







Monografia de Graduação

Avaliação da Viabilidade do Sisal como Sorvente de Óleo

Paulo de Oliveira Segundo

Natal, janeiro de 2011



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE CENTRO DE TECNOLOGIA DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA PROGRAMA DE RECURSOS HUMANOS DA AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO



AVALIAÇÃO DA VIABILIDADE DA FIBRA DE SISAL COMO SORVENTE DE ÓLEO

Bolsista: Paulo de Oliveira Segundo (GRA)

Orientador(a): Ana Lúcia de Medeiros Lula da Mata

Co-Orientador(a): Eduardo Lins de Barros Neto

SUMÁRIO

NTRODUÇÃO	05
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	07
2.1 Tratamento de água contaminada com óleo	07
2.1.1 Remoção do óleo suspenso em água	
2.1.2 Remoção do óleo dissolvido em água	
2.2 Tratamento de água contaminada com óleo através de fibras	09
2.2.1 Sorventes para reter derramentos	
2.2.2 Filtração.	
2.3. O Sisal	
2.3.1 Caracterização geral	
2.3.2 Estrutura e Composição	
2.3.3 Propriedades	
2.4. Fibras tratadas e Compósitos	
2.4.1 Tratamento alcalino	
2.4.2 Acetilação	
2.4.3 Eterificação	
2.4.4 Benzoilação	
2.4.5 Tratamento com silano	
2.4.6 Tratamento com isocianato	
2.4.7 Ácidos graxos	
2.4.8 Poliproplieno	
2.5. Fundamentos da Adsorção	
2.5.1 Modelos de Adsorção	
2.5.2 Parâmetros que influem na sorção	
2.6. Ensaios de sorção	
2.6.1 Comparativo da sorção por óleo de sisal puro	
vegetais	
2.6.2 Influência da mercerização na sorção por água	a de fibras de sisa
epoxidadas	
2.6.3 Influência dos tratamentos na fibra de sisal em	relação ao teor de
umidade	26
2.6.4 Sorção de metais pesados por fibras vegetais	27
2.6.5 Sorção de água por fibras puras, mercerizadas ou ace	etiladas27
2.6.6 Sorção de água por vários tipos de compósitos sisal-	poliestireno27
2.6.7 Sorção de água e óleo por fibras acetiladas e não-trat	
2.6.8 Testes diversos de seletividade de fibras em	misturas de água o
óleo	
2.6.9 Sorção de óleo por algodão	
2.6.10 Sorção de óleo por bagaço de cana carbonizado	
2.6.11 Sorção de diferentes materiais	
2.6.12 Dessorção de água	
2.7. Tensoativos	
ETODOLOGIA	2.4
3.1. Acepção e preparação das fibras	32
3.2. Influência do tratamento alcalino e sulfuroso na massa da fibr	a34
3.3. Verificação do tempo de sorção de óleo diesel	
3.4. Comparativo de sorção entre fibra não-tratada e fibra tratada e	em meio alcalino34

3.5. Comparativo de sorção entre fibra tratada em meio sulfuroso e fibra meio alcalino	
3.6. Análise da Influência do Tensoativo	
3.7 Acetilação das fibras.	
3.8 Caracterização do óleo.	
3.9 Novos testes de sorção: comparativo entre sorção de fibras puras, mero acetiladas	cerizadas e
3.10 Influência do Tensoativo.	
3.11 Substituição de fibras por dietanolamina e trietanolamina	
3.12 Comparativo de sorção entre fibra substituídas por dietano trietanolamina	
3.13 Comparativo se sorção entre fibras duplamente tratadas	36
3.14 Caracterização das fibras tratadas	36
_	
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
41 T Cl A : 1 4 4 4 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	27
4.1. Influência do tratamento alcalino e sulfuroso na massa da fibra	
4.2. Verificação do tempo de sorção de óleo biodiesel4.3. Comparativo de sorção entre fibra não-tratada e fibra tratada em meio alo	
4.4. Comparativo de sorção entre fibra tratada em meio sulfuroso e fibra	
meio alcalino	
4.5. Análise da Influência do Tensoativo	
4.6 Acetilação das fibras.	
4.7 Caracterização do óleo	
4.8 Novos testes de sorção: comparativo entre sorção de fibras puras, mero	
acetiladas	40
4.9 Influência do Tensoativo	41
4.10 Substituição de fibras por dimetilamina e trimetilamina	
4.11 Comparativo de sorção entre fibra substituídas por dimet trimetilamina	
4.12 Comparativo se sorção entre fibras duplamente tratadas	42
4.13 Caracterização das fibras tratadas	42
5 CONCLUÇÃES	4 4
5. CONCLUSÕES	44
6. CRONOGRAMA DE EXECUÇÃO	45
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	47
7.1. Livros e Artigos	47
7.2. Links da Internet	49

1. INTRODUÇÃO

Segundo dados da ANP, a produção de petróleo no Brasil em 2008 foi de 105.452.170m³. De janeiro a novembro de 2009, a produção foi de 103.327.519m³. De acordo com esses dados, a produção anual permanece em crescimento. Isso implica que mais tecnologias são aplicadas, provocando maiores impactos ambientais.

Dentre esses impactos, a contaminação da água por óleo é o mais evidente. Dentre os métodos destinados a minimizar esse problema, destacam-se: a separação gravimétrica, a filtração, o tratamento térmico, a eletroforese, a adsorção oleofílica. Cada um desses métodos deve ser analisado sinteticamente a partir de duas variáveis: custo e eficiência.

No processo produtivo, a água de produção utilizada para facilitar a extração do óleo do poço precisa diminuir o teor de óleo antes de ser descartada no meio-ambiente. Em produções marinhas, por exemplo, a contenção do derramamento de óleo no mar é iminente.

A utilização de materiais fibrosos, naturais ou artificiais, para esse fim tem sido crescente. A fibra de sisal é promissora.

Assim, o objetivo geral do trabalho é:

• Avaliar a afinidade oleofilica de diversos grupos de fibras sisal.

Objetivos específicos do trabalho incluem:

- Caracterizar o aspecto da fibra após o tratamento;
- Avaliar o óleo utilizado;
- Caracterizar e levantar hipóteses sobre a influência do tratamento na estrutura das fibras;
- Estudar sobre projeção da fibra no setor petrolífero.

A figura abaixo mostra uma plantação de sisal:



(Wirton Macedo Coutinho)

A fibra, após beneficiamento e tratamentos de limpeza, é considerada uma das melhores entre as vegetais em relação a propriedades mecânicas: resistência à tração, resistência à abrasão, resistência ao alongamento, boa elasticidade, isolante térmico e acústico. A sua alta aplicabilidade evidencia isso, pois se estende desde a fabricação de tecidos, cordas, papéis à indústria automobilística e à construção civil.

Embora o uso de fibras sintéticas seja comum em situações similares, a vantagem das fibras naturais é que elas são biodegradáveis, leves, atóxicas, e custam relativamente mais baixo. A fibra de sisal, em 2000, tinha um custo médio de 0.36 US\$/kg (LI, MAI, YE, 2000). O custo é aproximadamente dez vezes menos que a fibra de vidro, segundo Glassan e Bledzki (1999).

Ao longo da última década, essas propriedades mecânicas vêm sendo estudadas intensivamente no meio acadêmico, ao passo que propriedades de sorção vêm sendo preteridas. Assim, pretende-se projetar condições em que a fibra seja um bom sorvente de óleo.

Nesse sentido, as propriedades químicas da fibra são umas das principais vantagens. O sisal possui alta facilidade de modificação superficial e afinidade com tensoativos, além de ser propenso a formar compósitos que multiplicam seu valor agregado. Compósito é todo material que é formado por duas partes: a fibra, que oferece a forma característica do material, e a matriz, que preenche seus interstícios oferecendo-lhes aderência. Essas três características podem conferir melhorias nas propriedades mecânicas iniciais. E o mais importante: nas propriedades de sorção.

Para melhorar o potencial de sorção, um dos principais desafios é aumentar porosidade, para que o óleo, ao ser sorvido, se disponha em mais sítios de permanência. E ainda importante: é necessário que a seletividade por óleo no lugar da água seja aumentada. Isso é normalmente é conferido com a expansão da cadeia carbônica através de certos reagentes em contato com a fibra, uma vez que grupos carbônicos, por serem apolares, têm maior atração por óleos e graxas e maior repulsão por água.

A acetilação, por exemplo, é interessante nesse sentido, visto que a introdução de grupos acetil, de fato, provoca expansão da cadeia carbônica. Grupos amidas podem ser interessantes no sentido de aumentar oleofilicidade e a porosidade da fibra. Compósitos, embora caros, são ainda mais notáveis visto que as propriedades da matriz tendem a ser bem superiores do que as das fibras vegetais.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Tratamento de água contaminada com óleo

Ao longo do processo de perfuração e extração do petróleo, volumes de água são adicionados. Para que o petróleo seja extraído da rocha-reservatório pela vareta de sucção e a bomba, não raro é necessário injetar água. A emulsão resultante a ser succionada é denominada água de produção.

Essa água contém teores de orgânicos suspensos e dissolvidos, além de íons metálicos, sais, sulfetos. Esses componentes normalmente estão em níveis capazes de provocar poluição. É necessário, portanto, purificar essa água, seja para reuso, seja para descarte. E, caso for para descarte, deve estar em níveis compatíveis com a Legislação Brasileira

A Tecnologia Atual traz uma gama de métodos, cada um com sua efetividade e custo. Dentre os que visam remover o óleo da água, Reis (1996) divide em dois grupos: remoção do óleo suspenso em água e remoção do óleo dissolvido em água.

O óleo dissolvido tende a ter baixas massas moleculares, e, na maioria dos casos, é gasoso na temperatura ambiente. O termo dissolvido não também inclui impropriamente óleo (na forma de microgotículas) emulsionado na água com razoável estabilidade.

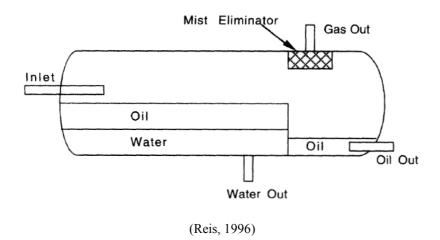
2.1.1 Remoção do óleo suspenso em água

Dentro do primeiro grupo, a separação gravimétrica é normalmente o primeiro passo para emulsões pouco estáveis (REIS, 1996). Para essa operação, são usados tanques ou cisternas, nas quais a eficiência de remoção é em função do comprimento desse tanque, o tamanho das gotículas e o tempo de permanência.

Quanto maior o tamanho das partículas, maior a tendência e a estabilidade em formar uma suspensão nítida, com maior tensão superficial. Quanto maior o tempo de permanência, maior a estabilização nas duas fases distintas. Essa estabilização é dificultada pela turbulência da emulsão.

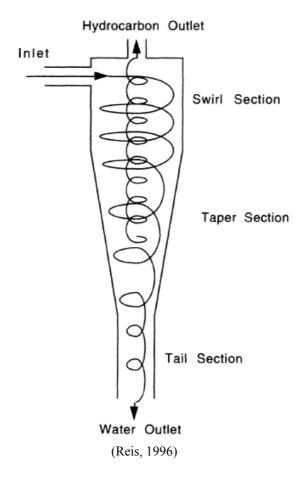
A emulsão de alimentação entra num reservatório, para que uma parte do óleo transborde em outra região e a água abandona o tanque por outra tubulação. O gás é eliminado por flotação, num sistema que precisa de constante manutenção e de fraca durabilidade.

Abaixo segue o modelo do tanque:



A utilização de pratos paralelos, dentro desse tanque, incrementa a separação. Esse pratos tem afinidade com óleo, possibilitando a adesão de gotas da emulsão aquosa (de até 20-30 µm de diâmetro) e, consequentemente, facilitando a coalescência. Separadores a base de pratos são mecanicamente simples e de fácil manutenção (REIS,1996).

