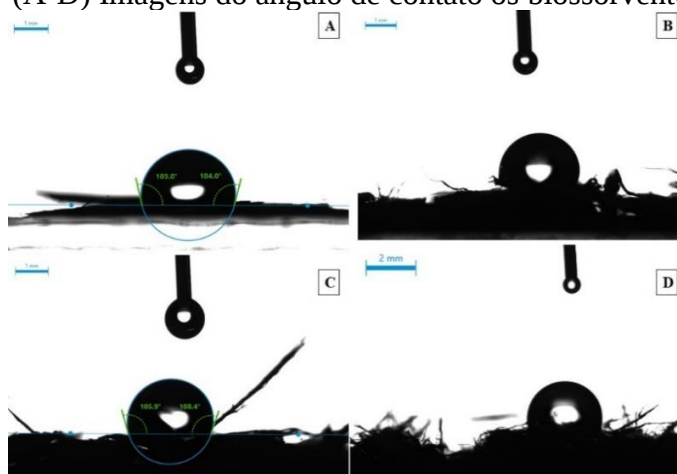
Tabela 4 - Ângulo de contato encontrados para os bioissorventes naturais.

Bioissorvente (granulometria)	Mínimo	Máximo	Média	Desv. Pad
<2,10 mm	70,43	126,03	102,25 a	17,68
2,10-1,70 mm	91,73	134,68	109,53 a	15,83
1,70 mm-420 μ m	100	111,82	105,94 a	3,72
>420 μ m	54,96	129,16	105,94 a	12,64

Médias seguidas de mesma letra, não se diferem estatisticamente pelo teste Scott-knott a 5% de significância.

Os resultados médios encontrado para o ângulo de contato das diferentes granulometrias foram de 102,25°, 109,53°, 105,94° e 105,94°, respectivamente e não se diferem estatisticamente iguais. De acordo com os resultados médios encontrados, todas as granulometrias de fibra de eucalipto são fibras consideradas predominantemente hidrofóbicas (Figura 9).

Figura 9 - (A-D) Imagens do ângulo de contato os bioissorventes naturais.



Fonte: Autor, 2023.

Legenda: (A) Fibras com granulometria <2,10 mm. (B) Fibras com granulometria entre 2,10-1,70 mm. (C) Fibras com granulometria entre 1,70 mm-420 μ m. (D) Fibras com granulometria >420 μ m.

De acordo com Zamparas et al (2020), a molhabilidade da superfície é determinada pelo estado químico e morfológico das fibras, o que apresenta uma forte correlação com a sorção de derramamentos de óleo. Portanto, a hidrofobicidade da superfície do material aumenta a absorção de óleo e sua eficiência se deve à falta de competição entre moléculas de água e óleo.

Tabela 5 - Ângulo de contato dos biossorventes modificadas quimicamente.

Biossorvente	Mínimo	Máximo	Média	Desv. Pad
Tipo B-AS	64,8	129,09	101,23 a	18,81
Tipo B-HS	54,64	120,07	92,21 b	16,72
Tipo B	54,96	129,16	105,94 a	12,64

Médias seguidas de mesma letra, não se diferem estatisticamente pelo teste Scott-knott a 5% de significância.

Após as modificações químicas das fibras do Tipo B com H_2SO_4 (Figura 10A), não houve melhoria no ângulo de contato, sendo o resultado encontrado estatisticamente igual ao encontrado para o biossorvente do Tipo B natural. Entretanto, para a modificação com NaOH (Figura 10B) houve diminuição no ângulo de contato em relação ao biossorvente natural, mas ainda assim, é considerado hidrofóbico.

Figura 10 - (A-B) Imagens do ângulo de contato dos biossorventes modificados.



Fonte: Autor, 2024.

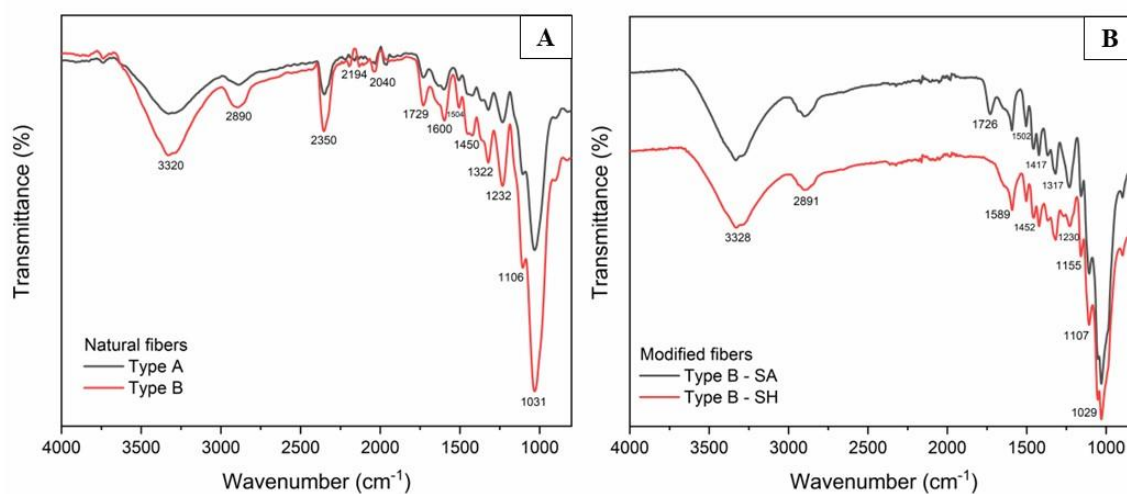
Legenda: (A) Fibras do Tipo B modificadas com H_2SO_4 . (B) Fibras do Tipo B modificadas com NaOH.

A característica hidrofóbica da superfície do material impede a adsorção de água, aumentando assim a eficiência da sorção de óleo devido à ausência de competição entre moléculas de água e óleo. Em condições reais, diversos fatores interagem para evitar a molhabilidade de uma superfície, o que também tende a contrariar a retração do fluido após a molhabilidade ter ocorrido (CASSIE & BAXTER, 1974). A rugosidade e a heterogeneidade das superfícies reais também podem alterar os ângulos de contato e a molhabilidade com o avanço e o recuo em pontos específicos de uma superfície áspera (HUBBE et al., 2013).

5.1.5 Análise espectroscópica

Para determinar se ocorreu alguma reação química entre a fibra de *Eucalyptus* sp. e o ácido sulfúrico e o hidróxido de sódio, as amostras foram submetidas à análise por FTIR. A figura 11 ilustra os espectros de FTIR de bioissorvente não modificado (figura 11A) e amostras do bioissorvente modificado (figura 11B).

Figura 11 - Espectros FTIR: Bioissorventes naturais e modificados



Fonte: Autora, 2024.

Em relação ao espectro das fibras não modificadas, é possível observar que se trata de um espectro típico de fibras lignocelulósicas, visto que a banda em 3320 cm^{-1} 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 e em 1625 cm^{-1} a presença de hidroxilas OH de forma única livre, da água absorvida (CELINO et al, 2014; OLIVEIRA, 2020).

Em 2890 cm^{-1} , o pico é atribuído ao estiramento das ligações CH₂ e CH₃ alifático, são característicos da existência de ceras vegetais, consistindo em n-alcanos, ácidos graxos, aldeídos, cetonas e ésteres (BONI et al., 2016; LIKON et al., 2013), e ainda, WAHI et al. (2013) associam os grupos assimétricos e simétricos alifáticos CH₂ e CH₃, em conjunto com o pico em 1729 cm^{-1} , correspondente ao dobrando C=O, ao processo de sorção de óleos.

Ainda segundo alguns autores, a presença de grupos funcionais como C-H (saturados), CH₂, CH₃, C=C e C=O sugere que o material possui alta hidrofobicidade e oleofilicidade, devido à sua afinidade química apolar com substâncias oleosas, pois correspondem aos principais componentes das ceras presentes na sua superfície (ABDULLAH; RAHMAH;

MAN, 2010; LIM; HUANG, 2007a; OLIVEIRA, 2020). Forças intermoleculares que mantêm a coesão e estabilidade desses grupos são de natureza elétrica, baseadas em interações de Van der Waals, como dipolo-dipolo ou dispersões de London. Dessa forma, a orientação específica desses dipolos impede a atração pelas cargas negativas ou positivas da água, especialmente devido à interação mais forte das ligações de hidrogênio entre as moléculas de água (OLIVEIRA, 2020).

Um pico forte e nítido em 1031 cm^{-1} é atribuído ao alongamento C–O em celulose, hemiceluloses e lignina ou alongamento C–O–C em celulose e hemiceluloses (RANA et al, 1997). Já nas imediações de 1600 cm^{-1} , estão indicados agrupamentos de C=C (que identificam lignina) e água. As pequenas absorbâncias em 1504 , 1450 e 1322 cm^{-1} correspondem à faixa de vibrações aromáticas e ao alongamento C–O nas ligninas e hemiceluloses (SUN et al., 2001).

Em relação às fibras tratadas, os picos 3328 cm^{-1} e 2891 cm^{-1} , em relação à presença de grupos hidroxila O–H e Estiramento C–H, respectivamente, é similar aos biossorventes naturais, inalterado com a modificação. Uma faixa de absorção, entre 2350 e 2400 cm^{-1} , que podem estar associadas a absorções de CO_2 ou outras impurezas atmosféricas, desapareceram. Observa-se também o aumento na intensidade do pico 1726 cm^{-1} , indicando maior presença de grupos carbonila C=O, possivelmente devido à modificação com ácido sulfúrico.

Os resultados mostram que as modificações das fibras com ácido sulfúrico (Tipo B-AS) e hidróxido de sódio (Tipo B-HS) introduz mudanças químicas que podem melhorar a capacidade de sorção de óleo das fibras, aumentando a hidrofobicidade e oleofilicidade. O aumento da intensidade dos picos em 1726 cm^{-1} após a modificação com ácido sulfúrico indica uma maior concentração de grupos carbonila (C=O), o que pode aumentar a hidrofobicidade e oleofilicidade. As bandas em torno de 2891 cm^{-1} e 1106 cm^{-1} permanecem constantes, indicando que as principais estruturas de celulose e hemicelulose não foram significativamente alteradas com a modificação química.

5.2 Caracterização do petróleo

Os petróleos foram caracterizados e classificados quanto a sua densidade e viscosidade e os resultados encontrados estão descritos na Tabela 6.

Tabela 6 - Valores médios de viscosidade, densidade e °API dos óleos estudados.

Amostra	Viscosidade (cP)	Densidade (g / cm ³)	°API
A	1168,67	0,901	24,986
B	532	0,912	23,108
C	307,33	0,882	28,42

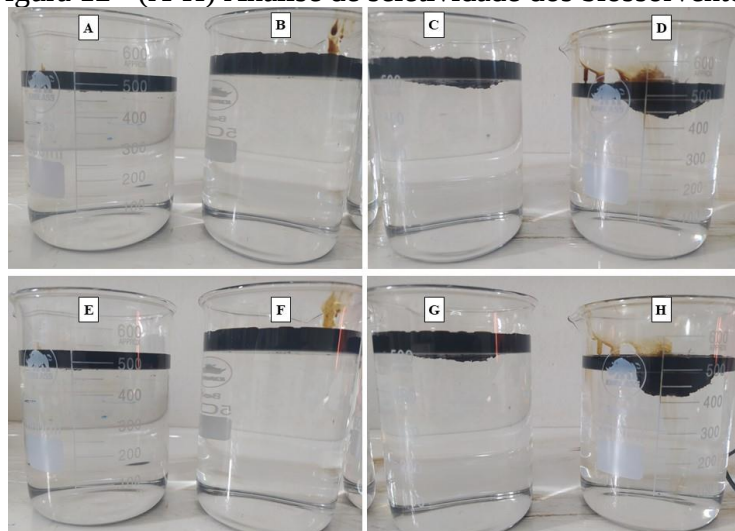
Seguindo a classificação da ANP (2022), o óleo das amostras A, B e C são classificados como óleos de densidade média (≥ 22 API e < 31 API).

5.3 Análise de seletividade

De acordo com Ferreira (2009), o método de análise de seletividade é qualitativo e permite a observação do comportamento de cada fibra quando em contato com água contaminada por petróleo, possibilitando determinar se o petróleo se adere ou não à amostra quando está sobre a água do mar.

Na Figura 5 podemos observar os bioadsorventes a base de fibras de eucalipto em contato com água do mar contaminada por petróleo no início do ensaio (Figura 12 A-D), bem como os bioadsorventes de fibras de eucalipto modificadas ao final de 60 minutos em contato com água do mar contaminada (Figura 12 E-H).

Figura 12 - (A-H) Análise de seletividade dos bioadsorventes.



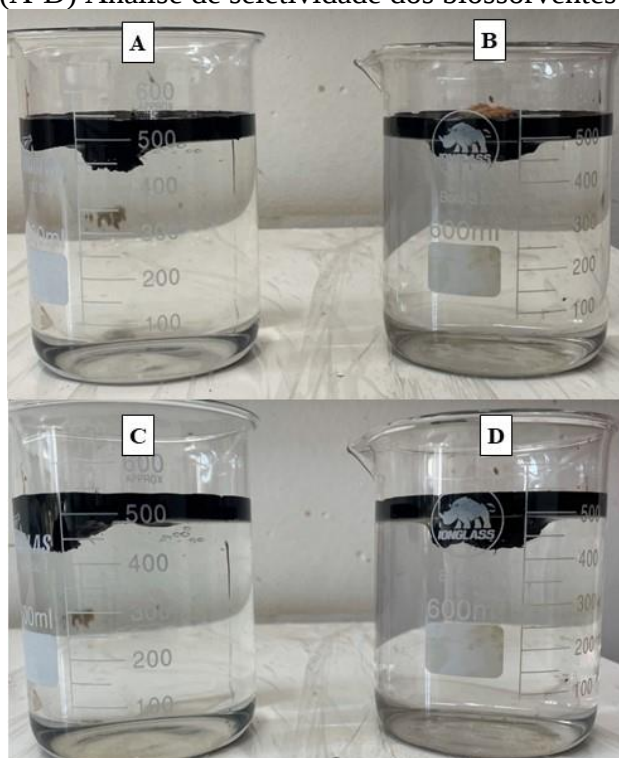
Fonte: Autora, 2024.

Legenda: (A-D) Início do ensaio de seletividade: (A) Fibras com granulometria $< 2,10$ mm. (B) Fibras com granulometria entre 2,10-1,70 mm. (C) Fibras com granulometria entre 1,70 mm-420 μm . (D) Fibras com granulometria > 420 μm . (E-H) Final do ensaio de seletividade: (E) Fibras com granulometria $< 2,10$ mm. (F) Fibras com granulometria entre 2,10-1,70 mm. (G) Fibras com granulometria entre 1,70 mm-420 μm . (H) Fibras com granulometria > 420 μm .

Pode-se observar que as fibras possuem maior seletividade com o óleo, mesmo que elas entrem em contato com a água, o óleo adere, em partes, às fibras do bioissorvente. Com base nas análises de seletividade realizadas por Ferreira (2009), resultados semelhantes foram encontrados para as fibras de capoc possuem maior capacidade de sorção do que as fibras de algodão, e para as fibras do abacaxizeiro.

Na Figura 13 observa-se os bioissorventes a base de fibras de eucalipto modificadas em contato com água do mar contaminada por petróleo no início do ensaio (Figura 13 A-B), e os bioadsorventes de fibras de eucalipto modificadas após de 60 minutos em contato com água do mar contaminada (Figura 13 C-D).

Figura 13 - (A-D) Análise de seletividade dos bioissorventes modificados.



Fonte: Autora, 2024.

Legenda: (A e C) Fibras do Tipo B modificadas com H_2SO_4 antes e após ensaio de seletividade, respectivamente. (B e D) Fibras do Tipo B modificadas com NaOH antes e após ensaio de seletividade, respectivamente.

5.4 Análise de sorção

A Tabelas 7 podemos observar os resultados encontrados nos testes de sorção de petróleo realizados no sistema à seco, utilizando cada óleo empregado no presente estudo. Este teste se trata de uma investigação prévia da capacidade de sorção dos bioissorventes do Tipo A e do Tipo B.

Tabela 7 - Sorção (g/g) no sistema seco dos biossorventes naturais.

Granulometria	Sorção (g/g de biossorvente) sistema seco														
	5 min			20 min			40 min			60 min			1440 min		
	óleo A	óleo B	óleo C	óleo A	óleo B	óleo C	óleo A	óleo B	óleo C	óleo A	óleo B	óleo C	óleo A	óleo B	óleo C
<2,10 mm	5,21± 0,133 ^{da}	3,65± 0,113 ^{ca}	3,61± 0,181 ^{db}	4,28± 0,427 ^{cb}	3,93± 0,254 ^{da}	4,11± 0,480 ^{db}	3,83± 0,342 ^{db}	3,46± 0,105 ^{ca}	3,94± 0,330 ^{db}	4,48± 0,578 ^{cb}	3,76± 0,282 ^{da}	3,74± 0,188 ^{db}	4,91± 0,525 ^{ca}	4,00± 0,197 ^{da}	4,88± 0,438 ^{da}
2,10-1,70 mm	7,94± 0,576 ^{ba}	4,36± 0,237 ^{cb}	5,72± 0,489 ^{cb}	6,81± 0,985 ^{bb}	5,34± 0,282 ^{ca}	5,28± 0,257 ^{cb}	5,39± 0,183 ^{cc}	5,01± 0,521 ^{bb}	7,95± 0,952 ^{ba}	5,68± 0,634 ^{bc}	4,68± 0,165 ^{cb}	5,21± 0,229 ^{cb}	4,97± 0,227 ^{cc}	5,80± 0,258 ^{ca}	8,69± 0,953 ^{ba}
1,70 mm-420 µm	6,83± 0,533 ^{cb}	6,24± 0,349 ^{ba}	6,60± 0,069 ^{ba}	7,43± 0,467 ^{ba}	6,22± 0,222 ^{ba}	6,81± 0,176 ^{ba}	6,44± 0,387 ^{bb}	5,71± 0,363 ^{bb}	7,12± 0,307 ^{ca}	6,57± 0,362 ^{bb}	5,72± 0,319 ^{bb}	6,48± 0,268 ^{ba}	7,51± 0,401 ^{ba}	6,84± 0,443 ^{ba}	7,13± 0,461 ^{ca}
>420 µm	12,17± 1,473 ^{ac}	14,58± 1,252 ^{ac}	17,99± 0,528 ^{aA}	14,25± 1,817 ^{aB}	14,87± 1,519 ^{ac}	17,61± 1,709 ^{aA}	15,10± 1,205 ^{aA}	14,41± 0,904 ^{ac}	17,53± 0,623 ^{aA}	12,55± 1,311 ^{ac}	16,92± 0,869 ^{aA}	17,38± 1,067 ^{aA}	15,94± 1,159 ^{aA}	15,95± 1,197 ^{aB}	16,88± 1,224 ^{aA}

Médias seguidas de mesma letra maiúscula (se referem aos diferentes tempos, na mesma granulometria) e letras minúsculas (se referem às diferentes granulometrias no mesmo tempo de contato) não diferem estatisticamente pelo teste Scott-knott a 5% de significância.

A capacidade de sorção no óleo A dos bioissorventes na faixa granulométrica $<2,10$ mm nos tempos de 5 e 1440 minutos foi superior aos demais tempos de contato e não se diferiram estatisticamente pelo teste Scott-knott a 5% de significância, sendo então recomendado como melhor tempo de contato para limpeza do óleo o tempo de 5 minutos. Pode-se também verificar que, para a faixa granulométrica de 2,10-1,70 mm, a maior capacidade de sorção foi dada pelo menor tempo de contato com o óleo. Já na granulometria de 1,70 mm-420 μ m o tempo recomendado com melhor capacidade de sorção é em contato por 20 minutos com o óleo, sendo este estatisticamente igual a 24 horas de contato. Na faixa de >420 μ m, a capacidade de sorção nos tempos de 40 minutos e 24 horas se encontraram iguais estatisticamente, sendo recomentado a sorção em menor tempo de contato do bioissorvente com o óleo.

A capacidade de sorção dos bioissorventes em contato com o óleo B foi maior no tempo de 20 minutos e 1440 minutos para as faixas granulométricas $<2,10$ mm. Enquanto na faixa de 2,10-1,70 mm, além de 20 e 1440 minutos, 5 minutos também obteve capacidade de sorção igual estatisticamente. Já na faixa granulométrica >420 μ m, a maior capacidade de sorção foi encontrada para o tempo de 60 minutos em contato com o óleo, segundo o teste Scott-knott a 5% de significância.

Os bioissorvente nas faixas granulométricas de $<2,10$ mm e 2,10-1,70 mm em contato com óleo C, seguiram a tendência descrita na literatura, em que a sorção aumenta com o período de contato do sorvente com o óleo (ANNUNCIADO et al., 2005b; ZHANG et al., 2017), sendo o maior valor de sorção encontrado para o tempo de contato de 24 horas. As demais não se diferiram estatisticamente entre si, pelo teste Scott-knott a 5% de significância.

Quando verificamos os valores da capacidade de sorção nas diferentes granulometrias, os resultados encontrados no presente estudo, seguiram a tendência descrita em literatura, em que quanto menor for a granulometria do bioissorvente, maior será a sua capacidade de sorção (ANNUNCIADO et al., 2005a, b). Isso se repete nos três diferentes óleos estudados, para todos os tempos de contato do bioissorvente com o óleo.

Durante o teste de sorção em petróleo com densidade de 869 kg/m³, Paulauskiene (2018) identificou valores próximos aos encontrados no presente estudo, que variaram de 5,137 g/g, ao utilizar palha, até 9,411 g/g, ao utilizar lã. Lazzari et al. (2019) investigaram o comportamento do processo de adsorção de um criogel de celulose produzido a partir de uma suspensão de celulose em água obtida por fibrilação mecânica de celulose fibra longa não branqueada. Através da utilização de modelos isotérmicos e cinéticos de adsorção, eles

identificaram uma capacidade de adsorção heterogênea de 23,19 g/g, com 94% de retenção de óleo.