A separação gravimétrica pode ser acelerada por um hidrociclone, onde a água percorreria em espiral até a base, ao passo que o óleo tenderia a elevar para a tubulação superior, conforme mostra a figura abaixo:



Além da rapidez, outra vantagem é o fato da concentração do óleo atinge níveis baixos na emulsão aquosa (30ppm em média, podendo atingir a 10ppm). A desvantagem é o maior gasto energético e preparação de uma estrutura com sistema de bombeamento, que é mais cara, além da maior susceptibilidade a corrosão, erosão e acúmulo de areia.

Para facilitar a suspensão do óleo, pode ser realizado um tratamento térmico para desestabilizar a emulsão, provocando a formação de duas fases, ou mesmo um flotador de gás, conforme a ilustração acima mostrou.

Os flotadores de gás, segundo Reis, podem trazer problemas operacionais como: dificuldades em controlar o nível, baixa durabilidade mecânica, interferência por tratamentos químicos e necessidade de manutenção intensiva.

Para facilitar a coagulação, agentes químicos (alúmen, eletrocoagulantes...), biológicos (colônias bacterianas que degradam orgânicos) podem ser utilizados.

A separação também pode ser feita por atração eletrostática das gotículas de óleo, provocada pela criação de um campo elétrico. O campo elétrico provoca a formação de anions na superfície oleosa, facilitando a interação com surfactantes de carga positiva, como, por exemplo, hidróxidos metélicos. (REIS, 1996).

Para a remoção do óleo suspenso em água, a filtração é outro método viável, podendo operar a reciclo. Para tanto podem ser utilizadas membranas especiais, como fibras sintéticas (propileno, poliéster e poliamida), assim como fibras vegetais (algodão, capoc) (HUANG et al. 2005), com peformances variáveis. As principais variáveis a serem estudadas é: tipo de fibra, massa da fibra utilizada, dimensões do filtro, vazão da emulsão.

2.1.2 Remoção do óleo dissolvido em água

Dentro do segundo grupo (remoção do óleo dissolvido em água), destacam-se os processos de adsorção. Os sorventes podem ser: sintéticos (poliuretanos, polietileno, fibras de polipropileno e de poliamida) ou naturais (argila, perlita, areia, silicatos expandidos (vidro),mica expandida (vermiculita), cinza vulcânica, fibras vegetais). (ANNUNCIADO, 2005).

Ainda para remover o óleo dissolvido, podem ser utilizados métodos como: volatização, através de *stripping* de ar; tratamento biológico; precipitação por controle de pH; irradiação ultravioleta; oxidação, através de ozônio, peróxidos, permanganatos.

2.2 Tratamento de água contaminada com óleo através de derramamentos

O petróleo, ao ser transportado em navios, corre risco de, devido a acidentes, provocar derramamentos em larga escala e alterar ecossistemas em largas proporções. Isso ocorre mesmo com o crescente desenvolvimento tecnológico.

Segundo Schneid et. al. (2001), são provocados frequentemente por falha humana e compromete não só o meio ambiente, como a atividade econômica (turismo, pesca, mergulho) na área afetada e em regiões próximas. Existem relatos de empresas que já provocaram o derramamento de mais de 70.000 toneladas de óleo no oceano.

A poluição por petróleo nas águas é também problemática, porque os combustíveis fósseis prejudicam a aeração e a iluminação natural de cursos d'água, uma vez que provocam a formação de um filme insolúvel na superfície, que retém boa parte da energia luminosa, comprometendo a fauna e flora locais (ROSA e RUBIO, 2003; CORSEUIL e MARINS, 1997 apud ANNUNCIADO, 2005).

Outro agravante são os fenômenos químicos que podem ser provocados pela exposição do óleo à luz e certos microorganismos. Compostos como: aromáticos, alifáticos, ácido benzóico, alcoois, fenóis, aldeídos e cetonas alifáticas podem ser formados. E é reconhecido que o grau de contaminação do óleo na água tende a aumentar. Aromáticos matam organismos marinhos em concentrações maiores 100ppm e larvas, em 0,1 ppm (BANERJEE et. al 2006).

Remover o óleo de regiões mais profundas é mais caro que remover o óleo de regiões superficiais. O método mais comum é escavar o solo para que esse óleo seja retirado, através de uma escumadeira. Outras tecnologias como: injetar a ar para facilitar a biodegradação, bombas para extrair águas subterrâneas e utilização de tensoativos são ineficientes, pois ou causa maior dispersão do óleo, ou causa acúmulo de líquidos a serem removidos desse solo (LIM e HUANG, 2006).

2.2.1 Sorventes para reter derramentos superficiais

Os materiais sorventes podem estar utilizados para reter o óleo. Sorventes são materiais que são capazes de se encharcar de líquido, normalmente por fenômenos físicos. A sorção ocorre de duas formas: adsorção ou absorção. Absorventes são materiais em que o composto a ser sorvido (no caso, o óleo) são aderidos no interior do composto. Via de regra, são os líquidos que absorvem. Adsorventes são os materiais que retém o composto a ser sorvido aderido em superfícies. Via de regra, esses compostos são sólidos, como no caso, das fibras (ANNUNCIADO, 2005).

Os sorventes são dispostos seja na forma de particulados secos, seja na forma de empacotados como: barreiras, travesseiros, mantas e almofadas. O tipo a ser utilizado varia de acordo com a finalidade. Para meios terrestres, barreiras e travesseiros são os mais adequados. Para meios aquáticos, mantas e almofadas se mostram mais apropriadas (ANNUNCIADO, 2005).

Segundo Deschamps et. al. (2003), para sorver petróleo, normalmente três classes de sorventes são definidas: polímeros, naturais e celulósicos tratados. A classe dos polímeros, em média, sorve mais óleo.

O grupo dos sintéticos inclui: polietileno, poliuretano e poliestireno. Têm a vantagem de sorver boa quantidade óleo. Têm a desvantagem de serem caros e pouco biodegradáveis.

Os sorventes naturais podem ser inclusos em mais três categorias: de origem mineral como perlita e vermiculita; de origem animal, como a lã; e origem vegetal, como. A primeira delas é mais rara de se encontrar na prática. A segunda é um pouco mais comum. A terceira forma é a mais comum, uma vez que onera pouco o meio ambiente, além de ser mais econômica. Embora, a média é que sorva menos que as sintéticas.

2.2.2 Filtração

Pode-se usar uma coluna de filtração para tratar fluxos de água de produção. O princípio é o seguinte: a emulsão aquosa com óleo passaria pelo filtro, devidamente recheado com a fibra, através se seus poros. As propriedades físico-químicas da superfície da fibra dificultariam a passagem do óleo, de modo que a água atravessaria mais rapidamente.

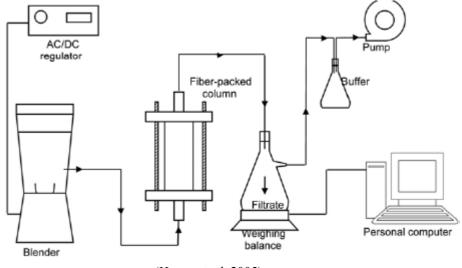
Nos testes, a água atingiu a saída do filtro, logo após aproximadamente 1min. A partir desse momento, percebe-se maior ascensão da camada oleosa e aumento na sorção de água. É necessário avaliar o momento ideal em que os teores de ambas substâncias sejam adequados.

Huang et.al. (2005) investigou a separação, utilizando dois tipos de óleo: hidráulico e diesel num filtro a base de capoc. As dispersões a serem filtradas tinham composição mássica de 5%, 10% e 15%. A eficiência de filtragem para a remoção de óleo diesel e óleo hidráulico de seus respectivos oleosa águas chegou a 100% e 99,4%.

Segundo Huang et al. (2005), a condutividade hidráulica da água tende a diminuir com o avanço da frente de óleo no tempo; o que favorece a separação das fases. A taxa de filtração aumenta com a diminuição da densidade.

As densidades de empacotamento testadas foram: 0.07 - 0.08 - 0.09 g/cm³ A densidade de empacotamento de 0.07 g/cm³ foi a ideal para remoção de óleo diesel e óleo hidráulico.

A figura a seguir ilustra isso:

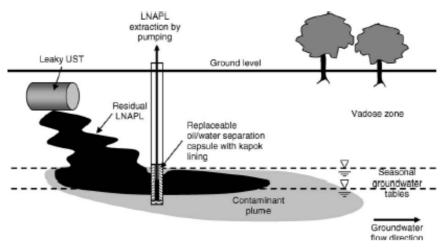


(Huang et. al, 2005)

As dimensões do filtro utilizadas são: 10 cm de altura, 2,71 cm de diâmetro. Isso resulta num volume útil de 57,68cm³.

As significantes diferenças de viscosidades foram suficientes para provocar diferentes condutividades hídricas. Durante a filtração, três variáveis influenciam significantemente na dinâmica da formação do sistema trifásico óleo/água/ar: densidade da fibra, viscosidade do óleo e concentração do óleo utilizado.

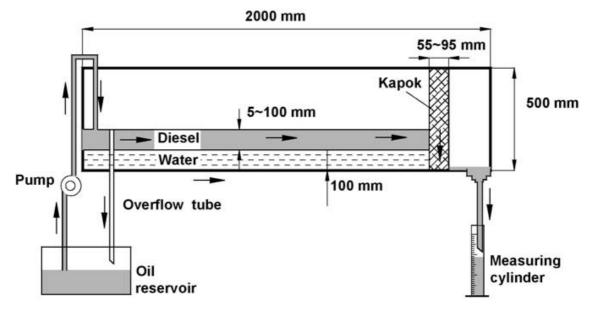
A filtração também ocorrer paralela a bombeamentos. Esse tipo de processo é ideal para remover o óleo de regiões profundas, conforme figura abaixo:



(Lim et. al, 2006)

O processo, descrito por Lim e Huang (2006), mostra que a fibra de capoc em contato com o óleo tende a aderir ao cartucho de filtração, embora porções de águas sejam sorvidas também. O filtro, conectado a uma bomba mecânica, facilita a sucção do óleo sorvido. Esse processo é mais eficiente que usar unicamente a bomba.

Para verificar o potencial de retenção do capoc, Lim e Huang (2006) simularam, em escala laboratorial, a remoção de diesel através de uma parede fibrosa, conforme exposto abaixo:



(Lim et. al, 2006)

A parede bidimensional é feita de capoc e possibilita que o fluxo de óleo atravesse a parede, ao passo que o fluxo da água tende a permanecer no compartimento inicial. Esse óleo é oriundo de um reservatório através da ação de uma bomba. O *overflow tube* controla a altura da emulsão no reservatário, possibilitando o refluxo. A água, na situação estática, não adere com eficiência na fibra.

Segundo Lim et. al. (2006), a densidade, a espessura das paredes do capoc e a espessura do petróleo sobre a taxa de recuperação de petróleo são influentes entre si. O permeabilidade do óleo na parede fibrosa diminuiu de 0,0165 cm2 a 34 g / L com a variação de densidade de empacotamento de 0,0038 cm2 a 70 g / L.A partir da densidade de 70 g/L e 55mm de espessura, segundo Lim et. al (2006), a fibra apresentou completa rejeição de água.

A taxa de recuperação de petróleo aumenta com a espessura da camada de óleo na corrente de alimentação. Quando a espessura do petróleo ultrapassou os 60 mm, um fluxo constante de 3,8-5,0, 3,2-3,3 e 2,5-2,7 L / (min m2) poderia ser atingido pela parede de kapoc de 55, 75 e 95 mm de espessura, respectivamente,à pressão atmosférica.

2.3 O sisal

2.3.1 Caracterização geral

O sisal (*Agave Sisalana*) é uma planta semi-xerófila, cuja adaptação se estende às regiões semi-áridas, tropicais e subtropicais. Seu cultivo se realiza em solos sílico-arenosos, permeáveis, de média fertilidade e relativamente profundos, sem contudo haver umidade em excesso, uma vez que prejudica a plantação (SUINAGA, 2006). O Brasil e a Tanzânia são os maiores produtores da fibra.

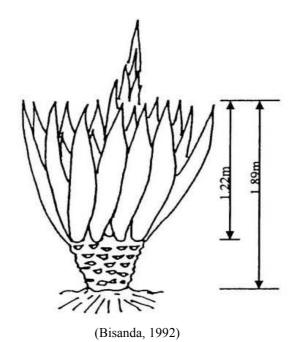
O sisal é uma planta originária da Península de Yucatã, México, e que no início do século passado foi cultivada na Bahia. Ela se estende pelo semi-árido nordestino, sendo a Bahia o principal produtor e a Paraíba e o Rio Grande do Norte, produtores em menor escala. O Brasil, inclusive, é o maior produtor mundial. O Rio Grande do Norte

só começou a ver sua relevância econômica em 1943, logo após o declínio da Economia algodoeira.

A parte mais aplicável dessa planta é a fibra. A fibra é de natureza lignocelulósica e pode ser extraída de outros vegetais como: juta, paina, abacaxi, curauá, algodão, cana-de-açúcar, cânhamo. A região do vegetal que a comporta em maior volume varia por planta. No caso do sisal, é extraída das folhas. A fração da folha aproveitada nessa extração é de 3 a 5%, segundo Harrison (1994) apud Suinaga, Silva e Coutinho (2006).

O processo extrativo no sisal rende cerca de 80 milhões de dólares em divisas internas por ano, além de gerar mais de meio milhão de empregos por meio de sua cadeia produtiva, sendo o cultivo dessa fibra um dos principais agentes de fixação do homem à região semi-árida nordestina (SUINAGA, 2006).

Segundo Murkerjee (1984), uma planta tem, em média, 200-250 folhas, que contém 1200-1500 volumes de fibras. As fibras têm altura média similar à mostrada na figura abaixo.



Conforme Suinaga et. al. (2006) mostra no artigo para o Conselho Nacional de Política Agrícola (CNPA), após a colheita, as folhas são cortadas entre 3 a 4 anos após o plantio. Em seguida, serão transportadas por asininos para o desfibramento. Essa etapa é a mais complexa e a mais cara do processo, a qual desfibra em torno de 150 a 200 kg de fibra seca em um turno de 10 horas de trabalho de um número elevado de trabalhadores. No final dessa etapa, 20 a 30% da fibra em média são desperdiçados.

Ainda segundo Suinaga, essas fibras são transportadas para tanques de água limpa para a eliminação dos resíduos da mucilagem péctica e da seiva clorofílica. Depois são lavadas, perdendo do total 8 a 10% da massa da fibra, para finalmente serem secadas e clareadas por cerca de 8 a 10 horas e selecionadas. Passarão ainda por um processo de enfardamento e armazenamento.

Apenas 3 a 5% da massa das folhas de sisal é aproveitada; o restante, chamado resíduo de desfibramento, constitui em média: 15% de mucilagem ou polpa (formado pela cutícula e por tecido palissádico e parenquimatoso), 1% de bucha (fibras curtas) e 81% de suco ou seiva clorofilada (HARRISON, 1984).

As fibras após esse processo (figura a esq.) são longas e estiradas. Podem, ainda, ser alvejadas e vernizadas para a formação das cordas (dir.)

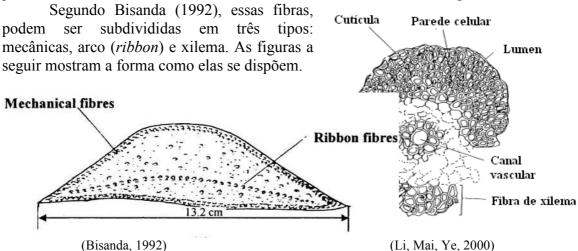




http://www.daimlerchrysler.com.br/noticias/novembro/dcbr_produtos_amigaveis/popexpande.htm (esq.) http://veja.abril.com.br/idade/exclusivo/vejasp/240304/produtos.html (dir.)

2.3.2 Estrutura e Composição

Segundo Murkerjee (1984), cada fibra retirada diretamente da folha é composta por 4% de fibra, 0.75% de cutícula, 8% de matéria seca e 87.25% de água.



De acordo com Li, Mai e Ye (2000), as fibras arco têm fibras mais longas, têm melhores propriedades mecânicas (resistência à tração, Módulo de Yong, elasticidade) e, durante as etapas de beneficiamento, se separam mais facilmente. As fibras de xilema são frágeis, finas e são perdidas durante o processo de extração.

As fibras vegetais, independentemente da origem (caule, folha, fruto), têm composições químicas similares. São essencialmente compostas de: celulose, hemicelulose, lignina, extrativos, ceras e umidade. As composições variam de acordo com a natureza, a idade da fibra e o clima somado às condições de plantio.

Annunciado (2005), em sua dissertação de Mestrado, relatou valores de composição encontrados do sisal no meio científico.

	Celulose	Hemicelulose	Lignina	Extrativos	Ceras	Umidade
Sisal	65,8 ^d ; 67 ^e ; 73,0 ^c ; 77 ^g	10,1°; 12°	6,5°; 7,6°; 9,9° 12°	6,2°	3,1°	6 ^d ; 11,7 ^c

a BLEDZKI and GASSAN, 1999.

b GEETHAMMA et al., 1998.

c SYDENSTRICKER et al., 2003.

d EDWARDS et al., 1997.

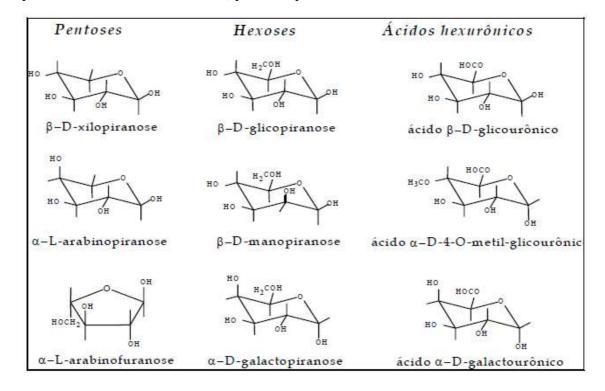
e KELLEY et al., 2004.

A celulose, a hemicelulose e a Iginina são responsáveis pelas propriedades físicas. A celulose (fígura abaixo) é o polímero linear, com sítios cristalinos e amorfos, que compõe a maior parte da fibra, sendo assim responsável por muitas das propriedades de sorção.

Os grupos hidroxila, por exemplo, são responsáveis pela alta afinidade com a água. Os sítios amorfos, também, são responsáveis pela maior teor de sorção da fibra. Segundo Klock et al. (2005), a celulose é constituída exclusivamente de β -D-glucose.

A hemicelulose é um polímero de menor grau de polimerização, porém capazes de se associar lateralmente, e de monômeros mais irregulares e mais reativos que a celulose. Segundo Klock et al, (2005), os principais constituintes são: glucoses, manose e galactose (hexoses); xilose e arabinose (pentoses).

As unidades de monossocarídeos, segundo Fengel (1989) apud Junior (1996) presentes nas hemiceluloses são, por exemplo:

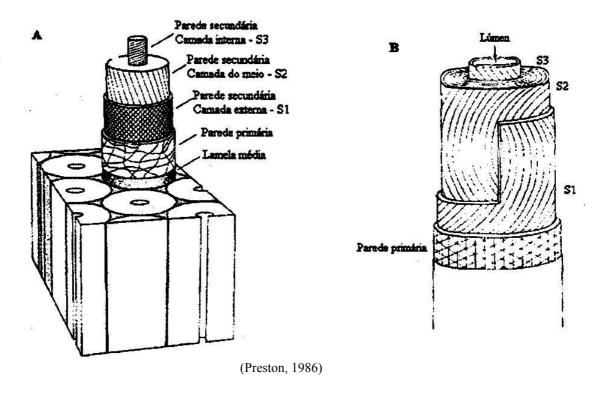


A lignina (figura a seguir) é um polímero amorfo de estrutura variável conforme a espécie da fibra. É constituída por um sistema aromático composto de unidades de fenilpropano, segundo Klock et al, (2005). Sua função é oferecer suporte e firmeza a fibra, além de ajudar a mantê-las coesas.

Segundo Malheb (2002) apud Júnior (2006), a compatibilização entre as cadeias apolares da lignina com as cadeias polares da celulose é realizada pela hemicelulose, através das xilanas (polímero da xilose).

As moléculas de celulose alinham-se formando as microfibrilas, as quais formam, unidas pela lignina, as fibrilas que, por sua vez, se ordenam para formar as sucessivas paredes celulares da fibra (SJOSTROM, 1993; FENGEL e WEGENER, 1989 apud ANNUNCIADO, 2005).

A fibra, em nível microscópico, é similar entre várias fibras. É basicamente formada por lamelas cilíndricas aderidas mecanicamente. A estrutura esquerda exposta a seguir representa a fibra de madeira, e a da direita é a fibra de algodão.



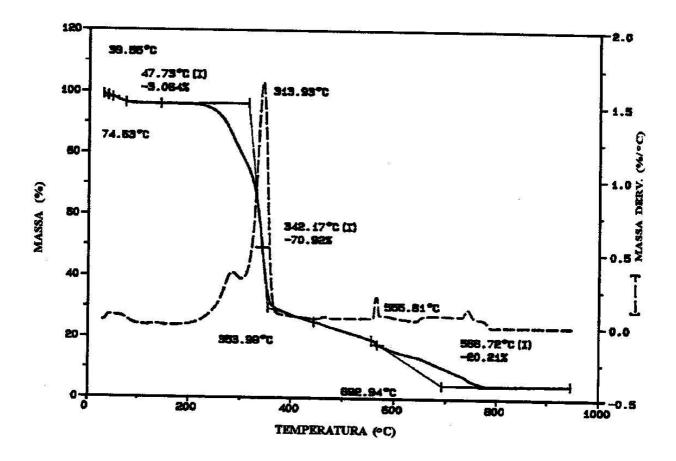
Segundo Fengel (1984) e Preston (1986) apud Martins (2001), a lamela média tem alto teor de lignina e a parede S2 representa a maior fração mássica e é composto de 30-150 lamelas, ao passo que as paredes S1 e S3 apresentam em torno de 3 a 4 lamelas.

2.3.3 Propriedades

Li, Mai e Ye (2000) relataram valores das propriedades mecânicas que pesquisadores ao longo da última década encontraram nas fibras estudadas.

Referência	Densidade (kg/m³)	Umidade (%)	Diâmetro (µm)	Força de Tensão (MPa)	Elongação Máxima	Módulo de Elast.
Satyanarayana 1990	1450	11	50-200	604	-	9.4-15.8
Chand et. al, 1988	1450	-	50-300	530-640	3-7	9.4-22
Bessel et. al. 1982	-	-	-	347	5	14
Pavithran et. al. 1987	1030	-	-	500-600	3,6-5,1	16-21
Kalaprasad et. al. 1997	1410	-	100-300	400-700	5-14	9-20

Martins (2001) obteve a seguinte curva de análise termogravimétrica para a fibra de sisal:



Segundo ela, a pequena variação inicial ocorre devido à evaporação da água presa no retículo. Em cerca de 270°C, a hemicelulose e lignina estão em processo de depolimeração. Em cerca de 340°C, a celulose começa se decompor. Em torno de 566°C, uma pequena variação de massa é notada devido à degradação de resíduos.

2.4. Fibras tratadas e Compósitos

A aplicabilidade do sisal se torna mais alta quando a fibra é submetida a tratamentos que melhorem certas propriedades mecânicas. Eles podem ser de dois tipos: variação da superfície, como tratamentos alcalinos, acetilações, benzoilações; e formação de compósitos.

Todo compósito é composto por duas partes: uma fibra e uma matriz. No caso do sisal, uma fibra natural, a matriz que fará parte do compósito, através de reagentes e tratamentos térmicos, normalmente é sintética, que, no final, resultará em mudanças profundas na química da fibra. Esses tratamentos são bastante estudados na Literatura (mais até que as fibras puras), visto que é necessário suprir limitações da fibra como degradabilidade alta, facilidade da penetração de microorganismos, alta sorção de umidade.

As matrizes mais comuns são: polietileno, poliestireno, borracha, resina epóxi, poliéster, PVC, formaldeído, vidro, cimento.

Tratamentos que substituem os sítios polares por camadas apolares e, ao mesmo tempo, aumentam a quantidade de poros e vacâncias na fibra são um dos desafios, visto que, assim, ela terá mais afinidade por óleo.