Ao estudarem a capacidade de sorção em óleo e solventes orgânicos das fibras in natura de *Calotropis gigantea*, Zheng et al. (2016) observaram resultados médios variando de 22,6 a 47,6 g de óleo/g de bioissorvente. Já Hilário (2019), ao investigar a mesma espécie como bioissorvente, encontrou resultados significativamente superior, com capacidade de 74,04 g de petróleo/g de sorvente.

Os óleos da amostra A e C, foram óleos que apresentaram densidades semelhantes e para eles iremos levar em consideração a variável viscosidade. Já os óleos B e C possuem valores de viscosidade semelhantes e a variável a ser levada em conta será a densidade.

A capacidade de remoção de óleo do sorvente na mistura óleo/água é importante pois o tratamento do óleo derramado ou descarregado é normalmente realizado em ambiente aquático. A Tabela 8 traz os resultados médios para a sorção das diferentes fibras para o sistema estático. Devido à quantidade limitada de óleo, foram realizados testes de sorção para o sistema estático apenas utilizando os óleos B e C.

Tabela 8 - Sorção (g/g) no sistema estático dos bioissorventes naturais.

Granulometria	Sorção (g/g de bioissorvente) sistema estático									
	5 min		20 min		40 min		60 min		1440 min	
	óleo B	óleo C	óleo B	óleo C	óleo B	óleo C	óleo B	óleo C	óleo B	óleo C
<2,10 mm	5,51± 1,274 ^{cC}	7,00± 0,089 ^{bA}	5,16± 0,290 ^{cC}	3,75± 0,272 ^{cB}	8,53± 0,359 ^{bA}	3,39± 0,227 ^{dB}	6,50± 0,395 ^{cB}	3,60± 0,461 ^{cB}	5,21± 0,733 ^{cC}	6,43± 0,961 ^{cA}
2,10-1,70 mm	5,65± 0,275 ^{cC}	5,31± 0,254 ^{cC}	6,93± 0,379 ^{bB}	6,08± 0,524 ^{bB}	6,16± 0,603 ^{cC}	4,94± 0,338 ^{cC}	8,19± 0,400 ^{bA}	6,78± 0,161 ^{bA}	5,56± 0,435 ^{cC}	5,92± 0,403 ^{cB}
1,70 mm-420 µm	6,87± 0,272 ^{bB}	5,26± 0,316 ^{cC}	7,51± 0,698 ^{bA}	6,38± 0,465 ^{bB}	6,32± 0,554 ^{cB}	5,98± 0,394 ^{bB}	7,27± 0,656 ^{cA}	7,14± 0,498 ^{bA}	7,97± 0,377 ^{bA}	7,39± 0,480 ^{bA}
>420 µm	15,33± 0,435 ^{aB}	14,84± 0,888 ^{aB}	15,94± 0,271 ^{aB}	15,71± 0,824 ^{aA}	16,08± 0,795 ^{aB}	14,74± 0,685 ^{aB}	17,63± 0,536 ^{aA}	15,18± 0,044 ^{aB}	15,45± 1,009 ^{aB}	14,92± 0,463 ^{aB}

Médias seguidas de mesma letra maiúscula (se referem aos diferentes tempos, na mesma granulometria) e letras minúsculas (se referem às diferentes granulometrias no mesmo tempo de contato) não diferem estatisticamente pelo teste Scott-knott a 5% de significância.

Na faixa granulométrica de <2,10 mm a sorção no óleo B foi inicialmente baixa (5,51 g/g aos 5 min) e manteve-se baixa aos 20 min, tendo um aumento significativo aos 40 min (8,53 g/g), seguido por uma diminuição após 60 min e 1440 min. A sorção aos 40 min foi significativamente maior que nos outros tempos dentro dessa granulometria. Já para o óleo C na mesma granulometria, a capacidade de sorção foi maior no início (7,00 g/g aos 5 minutos),

mas diminui significativamente após 20 minutos e permanece relativamente baixa em 20,40 e 60 minutos de contato. A sorção em 5 e 1440 minutos são estatisticamente iguais, segundo teste Scott-knott a 5% de significância.

Para o bioissorvente com granulometria entre 2,10-1,70 mm a capacidade sorção aos 60 min (8,19 g/g), foi significativamente maior que nos demais tempos, seguido pelo tempo de 20 minutos (6,93 g/g) de contato com o óleo B. No caso da sorção no óleo C na mesma faixa granulométrica, a sorção atingiu seu máximo aos 60 minutos (6,78 g/g).

Na faixa de 1,70 mm-420 μ m a sorção aos 20 min, 60 min e 1440 min foi significativamente maior que em outros tempos dentro dessa granulometria. Enquanto a sorção encontrada para o óleo C foi maior aos 60 min (7,27 g/g) e 1440 min (7,97 g/g), sendo estatisticamente iguais.

Na faixa granulométrica >420 μ m dos bioissorventes houve um aumento gradual e constante da sorção no óleo B ao longo do tempo, atingindo um pico aos 60 min (17,63 g/g). Já para o óleo C, a maior média encontrada foi para o tempo de 20 min (15,71 g/g), se diferindo estatisticamente das demais médias encontradas nos tempos estudados.

Quando comparamos das diferentes granulometrias dentro do mesmo tempo de contato com os óleos, fibras com granulometria menor (>420 μ m) demonstram a maior capacidade de sorção de petróleo em todos os tempos avaliados, sugerindo que essas fibras são mais eficazes para remoção de óleo, tanto para o óleo B quanto no óleo C verificamos este mesmo padrão.

De acordo com Anusha et al (2023) o tamanho do adsorvente é um fator importante no processo de sorção. Os autores estudando a viabilidade do uso do bagaço de cana-de-açúcar para remover óleo e diesel da água, concluiu que, no estudo em questão, a remoção de óleo e, subsequentemente, as propriedades adsorptivas do bioissorvente natural, foram consideradas melhores com a diminuição do tamanho das partículas. Isso ocorre porque a área de superfície do adsorvente aumenta com a diminuição do tamanho das partículas, o que consequentemente aumenta proporcionalmente as taxas de sorção (AL-GHOUTI & AL-ABSI, 2020 ; NURIA FIOL, 2013 ; SENTHIL KUMAR, 2015).

Tabela 9 - Sorção (g/g) no sistema dinâmico dos bioissorventes naturais.

	5 min	20 min	40 min	60 min
<2,10 mm	4,37±0,117 ^{cB}	3,93±0,388 ^{cB}	6,07±0,260 ^{bA}	4,48±0,269 ^{cB}
2,10-1,70 mm	4,16±0,474 ^{cC}	5,79±0,329 ^{bB}	7,23±0,211 ^{aA}	4,76±0,021 ^{cC}
1,70 mm-420 µm	5,85±0,453 ^{bA}	6,53±0,463 ^{bA}	6,33±0,250 ^{bA}	6,23±0,281 ^{bA}
>420 µm	10,15±2,179 ^{aA}	9,70±0,701 ^{aA}	8,28±0,601 ^{aB}	8,51±0,230 ^{aB}

Médias seguidas de mesma letra maiúscula (linha) e letras minúsculas (coluna) não diferem estatisticamente pelo teste Scott-knott a 5% de significância.

A capacidade de sorção em sistema dinâmico tem o intuito de avaliar os bioissorventes em corpos d'água com agitação. Para os bioissorventes nas faixas granulométricas <2,10 mm e 2,10-1,70 mm, o melhor tempo de contato com o óleo C foi de 40 minutos, com resultado médio encontrado de 6,07 e 7,23 g/g respectivamente. Para a granulometria de 1,70 mm-420 µm, não houve variação significativa entre os tempos, indicando uma sorção consistente em todos os tempos. Já para a granulometria >420 µm a maior capacidade de sorção foi encontrada para os tempos avaliados, com valores iniciais muito altos (10,15 g/g aos 5 min) e mantendo-se elevados aos 20 min (9,70 g/g).

Seguindo o descrito pela literatura, mesmo sob agitação, os bioissorventes de menores granulometrias demonstram a maior capacidade de sorção de petróleo em todos os tempos avaliados, sugerindo que essas fibras são mais eficazes para remoção de óleo em sistemas dinâmicos. Granulometrias maiores obtiveram variações mais significativas na capacidade de sorção, com picos em tempos específicos, mas geralmente apresentam sorção menor comparadas às fibras mais finas.

Santana e Komode (2019) destaca como principal desvantagem das fibras vegetais a alta absorção de água em comparação ao óleo. Diante dos resultados encontrados, tanto no sistema estático quanto no dinâmico, a presença de água do mar nos testes de sorção não afetou significativamente a capacidade de sorção dos bioissorventes. Como as médias estão dentro do erro experimental, nenhuma tendência específica foi identificada, sugerindo que as fibras de eucalipto podem ser utilizadas em qualquer situação com a mesma eficiência na remoção de óleo, demonstrando capacidade de sorção em todas as circunstâncias.

5.5 Análise de sorção fibras modificadas

Para a modificação química das fibras de eucalipto, foi selecionado a granulometria mais bem avaliada nos testes de sorção da seção anterior. Os bioissorventes do Tipo B foram os selecionados, com granulometria >420 µm e os valores médios encontrados da capacidade de

sorção dos bioissorventes modificados com Ácido sulfúrico (Tipo B-AS) e hidróxido de sódio (Tipo B-HS) em contato com óleo C, estão descritos na Tabela 10 e foram comparadas com a fibra utilizada para modificação, in natura e com material comercial do tipo Manta Adsorvente.

Tabela 10 - Sorção (g/g) os biossorventes modificados nos três sistemas estudados em óleo C.

Sorção (g/g de sorvente)														
Sorvente	5 min			20 min			40 min			60 min			1440 min	
	Seco	Estático	Dinâmico	Seco	Estático	Dinâmico	Seco	Estático	Dinâmico	Seco	Estático	Dinâmico	Seco	Estático
Tipo B	17,99±	14,84±	10,15±	17,61±	15,71±	9,70±	17,53±	14,74±	8,28±	17,38±	15,18±	8,51±	16,87±	14,92±
	0,528 ^{aA}	0,888 ^{aA}	2,179 ^{aA}	1,709 ^{aA}	0,824 ^{aA}	0,701 ^{aA}	0,623 ^{aA}	0,685 ^{aA}	0,601 ^{cB}	1,067 ^{aA}	0,044 ^{aA}	0,230 ^{bB}	1,224 ^{aA}	0,463 ^{bA}
Tipo B-HS	9,88±	11,22±	5,95±	12,41±	10,78±	8,01±	10,60±	11,16±	6,10±	11,09±	11,13±	7,32±	10,79±	10,79±
	0,863 ^{cB}	0,220 ^{cA}	0,230 ^{cB}	0,349 ^{bA}	0,522 ^{cA}	0,616 ^{bA}	0,162 ^{cB}	0,578 ^{bA}	0,374 ^{dB}	0,375 ^{cB}	0,575 ^{cA}	0,366 ^{bA}	0,943 ^{dB}	0,943 ^{cA}
Tipo B-AS	14,76±	13,84±	8,75±	11,92±	14,43±	8,82±	14,82±	15,15±	10,37±	15,28±	13,44±	8,74±	15,45±	15,45±
	0,833 ^{bA}	0,471 ^{bB}	0,114 ^{bB}	0,256 ^{bB}	1,090 ^{bA}	0,318 ^{bB}	0,612 ^{bA}	0,904 ^{aA}	0,185 ^{bA}	0,782 ^{bA}	0,895 ^{bB}	0,162 ^{bB}	0,964 ^{bA}	0,964 ^{bA}
Comercial	9,37±	10,58±	10,38±	11,02±	11,69±	10,98±	11,62±	11,16±	11,97±	11,14±	10,35±	13,15±	13,13±	15,63±
	0,283 ^{cC}	0,881 ^{cC}	0,568 ^{aC}	1,532 ^{bB}	0,064 ^{cB}	1,018 ^{aC}	0,537 ^{cB}	0,052 ^{bB}	1,156 ^{aB}	0,563 ^{cB}	0,447 ^{cC}	1,594 ^{aA}	0,093 ^{cA}	1,365 ^{aA}

Médias seguidas de mesma letra maiúscula (se referem aos diferentes tempos, na mesma granulometria) e letras minúsculas (se referem às diferentes granulometrias no mesmo tempo de contato) não diferem estatisticamente pelo teste Scott-knott a 5% de significância.