Segundo Correa (2003) apud Rosa (2007), a adesão entre a fibra e agentes acoplantes poliméricos, por exemplo, deve seguir critérios básicos. O grupo funcional reagente deve interagir fortemente com a fibra através de ligações covalentes ou através de interações secundárias do tipo ácido-base. O grupo hidroxila é o mais propenso a essa modificação.

Outro aspecto importante, segundo Correa (2003) apud Rosa (2007), é a extensão das cadeias do agente acoplante. Se forem suficientemente longas, o ancoramento mecânico é mais evidente, possibilitando a formação de emaranhamentos moleculares.

2.4.1 Tratamento Alcalino

O tratamento alcalino, chamado também de mercerização, consiste em submeter a fibra em solução de hidróxido forte (normalmente NaOH ou KOH), cuja concentração varia de 2 a 18% de massa. Esse método é o mais conhecido quando se quer deixar uma fibra vegetal mais elástica menos porosa, com menos diâmetro e menos higroscópica.

Além de remover impurezas, extrativos e ceras, que alteram a sorção, Bisanda (2000) afirma que boa parte da lignina é removida. Na forma iônica, a lignina confere a coloração alaranjada à solução.

Além dessa reação, acredita-se que boa parte da celulose e da hemicelulose reagem com a hidroxila da seguinte forma:

Fibra-OH + NaOH
$$\rightarrow$$
 Fibra-O'Na⁺ + H₂O

Esse tratamento facilita a reação com outros acoplantes, visto que a formação de cargas na celulose provoca maior reatividade.

Segundo Yang et. al. (2000) apud Li, Mai e Ye (2000), há uma pequena redução nas propriedades mecânicas como resistência à tensão.

2.4.2 Acetilação

A acetilação é um processo de esterificação onde a fibra é submersa em solução de ácido acético concentrado, com ácidos fortes e anidrido acético como catalisadores. O processo é mais eficaz em fibras previamente mercerizadas, visto que a formação do íon celulósico é mais presente. Sendo assim, a reação do processo é, segundo Martins (2001):

Fibra-OH + CH₃COOH
$$\xrightarrow{(CH_3CO)_{2O}/Conc.H_2SO_4}$$
 Fibra-O-CO-CH₃ + H₂O

Esse procedimento tende a reduzir bastante a sorção por água, mais que as fibras simplesmente mercerizadas, visto que a função éster é menos polar que a função álcool. A vantagem desse procedimento é o baixo custo de ácido acético, em relação a outros tratamentos.

Segundo Rosa (2004), a esterificação melhora a estabilidade dimensional, a preservação e a compatibilidade da madeira com matrizes termoplásticas. O anidrido pode funcionar como reagente do processo de esterificação:

É importante analisar que a função anidrido também é menos polar que a função álcool.

2.4.3 Eterificação

A eterificação expande a cadeia carbônica da celulose em duas etapas: a adição da fibra celulósica em meio alcalino forte e a adição de um agente esterificante. Esse agente pode ser um halogeneto de alquila, conforme mostra a figura a seguir, segundo Rosa (2004):

2.4.4 Benzoilação

A benzoilação é uma espécie de eterificação. Consiste na submissão da fibra em meio alcalino e cloreto de benzoila, conforme Nair et, al. (2003) mostra. A suposta reação é:

2.4.5 Tratamento com silano

Polímeros a base de silano podem reagir com a fibra, segundo Nair et al. (2003), conforme a reação:

O revestimento pelo silano provoca boa resistência da fibra à sorção de água, segundo Li, Mai e Ye (2000).

2.4.6 Tratamento com isocianato

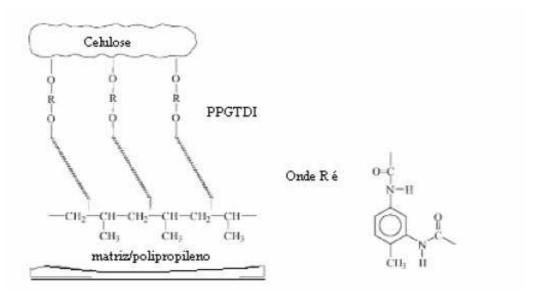
O tratamento com determinada espécie de isocianato diminui a quantidade de hidroxilas disponíveis (dificultando a sorção de água). Isso confere a seguinte estrutura à fibra de sisal, segundo Nair et. al.:

2.4.7 Ácidos graxos

Segundo Rosa (2004), a fibra exposta por ácidos graxos diminui drasticamente a tensão superficial, devido à modificação da carga celulósica.

2.4.8 Polipropileno

O polipropileno forma um compósito com a fibra de sisal. Interage mais facilmente com a fibra dependendo do tratamento superficial que ela sofrer. Por exemplo, a ligação intermolecular é realçada quando a superfície celulósica é tratada de forma similar a figura:



(Joseph, 2003)

2.5. Fundamentos da adsorção

A adsorção é o fenômeno no qual uma espécie no estado líquido ou gasoso é aderida, seja por ligações intramoleculares (sorção química) ou intermoleculares (sorção física) na superfície de um composto sólido. A primeira espécie é denominada de adsorvato, enquanto a segunda, de adsorvente.

Quando essas ligações acontecem na superfície do sorvente, o fenômeno é denominado adsorção; quando elas acontecem no seu interior, conforme acontece nos líquidos, é denominado absorção.

Numa escala molecular, o processo de sorção inicia quando o adsorvato se desloca para a camada-limite do adsorvente, dentro da qual a interação eletrostática é mais forte, possibilitando maior afinidade entre ambos. Depois, por difusão, ele se dirige aos pólos do adsorvente, para, em seguida, se dirigir a um sítio onde é possível formar forças intermoleculares (ou intra) que caracterizam a sorção propriamente dita.

As ligações intermoleculares podem ser: Ligações de Hidrogênio, Interações Dipolo-Dipolo ou Forças de Van der Waals. As Forças de Van der Waals acontecem entre duas moléculas apolares, na qual um dipolo instantâneo de cargas opostas entre si é formado nelas, e, por causa disso, são atraídas. As forças Dipolo-Dipolo são mais fortes, pois o dipolo entre é permanente, uma vez que as moléculas associadas são polares. As pontes de hidrogênio são as forças de dipolos que ocorrem num hidrogênio, induzidas por um átomo de oxigênio.

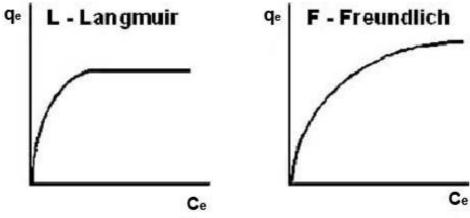
O tempo que a molécula de adsorvato permanece ligada à superfície do adsorvente depende diretamente da energia com que a molécula é segura, ou seja, é uma relação entre as forças exercidas pela superfície sobre essas moléculas e as forças de campo das outras moléculas vizinhas (HOMEM, 2001).

A interação adsorvato/adsorvente na adsorção física é uma função da polaridade da superfície do sólido e da adsortividade. O caráter não polar da superfície é fator preponderante na adsorção de moléculas não polares por um mecanismo não específico, podendo ser incrementada pela adequada modificação da natureza química da superfície do carvão, desde que este produza um incremento na interação superfície-adsorvato (YING et al. 2007).

Na adsorção química, devido à formação de ligações intramoleculares entre o adsorvato e adsorvente diminui a reversibilidade. Enquanto que na física, pode haver a formação de múltiplas camadas sobre o adsorvato, na química há apenas uma.

2.5.1 Modelos de Adsorção

O adsorvente, ao entrar em contato com o adsorvato, aumenta a massa até um determinado instante, o ponto de equilíbrio. Isso ocorre devido à velocidade de dessorção se igualar à velocidade de sorção. O gráfico que representa quando esse fenômeno ocorre é denominado de isoterma de adsorção. Há dois modelos comuns que descrevem-no:



(Modificado de Moreno-Castilla, 2004)

Onde:

$$q = \frac{(C_0 - C_e)}{m} V$$

q: quantidade de adsorvato por unidade do sorvente Co: concentração inicial do sorvato Ce: concentração no equilíbrio V: volume da batelada m: massa do sorvente

A relação quantitativa dos dois modelos respectivamente é:

$$q_e = \frac{q_{\text{max}}bC_e}{1 + bC_e} \qquad q_e = K_{ad}C_e^{1/n}$$

A Isoterma de Langmuir representa uma situação ideal, na qual as superfícies são homogêneas, nas quais todos os sítios têm a mesma afinidade molecular com o adsorvato. As constantes na equação representam: q_{max} , constante empírica que indica a capacidade de adsorção na monocamada e b, constante relacionada à energia livre de adsorção.

A Isoterma de Freundlich é empírica e muito utilizada porque descreve com muita precisão os dados de ensaios de adsorção em sua maioria em sistemas aquosos, além de descrever o equilíbrio em superfícies heterogêneas e não assume a adsorção em monocamada (DINESH e PITTMAN, 2006 apud VALENCIA, 2006). As constantes K_{ad} e n na equação são determinadas experimentalmente.

2.5.2 Parâmetros que influem na sorção

Há vários parâmetros que influem na sorção. Segundo Cooney (1998) apud Gomes (2008), a elevação da temperatura há uma redução na adsorção, o que deve-se, em parte, as moléculas adsorvidas terem maiores energias vibracionais, sendo, conseqüentemente, provavelmente dessorvidas da superfície. As principais exceções são nos processos de sorção endotérmica, segundo Gomes (2008). Isso porque o calor desloca o equilíbrio no sentido de migração do sorvato para o sorvente.

Outra exceção segundo Gupta (1998) apud Gomes (2008), é quando o calor, por ser relativmente alto, é capaz de romper ligações químicas a ponto de aumentar os poros. Assim, a sorção tende a ser mais efetiva.

O pH pode interferir no processo de sorção. Segundo Lee, Jung, Chung *et al.* (1998), o pH interfere por alterar a carga superficial da fibra ou pela seletividade do íon hidrogênio. Essa seletividade é notada em solução aquosa de níquel e cobre, onde a seletevidade proporcional do íon varia conforme suas concentrações no meio.

2.6. Ensaios de Sorção

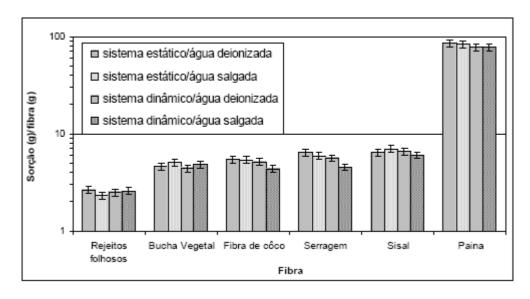
Os tópicos a seguir explanarão experimentos de alguns autores que estudaram propriedades de sorção de fibras, puras e modificadas, de sisal e outras fibras vegetais, além de eventuais compostos. A maioria foca sorção de água, mas, a partir disso, é possível fazer uma predição de como se comportaria com óleo, visto que a sorção de água tende a ser inversamente proporcional à sorção de óleo.

Ericson et. al. (1985) afirma que vários métodos para descobrir materiais com afinidade por óleo foram traçados. Nesse sentido, ele ressalta que materiais a base de fibras celulósicas vegetais (algodão, sisal, junta, grama), de natureza hidrofílica, e polímeros ou prepolímeros a base de acrilato, alquila e poliéster. Ele define prepolímeros com polímeros de baixa cadeia como monômeros, dímeros e trímeros.

Segundo Ericson et al. (1985), abaixo de 200°C, as fibras não são danificadas e entre 75°C e 180°C as reações de impregnação entre esse polímero e a fibras são usuais.

2.6.1 Comparativo da sorção por óleo do sisal puro com outras fibras vegetais

Annunciado (2005), em sua dissertação de mestrado e em seu artigo para o P&D, relata teores de sorção de várias fibras, de granulometria 1,70mm a 850 µm, em 50 ml de óleo à 20°C durante intervalos de tempo. Ao ser retirada, a fibra é drenada para que se tenha uma idéia do óleo que estava aderido à fibra. O sistema é mantido ou em regime estático ou em regime dinâmico, através de um agitador magnético. Ou em água pura ou água salinizada artificalmente. Os resultados são:



As figuras a seguir mostram o tempo em que se atinge a sorção máxima e a influência da granulometria (que aumenta o teor de sorção, uma vez que a superfície de contato aumenta) nas fibras que ele usou.