Podemos verificar que os bioissorventes do Tipo B-AS apresentam boa capacidade de sorção, mas ainda assim, resultados médios estatisticamente menores aos bioissorventes do Tipo B. A sorção é relativamente alta em sistemas secos e estáticos, enquanto no sistema dinâmico a sorção é menor, mas ainda comparável ao sistema estático em alguns tempos.

Para os bioissorventes do Tipo B-HS, os resultados médios encontrados para o sistema estático e dinâmico mostram uma sorção razoável, mas menor do que o Tipo B. Sua eficiência é consistente, mas estatisticamente menor que a do Tipo B e B-AS, de acordo com o teste Scott-Knott, a 5% de significância.

Observa-se ainda que o Material Comercial usado neste estudo apresentou capacidade de sorção inferior ao Tipo B e B-AS, mas mostra uma boa consistência ao longo dos tempos. Já para o sistema dinâmico, o material apresenta uma sorção relativamente alta, especialmente em tempos mais longos, comparável ao Tipo B-AS.

Pode-se então verificar que a modificação química com Ácido sulfúrico e Hidróxido de Sódio não melhoraram significativamente a capacidade de sorção das fibras, sendo que apenas para o tempo de contato de 40 minutos as fibras modificadas com ácido sulfúrico obtiveram-se sorção estaticamente igual a fibra in natura e superior aos demais bioissorventes.

Sendo assim uma grande vantagem o emprego da fibra in natura, sem necessidade de processos químicos poder ser utilizada como bioissorvente em derramamento de óleos. Ademais, diferente dos materiais comerciais, as fibras de *Eucalyptus* sp. são ambientalmente amigáveis, biodegradável e não gera poluição adicional, mesmo quando saturado, ao contrário dos adsorventes comerciais, que causam poluição quando enterrados ou queimados. Essa poluição extra também deve ser considerada nos custos.

Wang et al. (2019) desenvolveram uma esponja natural super-hidrofóbica e superoleofílica capaz de separar óleos leves e pesados da água com excelentes desempenhos de separação óleo/água. A capacidade de absorção do hexadecano foi de 16,7 g/g no primeiro ciclo de separação, e o óleo absorvido pode ser recolhido espremendo-se para reutilização. A esponja recuperada pode ser usada repetidamente durante 10 ciclos com eficiência de separação superior a 92% para o hexadecano. Por outro lado, Sun et al. (2002) demonstraram que a acetilação de grupos hidroxila livres em palha de arroz com anidrido acético é um método adequado e efetivo para a preparação de palha de arroz acetilada, com características mais hidrofóbicas. Os autores observaram que as palhas acetiladas apresentaram capacidade de sorção de óleo de cerca de 16,8-24,0 g de óleo/g de palha acetilada, um resultado superior ao obtido para sorventes sintéticos, como a fibra de polipropileno.

O tratamento com NaOH (mercerização) modifica a estrutura cristalina da celulose, transformando a celulose I em celulose II. A mercerização consiste no tratamento alcalino das fibras do sorvente com uma solução de NaOH quente ou fria, removendo impurezas naturais e artificiais. Embora as fibras não alterem sua forma, ocorre uma mudança na cristalinidade de celulose I para celulose II. Consequentemente, a superfície do material torna-se mais áspera e rígida, aumentando a área de contato e resultando em uma adsorção mais eficiente (HASSAN et al., 2014; GULATI et al., 2014). Segundo Wong (2016), a mercerização aumentou a capacidade de sorção de óleo bruto de resíduos de soja em até 5 g/g e a capacidade de sorção de óleo de motor de fibras de taboa em até 4 g/g, resultados estes que divergem dos encontrados no presente estudo.

5.6 Análise microscópica

A seguir são apresentados os resultados médios encontrados para largura e comprimento da fibra, diâmetro do lume e espessura da parede das fibras (Tabela 11).

Tabela 11 - Caracterização anatômica das diferentes fibras vegetais.

	Comprimento (mm)		Largura Total		Lume		Espessura Parede	
	Média (mm)	DesvPad (mm)	Média (µm)	DesvPad (µm)	Média (µm)	DesvPad (µm)	Média (µm)	DesvPad (µm)
Tipo A	1,020	0,124	22,229	4,172	11,966	3,971	5,132	1,052
Tipo B	1,024	0,138	15,578	2,899	5,972	2,331	4,803	0,875

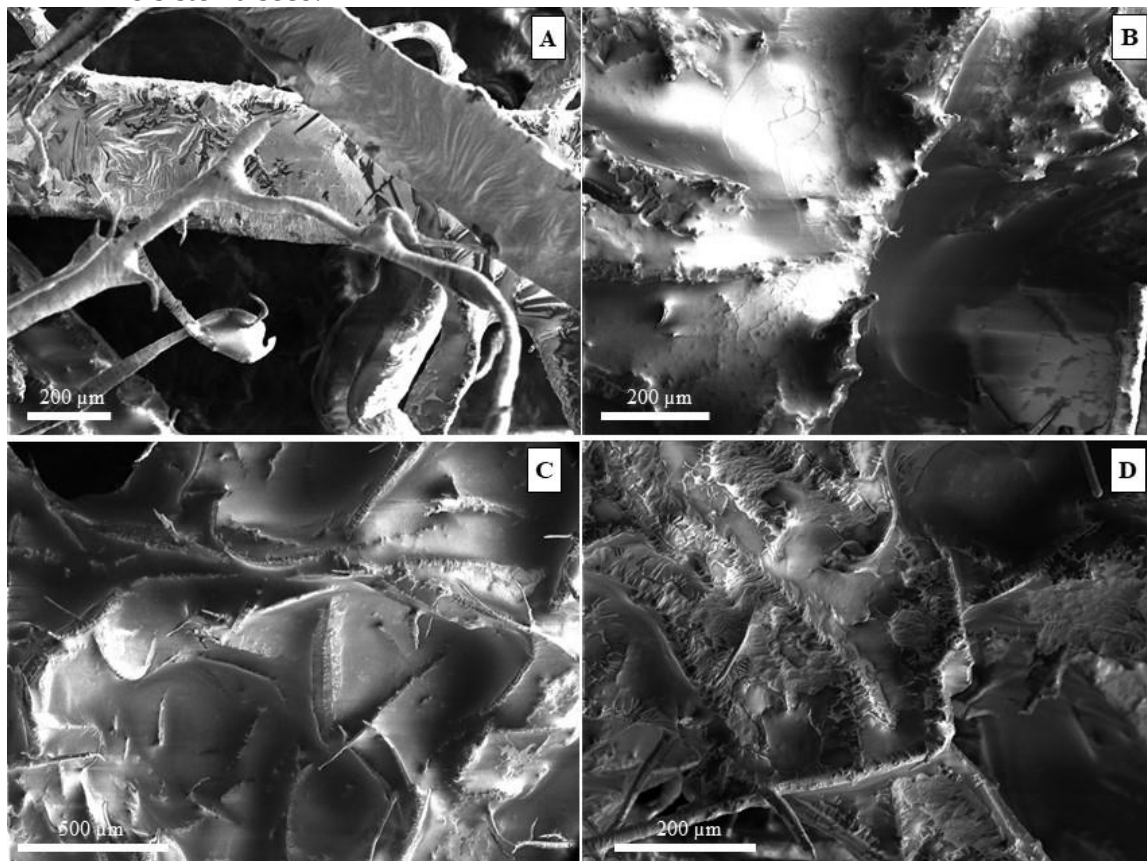
DesvPad: Desvio Padrão.

No geral, as fibras do gênero *Eucalyptus* é denominada fibras curtas. Neste contexto, os valores médios apresentados para comprimento das fibras de ambas as amostras indicam resultados equivalentes ao encontrado na literatura (Gomide et al, 2005; Shimoyama, 1990).

Brisola & Demarco (2011) realizando a caracterização anatômica das espécies *E. grandis*, *E. urophylla* e o híbrido *Eucalyptus grandis* x *urophylla*, encontraram comprimentos médios de fibras de 1,15 mm, 1,12 mm e 1,10 mm, respectivamente. Esses valores estão de acordo com os resultados deste estudo. Em relação à largura das fibras, os valores obtidos estão dentro da média estabelecida por Tomazello Filho (1987), que variam entre 11 e 21,5 µm em *Eucalyptus* sp. com 10 anos de idade. Barrichelo e Brito (1976) observaram que a espessura da parede das fibras de eucalipto varia de 2,5 a 6,0 µm, e os valores verificados neste estudo estão em acordo com essas observações.

Para visualizarmos melhor o que ocorre com a fibra após o contato com o petróleo, foram feitas micrografias do material “*in natura*” e modificado, antes e após seu contato com o óleo. As micrografias MEV dos biossorventes naturais e modificados são observados e mostradas na Figura 14 e 15.

Figura 14 - (A-D) Imagem de MEV dos biossorventes do Tipo A e B após sorção de petróleo no sistema seco.

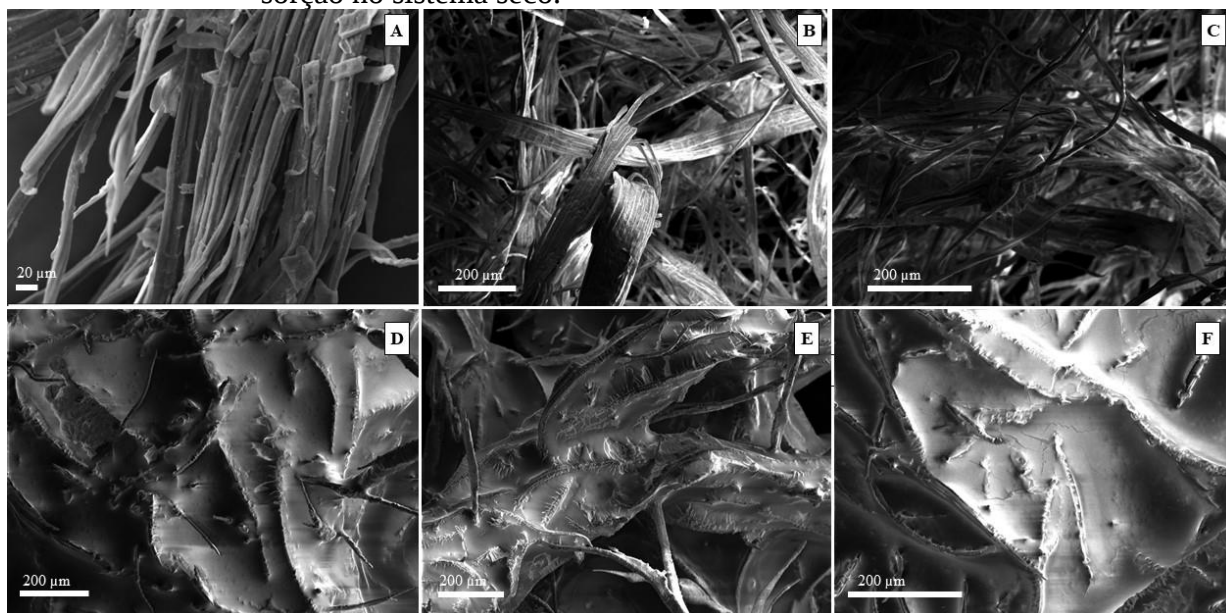


Legenda: A: Tipo A (2,10-1,70 mm), 5 minutos de contato com óleo A (291x). B: Tipo A (2,10-1,70 mm), 40 minutos de contato com óleo C (410x). C: Tipo B (>420 µm), 5 minutos de contato com óleo C (219x). D: Tipo B (>420 µm), 1440 minutos de contato óleo A (514x).

Fonte: Autora, 2024.

Quando comparamos as imagens dos biossorventes após 5 e 40 minutos em contato com o petróleo (Figura 14A e 14B), observamos que o óleo preenche grande parte dos espaços vazios entre as fibras. Enquanto isso, nos biossorventes do Tipo B, comparando as imagens após 5 e 1440 minutos em contato com óleo, as fibras foram preenchidas praticamente por completo (Figura 14C e 14D). As imagens mostram que o óleo sorvido se assemelha a um filme sobre as fibras preenchendo cada espaço vazio (PIRES et al, 2021).

Figura 15 - (A-F) Imagem de MEV dos bioissorventes modificados antes e após os testes de sorção no sistema seco.



Legenda: A: Tipo B não modificada (501x). B: Tipo B-AS (391x). C: Tipo B-HS (544x). D: Tipo B, 5 minutos de contato com óleo (367x). E: Tipo B-AS, 5 min contato óleo (337x). F: Tipo B-HS, 20 minutos de contato com óleo (558x).

Observa-se nas Figuras 15B e 15C que a superfície dos bioissorventes modificados tornou-se áspera em comparação ao material natural (Figura 8A). Esse aumento de aspereza ocorre durante o processo de modificação, resultando em uma maior área de superfície dos sorventes modificados. Esse efeito pode ser atribuído à remoção de componentes químicos da superfície, como lignina e hemicelulose, pelo tratamento com ácido sulfúrico e, em menor grau, com hidróxido de sódio (Johar et al. 2012). O mesmo foi observado por Anusha et al (2023) ao modificar bagaço de cana-de-açúcar com Hidróxido de Sódio, para melhorias das propriedades adsorptivas de suas fibras.

6 CONCLUSÃO

Os bioissorventes naturais estudados, com granulometria menor ($>420 \mu\text{m}$) demonstraram a maior capacidade de sorção de óleo tanto em sistemas estáticos quanto dinâmicos, para ambos os tipos de óleo avaliados, destacando-se como a opção mais eficaz para remoção de óleo em diferentes condições ambientais. Bioissorventes de granulometria intermediária ($1,70 \text{ mm}-420 \mu\text{m}$) também apresentaram boa capacidade de sorção, enquanto as fibras de granulometria menor ($<2,10 \text{ mm}$ e $2,10-1,70 \text{ mm}$) foram menos eficientes e mais variáveis. No geral, as fibras naturais de *Eucalyptus*, especialmente as de granulometria menor,

mostram grande potencial como bioissorventes sustentáveis e biodegradáveis para a contenção e limpeza de derramamentos de óleo em ambientes aquáticos.

Conclui-se que os bioissorventes do Tipo B mostraram a maior capacidade de sorção em sistemas secos e estáticos, seguidas pelo Tipo B-AS e B-HS. Em sistemas dinâmicos, a sorção foi geralmente menor, indicando que a agitação reduz a eficiência de sorção dos bioissorventes. O material comercial usado para comparação neste estudo, apresentou uma sorção comparável à literatura, mas inferior aos bioissorventes naturais em sistemas secos e estáticos, e mostrou melhor desempenho em sistemas dinâmicos em comparação aos bioissorventes.

A análise estatística indica que há diferenças significativas entre os tempos de sorção e os tipos de bioissorventes, confirmando a variabilidade na eficiência de sorção de acordo com as condições experimentais. Entretanto, este estudo demonstra que a utilização de fibras lignocelulósicas de eucalipto pode ser uma alternativa viável, sustentável e econômica para a mitigação de derramamentos de petróleo, contribuindo para a preservação ambiental e o desenvolvimento de tecnologias limpas.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Como continuidade deste trabalho, sugere-se a realização de análises de custo-benefício em larga escala, avaliação do impacto ambiental do ciclo de vida dos bioissorventes e o desenvolvimento de estratégias de aplicação em campo. A implementação prática dessa tecnologia em cenários reais de derramamento de óleo pode representar um avanço significativo na proteção de ecossistemas aquáticos e na gestão de desastres ambientais.

REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO

ABDELWAHAB, O.; NASR, S. M.; THABET, W. M. Palm fibers and modified palm fibers adsorbents for different oils. **Alexandria Engineering Journal**, v. 56, p. 749-755, 2017.

ABDULLAH, M.A., RAHMAH, A.U., MAN, Z., 2010. Physicochemical and sorption characteristics of Malaysian *Ceiba pentandra* (L.) Gaertn. as a natural oil sorbent. **J. Hazard Mater.** 177, 683–691. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.085>.

ADEBAJO, M.O., FROST, R.L., KLOPROGGE, J.T., CARMODY, O., KOKOT, S., 2003. Porous materials for oil spill cleanup: a review of synthesis and absorbing properties. **J. Porous Mater.** 10, 159–170. <https://doi.org/10.1023/A:1027484117065>.

AL-HAWASH, A. B.; DRAGH, M. A.; LI, S.; ALHUJAILY, A.; ABBOOD, H. A.; ZHANG, X. & MA, F. Principles of microbial degradation of petroleum hydrocarbons in the environment. **The Egyptian Journal of Aquatic Research**, v. 44, n. 2, p. 71 - 76, 2018.

AL-GHOUTI, M. A., & AL-ABSI, R. S. Mechanistic understanding of the adsorption and thermodynamic aspects of cationic methylene blue dye onto cellulosic olive stones biomass from wastewater. **Scientific Reports**, 10(1), 15928. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-020-72996-3>

AL-SAHHAH, T. ELKILANI, A. FAHIM, M. Introdução ao refino de petróleo. Elsevier, 2011.

ALAA EL-DINA G, AMERB A. A, MALSHA G, HUSSEINAM (2017) Study on the use of banana peels for oil spill removal. **Alex Eng J.** <https://doi.org/10.1016/j.aej.2017.05.020>

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). ASTM D287 – 92 - Standard test method for API gravity of crude petroleum and petroleum products (Hydrometer Method), 1995.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). ASTM D5002-99 - Standard Test Method for Density and Relative Density of Crude Oils by Digital Density Analyzer, 1999.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). ASTM E1756-08(2015): Standard Test Method for Determination of Total Solids in Biomass. West Conshohocken, PA, USA.

ANGELOVA D, UZUNOV I, UZUNOVA S, GRIGOVA A (2011) Kinetics of oil and oil products adsorption by carbonized rice husks. **Chem Eng J** 172(1):306–311. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.114>

ANNUNCIADO, T. R.; SYDENSTRICKER, T. H. D.; AMICO, S. C. Experimental investigation of various vegetable fibers as sorbent materials for oil spills. **Marine Pollution Bulletin**, v. 50, p. 1340–1346, 2005a.

ANNUNCIADO, T. R. et al. Sorção de óleo cru e derivados do petróleo por diferentes fibras vegetais. **Petro e Química**, p. 71-76, 2005b.

ANTUNES, E. C. E. DA S., PEREIRA, J. E. S., FERREIRA, R. L. DA S., MEDEIROS, M. DE F. D. DE, & BARROS NETO, E. L. (2018). Remoção de corante têxtil utilizando a casca do abacaxi como adsorvente natural. *HOLOS*, 3, 81–97.
<https://doi.org/10.15628/holos.2018.5334>

ANUÁRIO ESTATÍSTICO BRASILEIRO DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS: 2023 / Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. - Rio de Janeiro: ANP, 2023.

ARAÚJO, J. C. R. **Caracterização energética da madeira de quatro clones de Eucalyptus plantados em Pernambuco** / Juliana Cristina Rodrigues Araújo. - 2024. 39 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Bacharelado em Engenharia Florestal, Recife, 2024.

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

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.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 9393: Adesivos de fusão - Determinação da viscosidade - Método do viscosímetro Brookfield. Comitê Brasileiro de Química. 2015.

ATLAS, R. M. Microbial hydrocarbon degradation-bioremediation of oil spills. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 52, p. 149-156, 1991.

ATLAS, R.M., CERNIGLIA, C.E., 1995. Bioremediation of petroleum pollutants. **Bioscience** 45, 332–338. <https://doi.org/10.2307/1312494>.

BAHIA, P. V. B.; BITENCOURT, T. S.; VIDAL, R. R. L. **Capacidade de sorção da fibra de licuri na remoção de água oleosa proveniente do petróleo**. In: III CONEPETRO / V WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO, 2018, Salvador. Anais [...]. Salvador: Editora Realize, 2018. Disponível em:
https://www.editorarealize.com.br/editora/anais/conepetro/2018/TRABALHO_EV104_MD1_SA112_ID467_03062018165422.pdf. Acesso em: 11 dez. 2023.

BANERJEE, S.S., JOSHI, M.V., JAYARAM, R.V., 2006. Treatment of oil spill by sorption technique using fatty acid grafted sawdust. **Chemosphere** 64, 1026–1031.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.01.065>.

BARRICHELO, L.E.G.; BRITO, J.O. A madeira das espécies de eucalipto como matéria-prima para a indústria de celulose e papel. **Série Divulgação PRODEPEF**, n.13, p.1-145, 1976.

BATA, T. P.; LAR, U. A.; SAMAILA, N. K.; DIBAL, H. U.; DASPAN, R. I.; ISAH, L. C.; FUBE, A. A.; IKYOIVE, S. Y.; ELIJAH, E. H. & SHIRPUTDA, J. J. Effect of

biodegradation and water washing on oil properties. **AIMS Geosciences**, v. 4, n. 1, p. 21 - 35, 2018.

BHARDWAJ, Neha; BHASKARWAR, Ashok N. A review on sorbent devices for oil-spill control. **Environmental Pollution**, v. 243, p. 1758-1771, 2018.