Sistema	Tempo de sorção (min)	Rejeitos folhosos	Bucha vegetal	Fibras de coco	Serragem	Sisal	Paina
	5	72%	78%	77%	78%	84%	90%
	20	79%	78%	78%	79%	86%	90%
Estático	40	89%	90%	93%	82%	90%	95%
	60	90%	90%	94%	98%	97%	97%
	1440 (24 h)	100%	100%	100%	100%	100%	100%
	5	53%	59%	62%	74%	97%	80%
	20	56%	62%	64%	76%	99%	85%
Dinâmico	40	57%	65%	69%	82%	99%	87%
	60	62%	66%	69%	95%	100%	90%
	1440 (24 h)	100%	100%	100%	100%	100%	100%

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

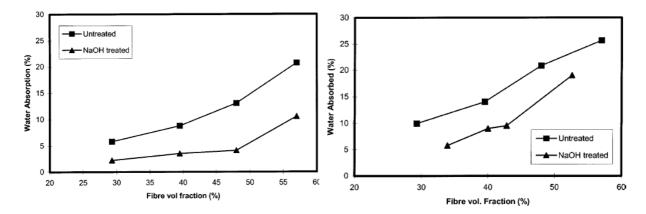
A paina, cuja fibra deriva dos frutos, apresentou os melhores resultados, mas, por ser uma planta típica do Sudeste, não são viáveis os estudos com ela. O sisal é a fibra mais densa do conjunto, segundo os experimentos de Annunciado (2005), maior até que a densidade da água. Ele, inclusive, relaciona isso com a melhor sorção em sistema dinâmico, ao passo que as outras fibras sorviam melhor em sistema estático.

Ainda segundo Annunciado (2005), a hidrofobicidade é dada pela razão entre a massa da fibra na fase orgânica e massa total dessa fibras, após ser adicionada numa mistura de água e hexano, após agitação e seguida de repouso. Ele obteu os seguintes valores para a hidrofobicidade:

Condições	Está	tico	Dinân	Dinâmico		
Fibras	Deionizada	Salgada	Deionizada	Salgada		
Rejeitos Folhosos	65,5%	75,3%	85,6%	95,0%		
Bucha ∀egetal	3,4%	3,9%	3,4%	8,1%		
Fibra de coco	20,6%	90,0%	49,9%	98,0%		
Serragem	12,4%	16,0%	17,7%	22,9%		
Sisal	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%		
Paina	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%		

2.6.2 Influência da mercerização na sorção por água de fibras de sisal epoxidadas

Bisanda (2000) dividiu dois grupos de fibra epoxidada: pura e mercerizada. A partir daí estudou quanto cada sorvia de água em 24 (figura da esquerda) e 72h (figura da direita) e a relação entre a fração de sisal no compósito e a sorção de água.



Pelos gráficos, percebe-se que uma maior porcentagem da fibra confere maior hidrofilicidade ao compósito. O tratamento alcalino dificulta a sorção de água, uma vez que a porosidade é reduzida pela adição da base.

2.6.3 Influência dos tratamentos na fibra de sisal em relação ao teor de umidade

Segundo Mochnaz et. al. (2002), a N-isopropilacrilamida diminui a densidade da fibra. Assim como a mercerização diminui ligeiramente, ao passo que nas fibras estudadas por outros autores pode haver um aumento. O estudo tinha por objetivo verificar a força de adesão entre fibras tratadas e poliéster. Os teores de umidade são:

Tratamentos	Média	Desvio Padrão	T ₅₀	Teor de umidade do sisal
Não tratada	329,5	180,9	308,5	11,66
0,25% NaOH	321,5	152,2	308,6	11,53
0,50 %NaOH	319,5	119,9	317,3	11,52
1,0%NaOH	312,0	131,1	305,2	11,32
2% NaOH	304,0	111,1	302,9	11,24
5% NaOH	297,2	105,7	296,4	10,96
10% NaOH	242,0	95,9	239,4	10,89
1% N-isopropilacrilamida	340,2	107,4	329,3	6,50
2% N-isopropilacrilamida	385,7	82,0	357,8	6,60
3% N-isopropilacrilamida	262,0	78,3	269,1	6,70

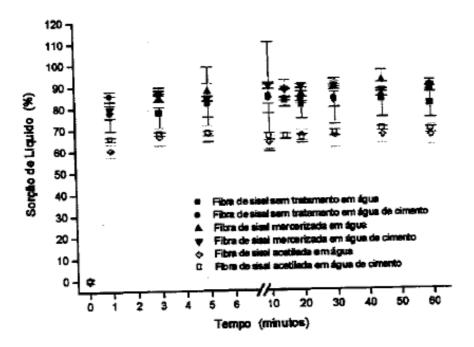
2.6.4 Sorção de metais pesados por fibras vegetais

Han (1999), estudando a capacidade das fibras vegetais sorverem metais pesados, ele percebeu que a celulose e lignina pouco influem na sorção desses cátions, mas a hemicelulose e os extrativos eram decisivos. Ele percebeu que a variedade desses dois últimos compostos permite que os cátions entrem na fibra seja por quelação, modificação química ou troca iônica.

Segundo ele, a fibra de sisal usada (com 12,5% de lignina) remoção de 4,9mg/g de substrato com pH =5,5. Ao passo que os maiores e menores valores de remoção foi o tabaco (14,3) e a cana-de-açúcar (0,3).

2.6.5 Sorção de água por fibras puras, mercerizadas ou acetiladas

Martins (2001), com seus experimentos, conclui que fibras mercerizadas e acetiladas são mais hidrofóbicas

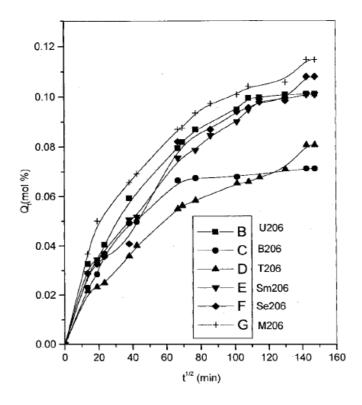


2.6.6 Sorção de água por vários tipos de compósito sisal-poliestireno

Nair (2003) estudou a sorção de água com compósitos sisal-poliestireno (20% de sisal) à temperatura de 28°C em função do tempo e obteve o seguinte resultado, onde B é o compósito não tratado, C é a benzoilado, D é o tratamento diisocianato tolueno, E é o tratamento com tri-etil-metoxi-silano, F é o tri-octil-metoxi-silano e G ó tratamento com o anidrido maleico de polistireno.

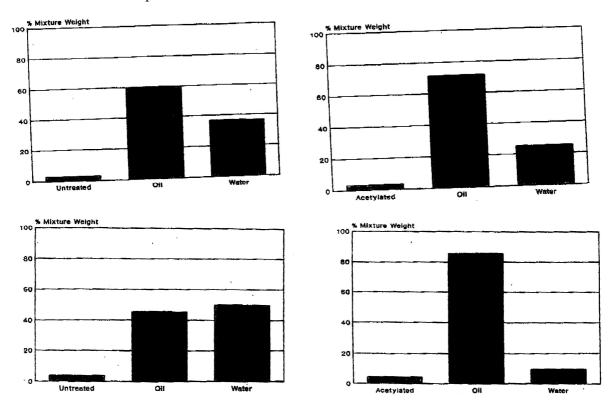
O tratamento D e o C obtiveram melhores resultados, possivelmente devido à expansão da cadeia carbônica, que, no caso dos compostos, é basicamente apolar.

A figura a seguir ilustra isso.



2.6.7 Sorção de água e óleo por fibras acetiladas e não-tratadas

Robson et. al. (2003), em sua patente estadunidense, submete 5g da fibra em a mistura composta por 200mL de água e 200mL de óleo. Submete-se a dispersão por agitação térmica. O óleo e a água são extraídos. A fração de cada um está exposta nas tabelas abaixo. As duas primeiiras tabelas representam o óleo médio de combustível, já as duas últimas representam o óleo de transformador.



Abaixo estão os valores totais da massa após a sorção. Conforme esperado, as fibras acetiladas têm uma preferência maior por óleo.

OIL/WATER WEIGHT GAIN BY FIBRES (multiple of initial fibre weight)

	MFO	Transformer Oil
ACETYLATED FIBRE	28.1	20.3
UNTREATED FIBRE	30.8	22.4

Adebajo (2005) relata teor de sorção de óleo cru para fibras de arroz acetiladas, utilizando dimetilaminopiridina como catalisador. O estudo é feito em função de variáveis como: temperatura da acetilação, tempo de acetilação, porcentagem do catalisador. Todas as amostras abaixo reagiram conforme a proporção 1g de fibra para 20ml de anidrido acético.

	Acetyla	Acety	lated straw		
Solid-to-liquid ratio ^a (g/ml)	Temperature (°C)	Reaction time (h)	% catalyst by weight (% of dried straw)	Weight percent gain	Oil absorptivity (g of oil/g of straw)
1:20	120	0.5	0	11.2	16.8
1:20	120	1.0	0	11.8	18.2
1:20	120	1.5	0	12.0	18.7
1:20	120	2.0	0	12.2	18.8
1:20	120	3.0	0	12.4	19.2
1:20	120	4.0	0	12.8	20.1
1:20	120	0.5	1	13.6	20.9
1:20	120	0.5	2	13.8	21.6
1:20	120	0.5	3	14.0	21.8
1:20	120	0.5	4	14.2	22.0
1:20	120	0.5	5	14.8	23.0
1:20	120	0.5	6	15.0	23.5
1:20	120	0.5	7	15.4	24.0
1:20	100	0.5	0	3.7	NDb
1:20	100	0.5	3	8.7	ND
1:20	100	0.5	10	9.7	ND

a Solid-to-liquid ratio represents ratio of dried rice straw (g) to acetic anhydride (mL).

2.6.8 Testes diversos de seletividade de fibras em misturas de água e óleo

Ericson et. al. (1985) testou a sorção de água e óleo por vários grupos de fibras. Dentre as conclusões, ele relata que polpas de 5g de fibras celulósicas impregnadas por

^bNot determined.

uma solução de prepolímero acrilato da empresa BASF sorve 24,9g de óleo e 10,9g de água, quando essa resina compõe 3% do peso. Quando ela compõe 5% da massa, a sorção por óleo é de 28,4g e 7,3g de água. Sem esse tratamento, a fibra sorveria 11g de óleo e 16,8g de água.

Esse resultado é um dos melhores de oleofilicidade entre esses experimentos. A mesma fibra tratada com uma proporção 1:1 solução inicial/polietileno sorve 21,5g de óleo e 21g de água, enquanto que tratada com 5% de Hostapulp EC 5300 sorve 22,1g d eóleo e 19,1g de água. Tratamento com poliéster a 2% da massa da fibra possibilita a sorção de 24g de óleo, enquanto que a 5% permite sorção de 27g.[Ercison et. al., 1985].

Ericson et. al (1985) percebeu que esse tratamento com prepolímero acrilato aumenta consideravelmente a sorção, ao passo que a mistura com polietileno dificulta. Ele notou que, em vez de adicionar os 5g da fibra com 5% de massa do prepolímero em mistura aquosa e oleosa sob agitação, adicionou-a primeiramente numa solução aquosa e depois, por 5 min, numa solução de óleo. No início, sorvia 40,4g de água. Depois de adicionada no óleo 23,1g de água é perdida na solução para que 40,7g de óleo seja aderido nos seus poros.

Embora que, nesse caso, as fibras celulósicas utilizadas não foram especificadas se eram as mesmas dos testes anteriores, a oleofilicidade de tratamentos o *polymer alkyd* ou poliéster é baixa, em comparação a outros testes da Literatura. Segundo Ericson et. al. (1985), as 5g iniciais de fibras só sorverám 9,1g, se tratadas com 5% de massa do *polymer alkyd*, e 9,2g se tratadas com poliéster 5% de massa. Ambas as fibras previamente aquecidas a 85°C.

2.6.9 Sorção de óleo por algodão

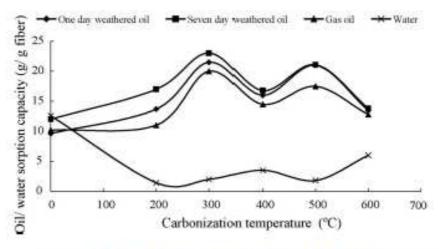
O algodão é uma das fibras que melhor sorvem o óleo, devido a alta presença de ceras. Segundo Deschamps (2003), o comportamento da sorção (g de óleo/ g de solvente) do algodão com diferentes óleos segue o comportamento a seguir, após 2h a 20°C.

		Óleo vegetal	Óleo mineral	Combustível	Petróleo
Algodão tratado		20	20	19	20
Algodão natura	in	30	24	23	26

2.6.10 Sorção de óleo por bagaço de cana carbonizado

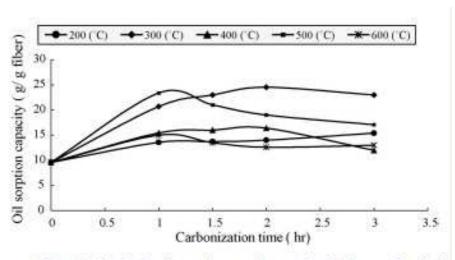
Hussein et al (2008) testou a sorção de óleo por bagaço de cana carbonizado. O processo de carbonização consiste no aquecimento à temperaturas de 200 a 600°C das fibras de bagaço de cana no interior de um tubo de aço inoxidável em uma mufla. O óleo utilizado é petróleo cru.

No gráfico a seguir, ele relaciona a temperatura de carbonização com o teor de sorção. Percebe-se que a carbonização diminui a afinidade da fibra por água, ao passo que a afinidade por óleo pode ser potencializada.

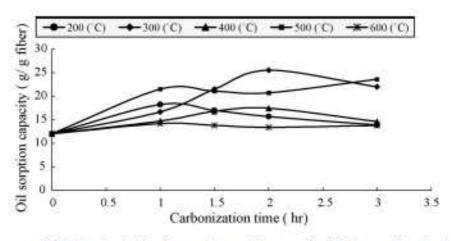


Effect of carbonization temperature on sorption capacity of oil and water.

Nos gráficos abaixo, Hussein et al (2008) relaciona o tempo de carbonização com o teor de sorção.



Effect of carbonization time on the sorption capacity of 1-day weathered oil.



Effect of carbonization time on the sorption capacity of 7-day weathered oil.

2.6.11 Sorção de diferentes materiais

Adebajo et. al. (2003) relatou a oleofilicidade de vários materiais encontrados na Literatura. A variável "oil uptake" representa o aumento da massa, após sorção máxima do óleo.

Material	Oil type	Oil uptake	Form
Bregoil (waste-wood fibers)	Crude	7×	Sponge
Urethane-isocyanate-alcohol polymer	Motor	34.4	Granular
Acrylate-nitrile-alcohol polymer	Crude	12×	Device
Polypropylene	Crude	7×	Device
Polypropylene	Light crude	10×	Fibre/web
Polypropylene	Light cycle/ heavy crude	4.5×	Non-woven web
Cellulosic fibre	Light gas Heavy crude	3.75× 5×	Wooden chips
Expanded perlite	Light cycle	up to 3.5×	Granular
Expanded perlite	Heavy crude	up to 3.25×	Granular
Milkweed floss (Asclepias)	Light crude	\sim 40×	Granular
Exfoliated graphite	Crude	80×	Device
Berthinate (hydrophobic treated peat)	Crude	6×	Granular
Gum rubber + polyolefin	Crude	4×	Powder
Clay + NR ₄ ⁺	ATF	6×	Powder
Clay + NR ₄ ⁺	Mineral	0.5×	Powder
Cellulose	Crude	18 to 22×	Device
Polyvinylalcohol/polypropylene	Motor	$2\times$	Powder
Cellulose acetate	Crude	9×	Device
CH ₃ SiCl ₃ treated fly ash	Gear	0.5×	Powder
Hydrous calcium silicate	Gear	4.9×	Powder
Hydrous calcium silicate	Crude	6.3×	Powder
CF ₃ -functionalised silica aerogel	Crude	4 to 16×	Powder
CF ₃ -functionalised silica aerogel	Crude	up to $237 \times$	Powder
Silica aerogel	Crude	<0.1×	Powder
Acetylated rice straw	Machine	16.8 to 24×	Straw

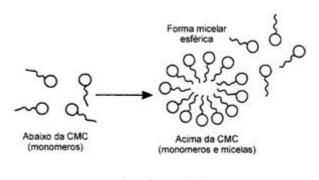
2.6.12 Dessorção de água

Browne (1945) reconhece uma nova propriedade do sisal e patenteia. Ao adicionar as fibras de sisal em solução alcalina e esperar por um tempo, a solução torna-se amarelada, que, ao ser aquecida, dá origem aos sais de ácido poligalacturônico. Esses sais são capazes de absorver 5 vezes seu peso inicial de 10lb de áuga contida em solventes orgânicos, óleo e materiais de origem diversa da animal.

2.7. Tensoativos

O tensoativo é um composto de estrutura molecular do tipo R–X. O R representa um grupo apolar, normalmente radicais alquil ou aril, enquanto que o X representa um grupo polar. Esse composto tem a função de diminuir a tensão interfacial formada entre duas fases polar e apolar em dispersão, podendo, dentro de certos intervalos de concentrações, formar uma emulsão.

À medida que se aumenta a concentração do tensoativo numa solução, ao contrário da tensão superficial, a detergência e a pressão osmótica aumentam, até que as três propriedades permaneçam constantes. Essa faixa de concentração é denominada CMC. Nela, cada unidade molecular de tensoativo (monômero) se dispõe em forma esférica (micela), conforme a figura abaixo:



(Maniasso, 2000)

A cauda do monômero representa a parte apolar, hidrofóbica, oleofílica; já a sua cabeça representa a parte polar, hidrofílica, oleofóbica. Em solvente orgânico, a micela se forma com a cabeça no interior e a cauda voltada para o exterior.

Os tensoativos podem ser classificados, numa escala de 0 a 20, com o HLB (balanço hidrófilo/lipófilo). Quanto maior o valor do HLB, maior será a afinidade do tensoativo pela fase aquosa, ao passo que quanto menor, maior será a sua afinidade pela fase orgânica.

O tensoativo pode ser usado em compostos em que se queira potencializar a adsorção. Se o adsorvato for orgânico, por exemplo, pode-se deixar o adsorvente embebido com um tensoativo de baixo HLB para que a sorção seja maior.

3. METODOLOGIA

3.1. Acepção e preparação das fibras

As fibras foram compradas numa gessaria, que se encontra na Av. Senador Salgado Filho. Em seguida, foram armazenadas para o uso em 3 meses. À medida que as fibras foram sendo utilizadas, elas foram higienizadas a fim de que se retirassem as impurezas e extrativos ainda presentes. Elas não foram submetidas a nenhum procedimento para transformá-las em grãos.

A segunda remessa de fibras foi trazida de João Cãmara, na Indústria de sisal conhecida da região.

3.2. Influência do tratamento alcalino e sulfuroso na massa da fibra

Ao longo do semestre, as fibras foram constantemente submetidas em soluções de hidróxido de sódio e ácido sulfúrico, ambas 0,5N. Amostras iniciais de 1,72g de sisal foram submersas em NaOH 0,5N e 1,36g de sisal foram submersas em H₂SO₄ 0,5N. Depois de 5 dias em solução, foram retiradas e devidamente aquecidas a cerca de 100°C por 45 min. No dia seguinte, foram aquecidas a cerca de 75°C por 50 min e, em seguida, foram pesadas.

3.3. Verificação do tempo de sorção de biodiesel

Colocou-se 0,5g de fibra não-tratada num Becker e 0,5g de fibra tratada em meio alcalino em outro. Em seguida, adicionou-se até completar cerca de 50mL de dispersão em cada um deles. Nos intervalos de 5, 10, 20min, 1h, 24h, verificou-se a variação de massa de cada fibra.

3.4. Comparativo de sorção entre fibra não-tratada e fibra tratada em meio alcalino

Aqueceram-se porções de fibra em temperatura em torno de 140°C durante 35 min. Em seguida, colocaram-se duas porções de 1,5g de fibra não-tratada num Becker e duas de 1,5g de fibra tratada em meio alcalino em outro, e adicionoram-se quantidade de óleo SAE 30 suficiente para que toda a fibra esteja coberta. Após 9 dias, as fibras foram recolhidas da dispersão. Foram centrifugadas duas vezes 5min cada numa velocidade angular de 2500 rpm. Assim, as porções foram pesadas.

3.5. Comparativo de sorção entre fibra tratada em meio sulfuroso e fibra tratada em meio alcalino

Aqueceram-se porções de fibra em temperatura em torno de 140°C durante 2h. Em seguida, colocaram-se duas porções de 5g de fibra tratada em meio sulfuroso num Becker e duas de 5g de fibra tratada em meio alcalino em outro, e

adicionou-se quantidade de óleo SAE 30 suficiente para que completar 150mL de dispersão. Após 2 dias, as fibras foram recolhidas. Foram colocadas em um tubo de ensaio com algodão no fundo por 36h. Assim, as porções foram pesadas.

3.6. Análise da Influência do Tensoativo

Preparou-se óleo de coco saponificado 30%CMC (2,86 g/mL), sendo o solvente a água. Colocaram-se três porções de 5g de fibra não-tratada num Becker e três de 5g de fibra tratada em meio alcalino em outro, e adicionou-se o tensoativo preparado nelas. Centrifugaram-se as fibras por 3min a 2500rpm. Em seguida, adicionou-se quantidade de óleo SAE 30 (figura abaixo) suficiente para que completar 150mL. Centrifugaram-se as fibras por 3min a 2500rpm. Pesaram-se, assim, as porções de fibra.



3.7. Acetilação das fibras

A primeira porção de fibra foi de 10g. Adicionou-se essa porção em 500mL de ácido acético puro, 200mL de água e 0,5mL de ácido sulfúrico puro. Aqueceu-se por 3h. Deixou-se em repouso durante 3 dias. As fibras foram recolhidas. Aquecidas por 5h e pesadas em seguida.

A segunda porção de fibra de 20g. Adicionou-se essa porção em 400mL de ácido acético puro, 100mL de água e 0,5mL de ácido sulfúrico puro. Aqueceu-se por 3h. Deixou-se em repouso durante 3 dias. As fibras foram recolhidas, aquecidas por 5h e pesadas em seguida.

3.8 Caracterização do óleo de motor SAE 30

Determinaram-se três propriedades do óleo de motor: a densidade, através do picnômetro; a viscosidade, através do reômetro; e a tensão superficial, através do tensiômetro K100.

3.9 Novos testes de sorção: comparativo entre sorção de fibras puras, mercerizadas e acetiladas

Um novo teste de sorção foi feito com 2g das fibras mercerizadas, da fibra pura e da fibra acetilada do primeiro grupo. Adicionaram-se essas fibras em 150mL do óleo SAE 30. Deixou-se em repouso por 2 dias. Só que agora as fibras não serão centrifugadas. Serão penduradas por 1 minuto para que o óleo superficial escorra e assim serem pesadas.

3.10 Influência do tensoativo

Porções de 2g das fibras previamente acetiladas foram submersas por 2 dias na solução do tensoativo. Depois disso, foram secadas por 5h e depois foram submetidas a imersão do óleo. Deixou-se em repouso por 2 dias. Retiraram-se as fibras e penduraram-nas por 1 minuto para que o óleo superficial escorra, e assim serem pesadas.

3.11 Substituição de fibras por dietanolamina e trietanolamina

Foram preparadas soluções de dietanolamina e trietanolamina 0,5 mol/L. Foram adicionados 10g de fibra em cada pote contendo cada um das duas soluções. As soluções permaneceram em repouso por 1 dia. Depois três gotas de hidróxido de sódio foram adicionadas em cada uma delas. Aqueceu- a solução por 4 horas. As fibras foram recolhidas e depois aquecidas por 5h.