BISANDA, E.; ANSELL, M. P. Properties of sisal-CNSL composites. **Journal of Materials Science**, 27, n. 6, p. 1690-1700, 1992.

BLEDZKI, A. K.; GASSAN, J. Composites Reinforced With Cellulose Based Fibers. *Progress in Polymer Science Elsevier*, v.24, p.221-272, 1999.

BONETTO, L. R. **Estudo da adsorção do corante azul de metileno por um resíduo sólido da indústria de suco de maçã**. Dissertação de Mestrado, Universidade de Caxias do Sul, 2016.

BONI, H.T.; DE OLIVEIRA, D.; ULSON DE SOUZA, A.A.; ULSON DE SOUZA, S.M.A.G. Bioadsorption by sugarcane bagasse for the reduction in oil and grease content in aqueous effluent. **International Journal of Environmental Science and Technology**. v.13, n.4, p.1169-1176, 2016.

BOTOMÉ, M. L. **Produção de carvão ativado para captura de CO₂ a partir de madeira tratada com arseniato de cobre cromatado (CCA)**. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos e Tecnologia) – Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologia, Caxias do Sul, 2016.

BRISOLA, S.H.; DEMARCO, D. Análise anatômica do caule de *Eucalyptus grandis*, *E. urophylla* e *E. grandis x urophylla*: desenvolvimento da madeira e sua importância para a indústria. **Scientia Florestalis**, v.39, n.91, p.317-330, 2011.

CALIXTO, Eduardo. **Contribuições para o Plano de Contingência para derramamento de petróleo e derivado no Brasil**. 2011. 301 p. Tese (doutorado) – UFRJ/COPPE/Programa de Planejamento Energético. Rio de Janeiro, 2011.

CARMODY, O., FROST, R., XI, Y., KOKOT, S., 2007. Adsorption of hydrocarbons on organoclays—implications for oil spill remediation. **J. Colloid Interface Sci.** 305, 17–24. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.09.032>.

CASSIE, A.B.D.; BAXTER, S. Wettability of porous surfaces. *Trans. Faraday Soc.* 1944, 40, 546.

CAVALHEIRO, F. N. **Caracterização de madeira de *Eucalyptus urograndis* e adesivo a base de óleos vegetais visando o emprego em peças de madeira laminada colada**. / Fernando Nunes Cavalheiro. – 2021. 123p. f.:il. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Unioeste/Campus Toledo, Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais. Toledo, PR, 2021.

CELINO, A.; et al. Qualitative and quantitative assessment of water sorption in natural fibres using ATR-FTIR spectroscopy. **Carbohydrate polymers**, v. 101, p. 163-170, 2014.

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

CHEN, J.; ZHANG, W.; LI, S.; ZHANG, F.; ZHU, Y. & HUANG, X. Identifying critical factors of oil spill in the tanker shipping industry worldwide. **Journal of Cleaner Production**, v. 180, p. 1 - 10, 2018.

CHOI, H. M.; CLOUD, R. M. Natural sorbents in oil spill cleanup. **Environmental Science Technology**, 1992. v. 26. n. 4. p. 772-776. DOI: 10.1021/es00028a016.

COJOCARU, C., MACOVEANU, M., CRETESCU, I., 2011. Peat-based sorbents for the removal of oil spills from water surface: application of artificial neural network modeling. Colloid. Surface. **Physicochem. Eng. Aspect.** 384, 675–684. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.05.036>.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO – CETESB. *Emergências químicas atendidas pela CETESB em 2010.* São Paulo: CETESB, 2011. 104 p. (Série relatórios).

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO – CETESB. *Emergências Químicas: Vazamento de óleo.* São Paulo: CETESB, 2012.

COSTA, D. M. B. da. **A valoração econômica como ferramenta para compensação de derramamentos de petróleo.** – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2012. 199 p. Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Planejamento Energético, 2012.

COSTA, D. C., **Identificação dos pontos críticos de contaminação e das técnicas de remediações utilizadas no caso do derramamento de óleo combustível, no município de Hidrolândia/Goiás.** Universidade Católica de Goiás, 2008.

CRAIG, A. P. D. L. *et al.* Técnicas de limpeza de vazamentos de petróleo em alto mar. Cadernos de Graduação - Ciências Exatas e Tecnológicas, Sergipe, v. 1, n. 15, p. 75-86, 2012.

CURBELO, F. D. S. **Estudo da remoção de óleo em águas produzidas na indústria de petróleo, por adsorção em coluna utilizando a vermiculita expandida e hidrofobizada.** Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Eng. Química, 2002.

DAS S, SAHA A.K., CHOUDHURY P.H., BASAK R.K., MITRA B.C., TODD T., LANG S., ROWELL R.M. Effect of steam pretreatment of jute fiber on dimensional stability of jute composite. **Journal of Applied Polymer Science.** v.76, p.1652-1661. 2000.

DAVE, D., GHALY, A.E., 2011. Remediation technologies for marine oil spills: a critical review and comparative analysis. **Am. J. Environ. Sci.** 7, 423–440. <https://doi.org/10.3844/ajessp.2011.423.440>.

DEMIRBAS, A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: a review. *Journal of hazardous materials.* v. 157, n. 2, p. 220-229, 2008.

DEMIREL BAYIK G, ALTIN A (2017) Production of sorbent from paper industry solid waste for oil spill cleanup. **Mar Pollut Bull** 125(1–2): 341–349.
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.09.040>

DESCHAMPS, G., CARUEL, H., BORREDON, M.-E., BONNIN, C., VIGNOLES, C., 2003. Oil removal from water by selective sorption on hydrophobic cotton fibers. 1. Study of sorption properties and comparison with other cotton fiber-based sorbents. **Environ. Sci. Technol.** 37, 1013–1015. <https://doi.org/10.1021/es020061s>.

DHAKA, A.; CHATTOPADHYAY, P. A review on physical remediation techniques for treatment of marine oil spills. **Journal of Environmental Management**, v. 288, p. 1-17, 2021.

DING, Z., KLOPROGGE, J.T., FROST, R.L., LU, G.Q., ZHU, H.Y., 2001. Porous clays and pillared clays-based catalysts. Part 2: a review of the catalytic and molecular sieve applications. **J. Porous Mater.** 8, 273–293. <https://doi.org/10.1023/A:1013113030912>.

EPA. (2024). Overview of the Spill Prevention, Control, and Countermeasure (SPCC) Regulation. Disponível em ,< <https://www.epa.gov/oil-spills-prevention-and-preparedness-regulations/overview-spill-prevention-control-and>> Acesso em: 14/07/2024.

FERNANDES, L. **Petróleo e Gás Natural**. In: Rodrigues, Antônio (Coord.). Economia Mineral do Brasil. Brasília: Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), 2009. p. 36-50.

FERREIRA, D. F. Sisvar: A Guide for its Bootstrap procedures in multiple comparisons. **Ciênc. agrotec.** [online]. 2014, vol.38, n.2 [citado 2015-10-17], pp. 109-112. ISSN 1413-7054.

FERREIRA, T. R. **Sorção de petróleo por fibras vegetais** / Tatiana Ribeiro Ferreira Natal, RIN, 2009 65 f. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. 2009.

FINGAS, M. The basics of oil spill clean up, Boca Raton: **CRC Press LLC**, 2001. ISBN 1-56670-537-1.

FINGAS, M., 2011. Chapter 12 - physical spill countermeasures. In: Fingas, M. (Ed.), *Oil Spill Science and Technology*. Gulf Professional Publishing, Boston, pp. 303e337.

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).

G, A.Y., MACHADO, A.A. & MULKY, L. A Comparative Study of Treatment Methods of Raw Sugarcane Bagasse for Adsorption of Oil and Diesel. **Water Air Soil Pollut.** V. 234, 213 (2023). <https://doi.org/10.1007/s11270-023-06210-1>.

GALT, J.A., LEHR, W.J. AND PAYTON, D.L. (1991). Fate and transport of the Exxon Valdez oil spill. *Environmental Science & Technology* 25 (2) 202-209

GARCIA, K. C.; LA ROVERE, E. L. *Petróleo: acidentes ambientais e riscos à biodiversidade*. Rio de Janeiro: Interciência, 2011. 232 p. ISBN 978-85-7193-248-7.

GOLDSCHIMID, 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.

GOMIDE, J. L.; COLODETTE, J. L.; OLIVEIRA, R. C.; SILVA, C. M. Caracterização tecnológica, para produção de celulose, da nova geração de clones de Eucalyptus do Brasil. **Revista Árvore**, v. 29, n. 1, p. 129-137, Fev, 2005.

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.

GULATI, I.; PARK, J.; MAKEN, S.; LEE, M.-G. Production of carboxymethylcellulose fibers from waste lignocellulosic sawdust using NaOH/NaClO₂ pretreatment. **Fibers Polym.** 2014, 15, 680–686.

HASSAN, M.A.; ONYEKWERE, O.S.; YAMI, A.M.; RAJI, A. Effects of Chemical Modification on Physical and Mechanical Properties of Rice Husk—Stripped Oil Palm Fruit Bunch Fiber Polypropylene Hybrid Composite. **IOSR J. Mech. Civ. Eng.** 2014, 11, 01–05.

HAUSSARD, M.; GABALLAH, I.; DE DONATO, P.; BARRES, O.; MOUREY, A. 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.

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.

HEIN, C. Oil Spaces: The Global Petroleumscape in the Rotterdam/The Hague Area. **Journal of Urban History**, v. 44, n. 5, p. 887 - 929, 2018.

HILARIO, L. S. **Avaliação da fibra *Calotropis procera* modificada para remoção de petróleo na superfície da água** / Larissa Sobral Hilario. - 2019. 126 f.: il. Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo, Natal, RN, 2019.

HIRSCHY, H.W., ROWE, C.H., HARWOOD, K.J., 1959. **Absorbent Wiping Sheet**. U.S. 2, 902, 395.

HOLAKOO, L., 2001. On the Capability of Rhamnolipids for Oil Spill Control of Surface Water. Concordia University. 2001.

HUBBE, M.A.; ROJAS, O.J.; FINGAS, M.; GUPTA, B.S. Cellulosic Substrates for Removal of Pollutants from Aqueous Systems: A Review. 3. Spilled Oil and Emulsified Organic Liquids. **BioResources**. 2013, 8, 3038–3097.

HUSSEIN M, AMER AA, EL-MAGHRABY A (2008a) Experimental investigation of thermalmodification influence on sorption qualities of barley straw. **J Appl Sci Res** 4(6):652–657

HUSSEIN M, AMER AA, SAWSAN I (2008b) Oil spill sorption using carbonized pith bagasse. Preparation and characterization of carbonized pith bagasse. **J Anal Appl Pyrolysis** 82(2):205–211. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.03.010>

HUANG, X.F., LIM, T.T., 2006. Performance and mechanism of hydrophobic–oleophilic kapok filter for oil/water separation. *Desalination* 190, 295–307.

IBÁ. (2023). Indústria Brasileira de Árvores. Relatório 2023. Brasília: IBÁ.

IBAMA. Relatório de Acidentes ambientais – 2014, 2014.

IBAMA, 2019. Disponível em: < 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=EAIaIQobChMI8fK4wMTW6AIVCxCRCh0EXATvEAA YASAAEgJK-vD_BwE > Acesso em 10 de janeiro de 2021.