3.12 Comparativo de sorção entre fibra substituídas por dietanolamina e trietanolamina

Porções de 2g das fibras previamente substituidas foram submetidas a imersão do óleo até completar 150mL de mistura. Deixou-se em repouso por 2 dias. Retiraram-se as fibras e penduraram-nas por 1 minuto para que o óleo superficial escorra, e assim serem pesadas.

3.13 Comparativo de sorção entre fibras duplamente tratadas

Porções de 7g das fibras previamente acetiladas foram substituídas conforme o procedimento 3.10. Foram submetidas a imersão do óleo até completar 150mL de mistura. Deixou-se em repouso por 2 dias. Retiraram-se as fibras e penduraram-nas por 1 minuto para que o óleo superficial escorra, e assim serem pesadas.

3.14 Caracterização das fibras tratadas

Amostras de cada grupo foram recolhidas. Foi verificada a massa específica das fibras através de um picnômetro, devidamente preenchido com água.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Influência do tratamento alcalino e sulfuroso na massa da fibra

A partir do primeiro dia do tratamento, percebe-se que o meio alcalino reagia mais efetivamente, visto que a coloração da solução era mais amarelada, enquanto a do meio sulfuroso mudava pouco de cor. Ao serem recolhidas, as fibras aparentavam mais coesas, mais ligadas, principalmente a do meio alcalino.

Acredita-se que no meio sulfuroso, basicamente só houve extração de ceras e extrativos, já no meio alcalino, a cor amarelada imtena, além dessa remoção, houve desgaste da composição básica da célula, como lignina e hemicelulose e pequenas partes de celulose.

As fibras alcalinas demoraram a diminuir a umidade. No primeiro aquecimento, a fibra sulfurosa ficou com 1,34g e alcalina, com 2,19g. Contudo, no segundo, a sulfurosa ficou com 1,12g e 1,26g. Assim, no final do processo, aproveitou-se em média 82,4% da fibra após tratamento sulfuroso e 73,3%, após tratamento alcalino.

A reatividade da fibra em meio alcalino é bem evidente quando mediu-se o pH inicial de uma solução (13,70) contendo entre 20 a 30g de fibras. Depois de 3 dias, o pH estava em torno de 10,16.

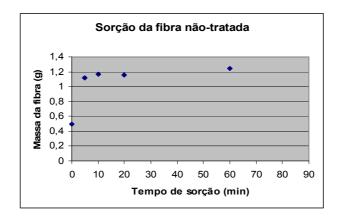
4.2. Verificação do tempo de sorção de biodiesel

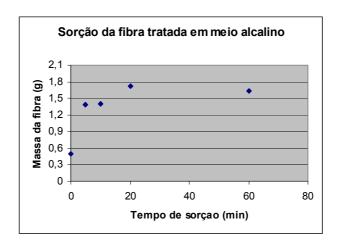
As variações da massa inicial de 0,5g estão expostas no quadro abaixo:

Fibras não-tratadas	
Tempo	Massa
5min	1,12g
10min	1,17g
20min	1,16g
1h	1,24g
24h	1,21g

Fibras tratadas em meio alcalino	
Tempo	Massa
5min	1,38g
10min	1,40g
20min	1,72g
1h	1,64g
24h	1,80g

Os gráficos a seguir ilustram essas tabelas:





O biodiesel apresentou maior afinidade com a fibra, quando mercerizada.

4.3. Comparativo de sorção entre fibra não-tratada e fibra tratada em meio alcalino

O aumento em porcentagem da massa está exposto no quadro a seguir:

Fibras não-tratadas	
Massa Inicial Massa Final	
1,5g	1,58g
1,5g	1,61g

Fibras tratadas em meio alcalino	
Massa Inicial Massa Final	
1,5g	1,72g
1,5g	1,67g

A centrifugação visava verificar a força de sorção das fibras. Percebe-se que boa parte do óleo não tinha forte interação intermolecular com a fibra.

4.4. Comparativo de sorção entre fibra tratada em meio sulfuroso e fibra tratada em meio alcalino

O aumento em porcentagem da massa está exposto no quadro abaixo:

Fibras tratadas em meio alcalino	
Massa Inicial Massa Final	
5,0g	7,41g
5,0g	7,55g
5,0g	6,85g

Fibras tratadas em meio sulfuroso	
Massa Inicial Massa Final	
5,0g	7,26g
5,0g	6,98g
5,0g	6,59g

Embora, intuitivamente, afirma-se que as fibras em meio alcalino tendem a sorver melhor, pela maior reatividade e alteração da composição da fibra, o resultado dos testes de sorção indica que elas sorvem ligeiramente melhor óleo do que a fibra tratada em meio sulfuroso.

As porções de fibra com maior massa tenderam a sorver proporcionalmente mais óleo do que as de menor massa. Isso possivelmente ocorreu devido ao aumento da área superficial e a presença de mais poros que garantem a sorção.

4.5. Análise da Influência do Tensoativo

A tabela abaixo representa os valores de massa final após a sorção do tensoativo pelas fibras tratadas em meio alcalino e após a sorção de óleo pelas fibras embebidas pelo tensoativo.

	Massa Inicial	Massa Final (Após Tens.)	Massa Final (Após Tens. + Óleo)
1	5g	12,42g	15,35g
2	5g	12,08g	15,07g
3	5g	13,47g	15,76g

O tensoativo tem mais afinidade com a fibra do que o óleo. O que era de esperar, visto que alta fração de água possibilita maiores ligações intermoleculares com a fibra. Ao retirar a fibra da dispersão de óleo, é visível que a fibra ficou com uma coloração vermelha intensa e com um líquido viscoso na superfície. E essa afinidade pelo óleo deriva de um tensoativo que não tem altas hidrofobicidades.

Após embebida com tensoativo, a fibra conteve a perda de óleo, provocada pela força centrífuga.

Estima-se que a quantidade de óleo aderida à fibra seja superior à diferença da porcentagem da quarta coluna pela terceira, visto que uma parte do tensoativo se desprendeu da fibra e misturou ao óleo.

As tabelas abaixo mostram a massa total depois do banho de óleo das fibras embebidas de tensoativo.

Fibras não-tratadas	
Massa inicial	Massa Final
5,0g	14,13g
5,0g	11,93g
5,0g	12,38g

Fibras tratadas em meio alcalino	
Massa inicial Massa Final	
5,0g	15,35g
5,0g	15,07g
5,0g	15,76g

4.6. Acetilação das fibras

Ambas as porções de fibra ficaram com aspecto semelhante esbranquiçado. Isso ocorre devido a substituição dos grupos acetil na fibra. A maior parte do ácido acético ainda permanece em solução, cuja coloração estava amarelada. O ácido sulfúrico provavelmente contribuiu na degradação das impurezas.

Ambas foram lavadas e aquecidas durante 5h até desidratação máxima. As fibras ficaram mais enrijecidas. Na primeira porção a massa final foi de 8,9g e na segunda a massa foi de 14,7g.

4.7. Caracterização do óleo

As propriedades do óleo estão expostas na tabela a seguir:

Propriedades	
Densidade	0,97g/mL
Viscosidade	235,7567 сР
Tensão	
Superficial	31,82N/m

A relação entre a taxa de cisalhamento e a tensão de cisalhamento, de acordo com os valores do reômetro:



Assim, devido à relação das grandezas acima ser linear, o fluido é newtoniano, logo com viscosidade constante. A temperatura do sistema é 25°C.

4.8. Novos testes de sorção: comparativo entre sorção de fibras puras, mercerizadas e acetiladas

Após a sorção, as fibras aumentaram a massa dessa forma:

Fibras não-tratadas	
Massa inicial Massa final	
2,0g	8,5g
2,0g	7,9g
2,0g	8,5g

Fibras tratadas em meio alcalino	
Massa inicial Massa final	
2,0g	7,8g
2,0g	7,9g
2,0g	8,3g

Fibras acetiladas					
Massa inicial Massa final					
2,0g	11,2g				
2,0g	9,8g				
2,0g	10,6g				

No segundo teste de sorção, percebeu-se que sem a centrifugação, as fibras puras tendiam a conter mais o óleo que as fibras mercerizadas. Isso siginifica que outros aspectos precisam ser ponderados, além da diminuição das pontes de hidrogênio dos grupos álcool.

A principal hipótese é que ao adicionar hidróxido de sódio, a lignina não só é removida, como a celulose passa a provocar ligações intermoleculares mais firmes, provocando maior rigidez na fibra. Isso resulta em menor porosidade. O que consequentemente diminui a disponibilidade de sítios ativos para o óleo

Outra hipótese é de que o hidróxido removeu os óleos e ceras da superfície da fibra. E sabe-se que esses compostos, mesmo em fração mássica pequena, têm boa afinidade por óleo.

As fibras acetiladas sorveram mais óleo. Isso possivelmente porque o grupo acetil aumenta a cadeia a apolar, por adicionar mais moléculas de carbono, e diminui os grupos polares, por convertar a função álcool da celulose em éster.

4.9 Influência do Tensoativo

Após embebidas em tensoativo, as fibras foram secadas para que o teor de água não interfira na sorção do óleo. Os resultados da sorção foram os seguintes:

Fibras acetiladas					
Massa inicial Massa final					
2,0g	11,1g				
2,0g	11,3g				
2,0g	11,4g				

4.10 Substituição de fibras por dimetilamina e trimetilamina

A mistura da fibra mais a dimetilamina estava levemente mais escurecida que a outra mistura. O que aparenta que ela substituiu melhor. Após o aquecimento as fibras inalavam o odor de peixe apodrecido característico de aminas.

As fibras foram levemente degradadas devido à base adicionada. Espera-se que essa base ionize celulose de tal modo que os radicais amina interfiram na estrutura interfacial do fibra. Mesmo que isso não seja possível de acontecer, espera-se que a fibra esteja, no mínimo, aderida por ligações intermoleculares, uma vez que as aminas são reconhecidas por funcionar como excelentes tensoativos.

As massas finais foram 9g (após a adição na primeira solução) e 8,8g (após a adição na segunda solução).

A figura abaixo mostra o aspecto visual das duas fibras: à direita, a fibra aderida com dietanolamina, e à esquerda, aderida com trietanolamina:



4.11 Comparativo de sorção entre fibra substituídas por dimetilamina e trimetilamina

Os resultados da sorção do óleo são:

Fibras após sol. de dietanolamina					
Massa inicial Massa final					
2,0g	10,3g				
2,0g	12,2g				
2,0g	11,1g				

Fibras após sol. de trietanolamina					
Massa inicial Massa final					
2,0g	9,9g				
2,0g	9,5g				
2,0g	10,0g				

As fibras do primeiro grupo sorvem melhor o óleo. Isso pode ser um indício que a trietanolamina, por ter um elevado número de massa, dificulta a substituição por impedimento estérico.

4.12 Comparativo de sorção entre fibras duplamente tratadas

Após tratadas com as aminas, as fibras supostamente substiruídas pela dimetilamina diminuíram sua massa para 6,8g, enquanto que a outra solução provocou aumento de massa para 7,6g. Entretanto, a reação da dimetilamina foi mais enérgica, uma vez que a fibra escureceu bastante, a solução ficou mais escura e o cheiro da amina foi bem evidente. A reação da trimetilamina mudou pouco a cor da fibra acetilada.

Os resultados da sorção do óleo são:

Fibras após sol. de dietanolamina					
Massa inicial Massa final					
2,0g	7,4g				
2,0g	8,3g				
2,0g	8,3g				

Fibras após sol. de trietanolamina					
Massa inicial Massa final					
2,0g	9,6g				
2,0g 7,6g					
2,0g	7,8g				

Tratamentos duplos não potencializam a sorção por óleo, de acordo com os dados experimentais.

4.13 Caracterização das fibras tratadas

As massas específicas das fibras tratadas estão expostas na tabela abaixo:

Tratamento	Massa específica
InN	1,68g/mL
Merc	1,48g/mL
Acet	1,11g/mL
Di	1,25g/mL
Tri	1,80g/mL
Acet + Di	1,46g/mL
Acet + Tri	1,56g/mL

A degradação da lignina e ceras com a mercerização possivelmente foi responsável pela diminuição da massa específica. O ácido não degrada de forma intensa com a fibra, conforme foi verificado experimentalmente o fato da solução ácida mudar levemente a cor, ao passo que a solução alcalina muda fortemente a cor. Embora isso ocorra, o acoplamento do grupo acetil possivelmente reduz a densidade.

Conforme esperado, as fibras com adesão da trietanolamina obtiveram maior massa específica que com a adesão da dietanolamina, pois a massa molar do grupo exerce influência.

5. CONCLUSÕES

As fibras sintéticas tendem a diminuir o seu uso, devido os evidentes danos ambientais, e elevado custo de produção. O sisal, dentre as fibras naturais, é aquela que tem potencial médio de sorção. Embora com relativa abundância no Nordeste, o Brasil não tem aproveitado esse potencial da fibra. E, apesar de suas propriedades de sorção consideráveis, a aplicabilidade em reforços mecânicos na indústria civil, e na indústria têxtil é priorizada.

Através dos filtros e colunas de filtração, tem-se a vantagem de separar o óleo da água de forma mais rápida, esse é um das intenções de aplicar o sisal quimicamente tratado. No caso, a fibra funcionaria como o recheio.

A fibra do sisal sem nenhum tratamento prévio não é a forma ideal de usar como filtrante de óleo, visto que a química da celulose favorece a sorção de água através de pontes de hidrogênio. Mas tratamentos simples e com preço baixo podem criar relativamente boa afinidade por óleo.

As fibras acetiladas, podem aumentar entre 4 a 5 vezes o seu peso. Buscar métodos que aumentem a porosidade, a cadeia carbônica, que potencializem a capilaridade é um desafio. Aparentemente substituídas por aminas, a fibra pode aumentar entre 5 a 6 vezes o seu peso em contato com óleo. O tratatamento com a dietanolamina foi o que melhor potencializou a sorção.

Os tratamentos duplos não aumentaram a eficiência da fibra. Uma hipótese para isso é o preenchimento dos poros disponíveis para a sorção, por excesso de radicais orgânicos.

O tensoativo, sorvido na fibra, é importante para aumentar a sorção, bem como a ajudar a aderir o óleo na fibra.

A sorção média de cada fibra é exposta na tabela abaixo:

In Natura	3,2g/g
Mercerizadas	3,0g/g
Acetiladas	4,3g/g
Com Dietanolamina	4,5g/g
Com Trietanolamina	3,9g/g
Acetiladas e Com Dietanolamina	3,0g/g
Acetiladas e com Trietanolamina	3,2g/g

6. CRONOGRAMA DE EXECUÇÃO

	MAR	ABR	MAI	JUN	JUL
	2008	2008	2008	2008	2008
Revisões bibliográficas	X	X	X	X	X
Procura e obtenção das	X				
fibras					
Ensaios de sorção com		X	X	X	X
óleo diesel					
Ensaios de sorção com			X	X	
óleo SAE 30					
Estudos com o tensoativo			X	X	

	AGO 2008	SET 2008	OUT 2008	NOV 2008	DEZ 2008	JAN 2009
Revisões bibliográficas	X	X	X	X	X	X
Acetilação de fibras	X	X				X
Ensaios de sorção com fibras acetiladas e puras	X	X	X			X
Acepção de mais fibras				X		
Reações na fibra com grupos amina				X		
Ensaios de sorção com fibras puras e substituidas com amina				X	X	
Estudo de um filtro a base de fibra		X	X	X	X	X

	FEV 2009	MAR 2009	ABR 2009	MAI 2009	JUN 2009	JUL 2009
Revisões bibliográficas	X	X	X	X	X	X
Caracterização do óleo	X					
Reações nas fibras		X	X			
Caracterização das fibras			X	X		

	AGO	SET	OUT	NOV	DEZ	JAN
	2009	2009	2009	2009	2009	2010
Revisões	X	X	X	X	X	X
bibliográficas						
Elaboração da					X	X
monografia						
Testes finais com	X	X	X	X	X	X
a fibra						
		1	•	1	•	I.

	FEV	MAR	ABR	MAI	JUN	JUL
	2009	2009	2009	2009	2009	2009
Revisões bibliográficas	X	X	X	X	X	X
Elaboração da Monografia	X	X	X	X	X	X

	AGO	SET	OUT	NOV	DEZ	JAN
	2009	2009	2009	2009	2009	2010
Revisões	X	X	X	X		
bibliográficas						
Elaboração da	X	X	X	X	X	X
monografia						

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

7.1 Livros e Artigos

ADEBAJO, M.O., FROST, R.L., KLOPROGGE, J.T., O. CARMODY AND S. KOKOT. *Porous Materials for Oil Spill Cleanup: A Review of Synthesis and Absorbing Properties.* Queensland University of Technology, 2003

ALVAREZ, Vera A., VAZQUEZ Analia. Effect of Water Sorption on the Flexural Properties of a Fully Biodegradable. Mar del Plata University, Argentina, 2003.

ANGRIZANI, C. A., VIEIRA, C. A. B., ZATTERA, A. J., FREIRE, E., SANTANA, R. M. C., AMICO, S. C. *Influência do comportamento da fibra de sisal e do seu tratamento químico na propriedades de compósitos com poliéster*. LAPOL/PPGEM/Escola de Engenharia/UFRGS, Porto Alegre-RS, 2006.

ANNUNCIADO, Teoli Rodrigues. Estudo da Chorisia Speciosa e outras fibras vegetais como sorventes para o setor de petróleo. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

______, SYDENSTRICKER, Thais H.D. Sydenstricker., AMICO, Sandro C. *Avaliação da capacidade de sorção de óleo cru de diferentes fibras vegetais.* Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

BANERJEE, Shashwat S., JOSHI, Milind V., JAYARAM, Radha V. *Treatment of oil spill by sorption technique using fatty acid grafted sawdust*. Institute of Chemical Technology, University of Mumbai, Matunga: 2006.

BESSADOK, A., MARAIS, S., GOUANVÉ F., COLASSE L., ZIMMERLIN I., ROUDESLI, S., MÉTAYER, M. *Effect of chemical treatments of Alfa (Stipa tenacissima) fibres on water-sorption properties.* Université de Rouen/CNRS Faculté des Sciences de Monastir, France, 2006.

BISANDA, E. T. N. The Effect of Alkali Treatment on the Adhesion Characteristics of Sisal Fibres. University of Dar es Salaam, Tanzania, 2000.

BROWNE, Jay Browne. *Method of Dehydrating organic solvents, petrols, oils, and the like.* United States Patent Office, 1945.

DESCHAMPS, Gerald., CARUEL, Herve., BORREDON, Marie-Elisabeth, BONNIN, Christophe., VIGNOLES, Christian. *Oil Removal from Water by Selective Sorption on Hydrophobic Cotton Fibers.*, 2003.

ERICSSON, Thomas., MÖLNDAL, GYLFE, Sten., KRYLBO., HEDBLOM, Mats-Olov., AVESTA. *Process for the Absorption of Organic Liquids by Use of A Hydrophobic Fibrous Material*. United States Patent, 1985.

FELIPE, José Lacerda Alves. *Economia Rio Grande do Norte: estudo geo-histórico e econômico: ensino médio.* 1ª Edição, Grafset, João Pessoa, 2002.

- FOGLER, H. S. Elementos de Engenharia das reações químicas, 3ºEd, LTC, 2002
- GOMES, Diego Ângelo de Araújo. *Aplicação de microemulsões na área de produção de petróleo*. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2008.
- HAN, James S.. Stormwater Filtration of Toxic Heavy Metal Ions Using Lignocellulosic Materials Selection Process, Fiberisation, Chemical Modification, and Mat Formation. U.S. Department of Agriculture, Forest Service. Forest Products Laboratory, Madison, Wisconsin, U.S.A, 1999.
- HUANG, Xiaofeng., LIM, Teik-Thye. *Performance and mechanism of a hydrophobic-oleophilic kapok filter for oil/water separation*. School of Civil and Environmental Engineering, Nanyang Technological University, Singapore, 2005.
- HUSSEIN. M., AMER. A. A., SAWSAN, I. I. Oil spill sorption using carbonized pith bagasse 1. Preparation and characterization of carbonized pith bagasse. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Elsevier, 2008.
- JUNIOR, Jackson Dirceu Megiatto. Fibras de Sisal: Estudos de Propriedades e Modificações Químicas visando a aplicação em compósitos de matriz fenólica. Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
- KLOCK, Umberto., MUÑIZ, Graciela Inez Bolzon., HERMANDEZ, José Anzaldo. ANDRADE, Alan Sulato. *Química da Madeira*. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.
- LI, Yan., MAI, Yiu-Wing., YE, Lin. *Sisal fibre and its composites: a review of recent developments*. Centre for Advanced Materials Technology (CAMT), Department of Mechanical & Mechatronic Engineering J07, The University of Sydney, Sydney, Australia, 2000.
- LIM, Teik-Thye., HUANG, Xiaofeng. *In situ oil/water separation using hydrophobic–oleophilic fibrous wall: A lab-scale feasibility study for groundwater cleanup.* School of Civil and Environmental Engineering, Nanyang Technological University, Singapore, 2006.
- MANIASSO, Nelson. *Ambientes micelares em química analítica*. Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba SP, 2000.
- MARTINS, Maria Alice. Fibra de Sisal: Mercerização, Acetilação e Aplicação em Compósitos de Pneu Triturado. Unicamp, Campinas, 2001.
- MOCHNAZ, Sandro., AMICO, Sandro C., SYDENSTRICKER, Thais H. D.. Caracterização e modificação superficial de fibras de sisal para utilização em compósitos poliméricos. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2002.
- NAIR, K. C. Manikandan., THOMAS, Sabu., Effect of Ageing on the Mechanical Properties of Short Sisal Fibre Reinforced Polystyrene Composites. School of Chemical Sciences, Mahatma Gandhi University, 2003.

ROBSON, David J., DWYRAN (GB), LAWTHER, John Mark, BANGOR (GB), HUGHES, Sara A., BANGOR (GB). *Absorption of hydrophobic Water-Immiscibke Liquids*. United States Patent Application Publication, 2003.

RAJAKOVIC, V., ALEKSIC, G., RADETIC, M., RAJAKOVIC, LJ. Efficiency of oil removal from real wastewater with different sorbent materials. University of Belgrade, 2006.

REIS, J.C.; *Environmental Control in Petroleum Engineering*; Gulf Publishing Company: Texas, 1996.

ROSA, Simone Maria Leal. *Estudos das Propriedades de Compósitos de Polipropileno com Casca de Arroz*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

SCHNEID, Thomas D., COLLINS, Larry. *Disaster Management and Preparedness*. Lewis Publishers: 2001.

SILVA, Flávio de Andrade. *Tenacidade de materiais compósitos não convencionais*. Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2004.

SUINAGA, Fábio Akiyoshi., SILVA, Odilon Reny Ribeiro Ferreira da., COUTINHO, Wirton Macedo. *Cultivo de Sisal na Região Semi-Árida do Nordeste Brasileiro*. Campina Grande, PB, 2006.

THOMAS, Sabu., JOSEPH, Kuruvilla., PAVITHRAN, C.. Effect of ageing on the physical and mechanical properties of sisal-fiber-reinforced polyethylene composites. School of Chemical Sciences, Mahatma Gandhi University, Priyadarshini Hills PO, Kottayam, Kerala-686560, India; Regional Research Laboratory (CSIR), Trivandrum-695019, Kerala, India, 1994

VALENCIA, Claudia Alexandra Vizcarra. Aplicação da Adsorção em Carvão Ativado e outros Materiais Carbonosos no Tratamento de Águas Contaminadas por Pesticidas de Uso Agrícola. Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, PUC-Rio, 2007.

7.2 Links da Internet

http://clovisbezerra.tripod.com/materiais-didaticos/proqui-i/tensoativos.pdf

http://www5.prossiga.br/arranjos/vortais/sisal ba panorama1.html

http://www.anp.gov.br/?id=548