IBRAHIM S, ANG HM, WANG S (2009) Removal of emulsified food and mineral oils from wastewater using surfactantmodified barley straw. **Bioresour Technol** 100(23):5744–5749. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.06.070>

IBRAHIM S, WANG S, ANG HM (2010) Removal of emulsified oil from oily wastewater using agricultural waste barley straw. **Biochem Eng J** 49(1):78–83. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2009.11.013>

IDRIS, J., EYU, G., AHMAD, Z., CHUKWUEKEZIE, C., 2013. Oil spills and sustainable cleanup approach. **Australian Journal of Basic and Applied Sciences** 7, 272–280.

IEA (2024), *Oil Market Report - August 2024*, IEA, Paris. Disponível em <https://www.iea.org/reports/oil-market-report-august-2024>. Acesso em: 10/08/2024.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY – IEA. Analysis and Forecasts to 2023. (<https://www.iea.org/Textbase/npsum/oil2018MRSsum.pdf>). Acesso em: 15/05/2021.

IPT – INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO S/A (Ed.). Celulose e Papel: Tecnologia de fabricação da pasta celulósica. 2 ed. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S/A, 1988.

ITOPF - Disponível em: <<http://www.itopf.com>>. Acesso em: 21/08/2021

ITOPF (2024). Oil tanker spill statistics 2023. ITOPF Ltd, London, UK.

JARRE, W., MARX, M., WURMB, R., 1979. Polyurethanschäume mit hohem Ölabsorptionsvermögen. **Die Angewandte Makromolekulare Chemie** 78, 67–74. <https://doi.org/10.1002/apmc.1979.050780104>.

- JOHAR, N.; AHMAD, I.; DUFRESNE, A. (2012) Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk. *Ind Crops Prod* 37:93–99.2012.
- JOHNSON, R. F.; MANJREKAR, T. G.; HALLIGAN, J. E. *Environ. Sci. Technol.* 1973, 7, 439-443.
- JOSEPH, K.; THOMAS, S.; PAVITHRAN, C. Effect of chemical treatment on the tensile properties of short sisal fibre-reinforced polyethylene composites. *Polymer*, 37, n. 23, p. 5139-5149, 1996
- KARAKASI, O.K., MOUTSATSOU, A., 2010. Surface modification of high calcium fly ash for its application in oil spill clean up. *Fuel* 89, 3966–3970.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.06.029>.
- KENES K, YERDOS O, ZULKHAIR M, YERLAN D (2012) Study on the effectiveness of thermally treated rice husks for petroleum adsorption. *J Non- Cryst Solids* 358(22):2964–2969. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2012.07.017>
- KLAVINS M, PORSHNOV D (2013) Development of a new peat based oil sorbent using peat pyrolysis. *Environ Technol* 34(12):1577–1582.
<https://doi.org/10.1080/09593330.2012.758668>
- KOBAYASHI, Y.; MATSUO, R.; NISHIYAMA, M. Japanese Patent 52,138,081, November 17, 1977.
- LAZZARI, L. K. et al. A study on adsorption isotherm and kinetics of petroleum by cellulose cryogels. *Cellulose*, v. 26, p. 1231-1246, 2019.
- LEVI, P. G. & CULLEN, J. M. Mapping Global Flows of Chemicals: From Fossil Fuel Feedstocks to Chemical Products. *Environmental Science & Technology*, v. 52, n. 4, p. 1725 - 1734, 2018.
- LI D, ZHU F, YI Z, LI J, NA P, WANG N (2013) Preparation and characterization of cellulose fibers from corn straw as natural oil sorbents. *Ind Eng Chem Res* 52(1):516–524.
<https://doi.org/10.1021/ie302288k>
- LI, X.; TABIL, L. G.; PANIGRAHI, S. Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites: a review. *Journal of Polymers and the Environment*, 15, n. 1, p. 25-33, 2007.
- LIKON, M.; REMŠKAR, M.; DUCMAN, V.; ŠVEGL, F. *Populus* seed fibers as a natural source for production of oil super absorbent. *Journal of Environmental Management*. v.114, p. 158-167, 2013.
- LIM, T.T., HUANG, X.F., 2007a. Evaluation of hydrophobicity/oleophilicity of kapok and its performance in oily water filtration: comparison of raw and solvent-treated fibers. *Ind. Crops Prod.* 26, 125–134.

LIM, T.T., HUANG, X.F., 2007b. Evaluation of kapok [*Ceiba pentandra* (L.) Gaertn.] as a natural hollow hydrophobic–oleophilic fibrous sorbent for oil spill cleanup. **Chemosphere** 66, 955–963.

LINO, A. G. Composição química e estrutural da lignina e lipídios do Bagaço e palha da cana-de-açúcar. Viçosa – MG. 2015. 97 f.: il. Tese (Doutorado em Agroquímica) Universidade Federal de Viçosa. 2015.

LOPES, C. F., MILANELLI, J. C. C., & POFFO, I. R. F. (2007). Ambientes Costeiros contaminados por óleo Procedimentos de limpeza- Manual de orientação. (CETESB (ed.)).

MACEDO, M. J. P. d. Modification of kapok fibers by cold plasma surface treatment for the production of composites of recycled polyethylene. 2018.

MAHJOUBI, M.; CAPPELLO, S.; SOUISSI, Y.; JAOUANI, A. & CHERIF, A. Microbial Bioremediation of Petroleum Hydrocarbon– Contaminated Marine Environments. Chapter 16. **Recent Insights in Petroleum Science and Engineering**, p. 325 - 350, 2018.

MARTINS, E. M. O.; Transporte marítimo sustentável: o desafio da segurança marítima e da proteção do meio ambiente marinho no contexto do pré-sal. 2013.

MASTELA, L. C.; SEGUNDINHO, P. G. A.; SOUZA, C. G. F.; GONÇALVES, F. G.; LAHR, F. A. R.; TAQUETTI, V. B.; BELUMAT, M.A. R. Caracterização da madeira do clone de eucalipto para aplicação em elementos colados. **Contribuciones a Las Ciencias Sociales**, São José dos Pinhais, v.16, n.10, p. 20712-20730, 2023. Doi: 10.55905/revconv.16n.10-122

MEDEIROS FILHO, F. C. **Utilização de adsorvente natural proveniente da cortiça para tratamento de águas**. Monografia (Licenciatura em Química). Cuité-PB. UFCG. 75 p. 2018.

MICHEL, J. & FINGAS, M. Oil Spills: Causes, Consequences, Prevention, and Countermeasures. **Fossil Fuels**, p. 159 - 201, 2016.

MORGAN, J. D. The Oil Pollution Act of 1990: A Look at its Impact on the Oil Industry. **Fordham Environmental Law Review**, v. 6, n. 1, 1-27, 1994.

NARDELI, S. M.; SAAD, C. F.; ROSSETTO, P. DE B.; CAETANO, V. S.; RIBEIROALVES, M.; PAES, J. E. S.; DANIELOWSKI, R.; DA MAIA, L. C.; DE OLIVEIRA, A. C.; PEIXOTO, R.S.; REINERT, F. & ALVES-FERREIRA, M. Transcriptional responses of *Arabidopsis thaliana* to oil contamination. **Environmental and Experimental Botany**, 127, 63 - 72, 2016.

NASCIMENTO, J. H. O.; AL, E. Natural Fibres: Advances in Science and Technology Towards Industrial Applications. RILEM Bookseries 12 - **Springer**, 2016. ISSN 978-94-017-7513-7.

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

NIMZ, H. H.; ROBERT, D.; FAIX, O.; NEMR, M. Carbon-13 NMR Spectra of Lignins. 8. Structural Differences between Lignins of Hardwood, Softwood, Grasses and Compression Wood. **Holzforschung**, v. 35, p. 16-26, 1981.

NURIA FIOL, T. B. Adsorption on activated carbon from olive stones: Kinetics and equilibrium of phenol removal from aqueous solution. **Journal of Chemical Engineering & Process Technology**, 04(06), 1000165. 2013. DOI: <https://doi.org/10.4172/2157-7048.1000165>

ODUM, E. *Fundamentals of Ecology*. 5. ed. Estados Unidos da América: Brooks Cole, 2004. 624 p.

OLIVEIRA, L. M. T. d. M. **Caracterização e avaliação das fibras de paina (Ceiba pentandra (L.) Gaertn) do nordeste brasileiro na sorção de óleo diesel**. 2020. 131 f.: il. 2020. Tese (Doutorado em materiais) Universidade Federal de Alagoas.

OLIVEIRA, P. B. **Produção de aerogel a partir de nanofibras de celulose obtidas de resíduos da indústria moveleira (Pinus elliottii var. elliottii) para sorção de óleos**. Pablo Beluck de Oliveira. 2017. 101 f.: il. 2017. Dissertação (Mestrado).

PASILA, A. A biological oil adsorption filter. **Marine Pollution Bulletin**, v. 49, p.1006–1012, 2004.

PASQUINI, D. et al. Extraction of cellulose whiskers from cassava bagasse and their applications as reinforcing agent in natural rubber. **Industrial Crops and Products**, v. 32, n. 3, p. 486–490, 2010.

PAULAUSKIENE, T. Ecologically friendly ways to clean up oil spills in harbor water areas: crude oil and diesel sorption behavior of natural sorbents. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, p. 9981-9991, 2018.

PETERSON, C. H.; RICE, S. D.; SHORT, J. W.; ESLER, D.; BODKIN, J. L.; BALLACHEY, B. E. & IRONS, D. B. Long-term ecosystem response to the Exxon Valdez Oil Spill. **Science**, v. 302, p. 2082 - 2086, 2003.

PETROBRAS. Petrobras produz 2,7 milhões de barris de óleo equivalente por dia no 3º trimestre de 2024. Disponível em: <https://agencia.petrobras.com.br/w/negocio/petrobras-produz-2-7-milhoes-de-barris-de-oleo-equivalente-por-dia-no-3-trimestre-de-2024>. Acesso em: 11/11/2024.

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

PETROW, R. (1968). *The black tide: in the wake of Torrey Canyon*. Hodder & Stoughton, London, UK.

PIRES, M. R.; LORENÇO, M. S.; DIAS, M. C.; SILVA, L. R.; PETRI I. J.; MORI, F. A. Application of Different Vegetable Fibers as Natural Sorbents and Their Use in Water Decontamination from Crude Oil. **Chem. Eng. Technol.** 2021, 44, No. 00, 1–11. 2021.

POLETTI, M.; ORNAGHI JUNIOR, H. L. Cellulose – Fundamental aspects and current trends. InTech, 2015

PRADO, A. C.; FERRARI, M. Faz um ano que manchas de óleo estragaram o litoral do Nordeste. Resposta do governo? Zero. **Isto É**. 2020. Disponível em: <<https://istoe.com.br/faz-um-ano-que-manchas-de-oleo-estragaram-o-litoral-do-nordeste-resposta-do-governo-zero/>> Acesso em: 21 de maio de 2021.

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

RAJAKOVIC-OGNJANOVIC, V.; ALEKSIC, G.; RAJAKOVIC, L. Governing factors for motor oil removal from water with different sorption materials. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, p. 558–563, 2008.

RAMOS, L. P. The chemistry involved in the steam treatment of lignocellulosic materials. **Química Nova**, v. 26, n. 6, p. 863-871, 2003.

RAMSEUR, J. *Oil Spills in U.S. Coastal Waters: Background and Governance*. CRS Report for Congress. Estados Unidos da América: Congressional Research Service, 2012. Disponível em: <<http://www.fas.org/sfg/crs/misc/RL33705.pdf>>. Acesso em: 19 jul. 2021.

RAVEN, P. H.; EVERT, R. F.; CURTIS, H. **Biologia Vegetal**, 2. ed. Guanabara. 1976.

RIBEIRO, T. H.; SMITH, R. W.; RUBIO, J. Sorption of Oils by the Nonlinving Biomass of a *Salvinia* sp. **Environmental Science & Technology**. v. 34, n. 24, p. 5201-5205, 2000.

RICE, S.D., SPIES, R.B., WOLFE, D.A. AND WRIGHT, B.A. (editors) (1996). Proceedings of the Exxon Valdez oil spill symposium. American Fisheries Society, Bethesda, Maryland, USA

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

ROJAS, O. J. (ed). Cellulose Chemistry and Properties: Fibers, Nanocelluloses and Advanced Materials. 1 ed. Berlim: **Springer International Publishing**, 2016.

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

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

SÁ DA ROCHA, O. R.; NASCIMENTO, G. E.; CAMPOS, N. F. Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. **Química Nova**. v.35, n.7, p.1369-1374, 2012.

SAID AE-AA, LUDWICK AG, AGLAN HA (2009) Usefulness of raw bagasse oil absorption: a comparison of raw and acylated bagasse and their components. **Bioresour Technol** 100(7):2219–2222. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.09.060>

SANTANDER, M., RODRIGUES, R. T., RUBIO, J. Modified jet flotation in oil (petroleum) emulsion/water separations. *Colloid and Surfaces A: Physiochemical...* v. 375, p. 237-244, 2011.

SANTANA, L. F. V.; KUMODE, M. M. N. Aplicação de materiais sorventes alternativos, plumas de tabôa (*Typha angustifolia* L.) para a limpeza de águas contaminadas por óleo. **Braz. J. Technol.**, Curitiba, v. 2, n. 3, p. 861-871. 2019.

SATYANARAYANA, K. G.; GUIMARÃES, J. L. WYPYCHS, F. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part I: Source, production, morphology, properties and applications. **Composites**, v. 38, p. 1694–1709, 2007.

SATHASIVAM, K.; HARIS, M. R.-HM (2010) Adsorption kinetics and capacity of fatty acid modified banana trunk fibers for oil in water. **Water Air Soil Pollut** 213(1-4):413–423. <https://doi.org/10.1007/s11270-010-0395-z>

SENAI - SERVIÇO NACIONAL DE APRENDIZAGEM INDUSTRIAL. Celulose. São Paulo: SENAI-SP editora, 2013.

SENTHIL KUMAR, K. Adsorption studies on treatment of cooking oil mill effluent using crab shell chitosan. **Journal of Chemical and Pharmaceutical Research**, 7(11), 19–29. 2015.

SHAPIRO A. Reform predictive policing. **Nature**, v. 541, n. 7638, p. 458 - 460, 2017.

SIMPSON, A. C. The Torrey Canyon Disaster and fisheries. Laboratory Leaflet n. 18, p. 43. Essex, UK: Fisheries Laboratory, **Burnham on Crouch**. 1968.

SHELL. The Petroleum Handbook. **Elsevier**, 1986.

SHIMOYAMA, V. R. S. **Variações da densidade básica e características anatômicas e químicas da madeira em *Eucalyptus* spp.** 1990. 93f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal). Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 1990.

SIDIRAS D, BATZIAS F, KONSTANTINOU I, TSAPATSISS M (2014) Simulation of autohydrolysis effect on adsorptivity of wheat straw in the case of oil spill cleaning. **Chem Eng Res Des** 92(9):1781–1791. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2013.12.013>

SILVA, D. J.; QUEIROZ, A. C. *Análise de Alimentos: Métodos Químicos e Biológicos*. 3. ed. Viçosa: UFV, 2002, 235 p.

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

SINGH V, KENDALL RJ, HAKE K, RAMKUMAR S (2013) Crude oil sorption by raw cotton. **Ind Eng Chem Res** 52(18):6277–6281. <https://doi.org/10.1021/ie4005942>

SOUTHWARD, E.C.& SOUTHWARD, A.J. (1978). Recolonization of rocky shores in Cornwall after the use of toxic dispersants to clean up the Torrey Canyon spill. *Journal of the Fisheries Research Board of Canada* 35 (5) 682-706

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

SRINIVASAN A, VIRARAGHAVAN T (2008) Removal of oil by walnut shell media. **Bioresour Technol** 99(17):8217–8220. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.03.072>

SUN, R.C. Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biomaterials and Biofuels: Chemistry, Extractives, Lignins, Hemicelluloses and Cellulose. **Elsevier**, Amsterdam. 2010.

SUN, R. C.; TOMKINSON, J.; MAO, F. C. Physicochemical characterization of lignins from rice straw by hydrogen peroxide treatment. **J. Appl. Polym. Sci.** 2001, 79, 719–932.

SUN, X-F.; SUN, R.; SUN, J-X. Acetylation of Rice Straw with or without Catalysts and Its Characterization as a Natural Sorbent in Oil Spill Cleanup. **Journal of Agricultural and Food Chemistry** 50 (22), 6428 (2002).

SUNI, S. **Remediation of hydrocarbon contaminants in cold environments: electrokinetically enhanced bioremediation and biodegradable oil sorbents**. 2006. 56f. Dissertação (Doutorado de Ciência em Tecnologia) Departamento de Ciências Ambientais e Ecológicas, Universidade de Helsinki, Finlândia, 3 nov. 2006.

SUNI, S., KOSUNEN, A.L., ROMANTSCHUK, M., 2006. Microbially treated peat-cellulose fabric as a biodegradable oil-collection cloth. **J. Environ. Sci. Health** 41 (no. 6), 999–1007.

SZEWCZYK, S. B. O., Processos envolvidos em um derramamento de óleo no mar. FURG. 2006.

TANG, K. H. D.; MD DAWAL, S. Z. & OLUGU, E. U. A review of the offshore oil and gas safety indices. **Safety Science**, v. 109, p. 344 - 352, 2018.

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.

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

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

TIJANI, MM.; AQSHA, A.; MAHINPEY, N. Development of oil-spill sorbent from straw biomass waste: experiments and modeling studies. **J Environ Manag** 171:166–176. (2016)

TOMAZELLO FILHO, MARIO. Variação radial da densidade básica e da estrutura anatômica da madeira do *Eucalyptus globulus*, *E. pellita* e *E. acmenoides*. **Revista IPEF**, v. 36, p. 35-42, 1987.

TSOCALIS, E.A., KOWENHOVEN, T., PERAKIS, A.N., 1992. A Survey of Classical and New Marine Oil Spill Cleanup Response Methods. University of Michigan.

UZUNOV I, UZUNOVA S, ANGELOVA D, GRIGOVA A (2012) Effects of the pyrolysis process on the oil sorption capacity of rice husk. **J Anal Appl Pyrolysis** 98:166–176. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.07.007>

VALADEZ-GONZALEZ, A.; CERVANTES-UC, J.; OLAYO, R.; HERRERA-FRANCO, P. Effect of fiber surface treatment on the fiber–matrix bond strength of natural fiber reinforced composites. **Composites Part B: Engineering**, 30, n. 3, p. 309-320, 1999.

VALDMAN, E.; LEITE, S. Biosorption of Cd, Zn and Cu by *Sargassum* sp. waste biomass. *Bioprocess and Biosystems Engineering*. v. 22, n. 2, p. 171-173, 2000.

VENTIKOS, N.P., VERGETIS, E., PSARAFTIS, H.N., TRIANTAFYLLOU, G., 2004. A high-level synthesis of oil spill response equipment and countermeasures. **J. Hazard Mater.** 107, 51–58. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2003.11.009>.

VIEIRA, A. C. **Caracterização da biomassa proveniente de resíduos agrícolas**. 72f. Dissertação (Mestrado em Engenharia na Agricultura) Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2012.

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

WAN, Z. & CHEN, J. Human errors are behind most oil-tanker spills. **Nature**, v. 560, n. 7717, p. 161 - 163, 2018.

WANG, F. et al. Novel All-Natural Material for Oil/Water Separation. **Industrial e Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 1, p. 1924-1931, 2019.

WANG, J.T., ZHENG, Y.A., WANG, A.Q., 2012. Effect of kapok fiber treated with various solvents on oil absorbency. **Ind. Crops Prod.** 40, 178–184.

WANG J, ZHENG Y, WANG A (2013a) Investigation of acetylated kapok fibers on the sorption of oil in water. **J Environ Sci** 25(2):246–253. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(12\)60031-X](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(12)60031-X)

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

WELLS, P.G., BUTLER, J.N. AND HUGHES, J.S. (editors) (1995). Exxon Valdez oil spill - fate and effects in Alaskan waters. ASTM (STP 1219), Philadelphia, USA.

WONG, C.; MCGOWAN, T.; BAJWA, S.G.; BAJWA, D.S. Impact of Fiber Treatment on the Oil Absorption Characteristics of Plant Fibers. **BioResources**. 2016, 11, 6452–6463.

YANG, S.-Z.; JIN, H.-J.; WEI, Z.; HE, R.-X.; JI, Y.-J.; LI, X.-M.; YU, S.-P. Bioremediation of oil spill in cold environments: a review. **Pedosphere**. v. 19, n. 3, p. 371-381, 2009.

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

ZANG D, LIU F, ZHANG M, GAO Z, WANG C (2015) Novel superhydrophobic and superoleophilic sawdust as a selective oil sorbent for oil spill cleanup. **Chem Eng Res Des** 102:34–41. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2015.06.014>

ZHAO J, XIAO C, XU N (2012) Evaluation of polypropylene and poly (butylmethacrylate-co-hydroxyethylmethacrylate) nonwoven material as oil absorbent. **Environ Sci Pollut Res** 20(6):4137–4145. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-1397-8>

ZAMPARAS, M.; TZIVRAS, D.; DRACOPOULOS, V.; IOANNIDES, T. Application of Sorbents for Oil Spill Cleanup Focusing on Natural-Based Modified Materials: A Review. *Molecules*, v. 25, p. 4522. 2020<https://doi.org/10.3390/molecules25194522>

ZHANG, X. *et al.* Kapok fiber as a natural source for fabrication of oil absorbent. **J Chem Technol Biotechnol**, v. 92, p. 1613-1619, 2017.

ZHU, X.; VENOSA, A. D.; SUIDAN, M. T. & LEE, K. Guidelines for the Bioremediation of Marine Shorelines and Freshwater Wetlands. **Environmental Protection**, p. 163, 2001.

ZUCKERMAN, S. (1967). The Torrey Canyon. Report of the Committee of Scientists on the Scientific and Technological Aspects of the Torrey Canyon Disaster. Departments of State and Official Bodies. Cabinet Office, London, UK.