

AVALIAÇÃO DA *Cortaderia selloana* (CAPIM-DOS-PAMPAS) NA FORMA DE FIBRAS E MANTAS COMO MATERIAL SORVENTE PARA O SETOR DO PETRÓLEO¹

*Evaluation of Loose Fibres and Blankets of **Cortaderia selloana** (Capim-dos-Pampas) as Sorbent Material in the Petroleum Sector*

Thiago Fernando Bonetti², Thais Helena Demetrio Sydenstricker³ e Sandro Campos Amico⁴

Resumo: É cada vez mais difundida a importância do combate a derramamentos de petróleo, principalmente em ambientes aquáticos. Estes derramamentos podem gerar perdas econômicas e impactos ambientais significativos, por isso busca-se desenvolver sistemas comerciais para o controle desses acidentes. Atualmente, uma das maneiras mais eficientes de mitigar esses desastres ecológicos é por meio do emprego de materiais sorventes, que podem ser utilizados na forma livre ou envolvidos por um invólucro, formando mantas. Os sorventes comerciais hoje empregados são principalmente os polímeros sintéticos, como o poliuretano, entretanto esses materiais apresentam alguns aspectos negativos, que potencializam o uso de materiais alternativos naturais, biodegradáveis e provenientes de fonte renovável. Neste trabalho buscou-se demonstrar o potencial de utilização da fibra de capim-dos-pampas (*Cortaderia selloana*) para este fim. Os testes para determinação das propriedades da fibra (flutuabilidade, hidrofobicidade e densidade), além dos ensaios de caracterização, resultaram em desempenho bastante positivo. Os testes de sorção de óleo bruto mostraram excelente desempenho da fibra na forma livre, com a quase totalidade do processo ocorrendo logo nos primeiros minutos, além de indicarem diminuição da quantidade de óleo sorvido com o aumento de temperatura. Relata-se também o desempenho de mantas com recheio de fibras de capim-dos-pampas, em relação a outros materiais sorventes comerciais, em um corpo hídrico simulado.

Palavras-chave: Sorção, óleo cru, fibras vegetais, capim-dos-pampas.

Abstract: The concern for protection against oil spills, especially in aquatic environments, is continuously increasing, since these spills may cause serious economical losses and severe environmental impact, driving the development of commercial systems (e.g. sorbents) to control these accidents. Nowadays, one of the most efficient ways of fighting these ecological disasters is by employing sorbent materials, particles/fibers either loose or encapsulated, e.g. in blankets. Commercial sorbents currently used are mostly synthetic polymers such as polyurethane; however, due to some drawbacks presented by these materials, there has been a growing interest for the development of alternative natural materials, biodegradable and obtained from renewable sources. This research addresses the possibility of using *capim-dos-pampas* (*Cortaderia selloana*) fibers as a sorbent material for crude oil. Good results were found in hydrophobicity, density and buoyancy evaluations. Tests also showed excellent fiber performance in sorption, which occurred in the first few minutes, and increased at lower temperatures. The performance of blankets prepared with various core materials, such as *Cortaderia selloana* fibers and different commercial sorbents, has also been reported.

Keywords: Sorption, crude oil, vegetable fibers, *Cortaderia selloana*.

¹ Recebido para publicação em 14.2.2007 e aceito em 9.3.2007.

² Estudante de Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná – UFPR; ³ D.Sc. pelo Instituto de Macromoléculas/RJ, Departamento de Engenharia Mecânica – UFPR, Caixa Postal 19.011, 81531-990 Curitiba-PR. ⁴ Ph.D. pela University of Surrey/UK, Laboratório de Materiais Poliméricos, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Caixa Postal 15.010, 91501-970 Porto Alegre-RS.

1 INTRODUÇÃO

Derramamentos de petróleo em mar, rios ou lagos são acidentes que geram grande impacto ambiental e econômico, pois afetam a flora e a fauna, representam grandes perdas de óleo e inviabilizam atividades de lazer e turismo.

Entre os diversos meios de combate a derramamento, o uso de materiais sorventes é uma das técnicas mais comumente empregadas para limpeza de óleos dispersados. Atualmente, os sorventes comerciais de melhor desempenho utilizados na mitigação de derramamento de óleos em água são os polímeros sintéticos à base de poliuretano e polipropileno (WEI et al., 2003). No entanto, esses materiais não são biodegradáveis, têm alto custo, não provêm de fonte renovável e apresentam dificuldades na disposição pós-uso (BUCAS; SALIOT, 2002). Sorventes vegetais usados no combate aos derramamentos de óleo em água, em geral, absorvem muita água e pouco óleo em relação aos sintéticos. O desafio no setor de sorventes é, portanto, aliar rápida e elevada capacidade de sorção com boa fluviabilidade em água, alta hidrofobicidade e biodegradabilidade, com um custo acessível (SCHRADER, 1991; ANNUNCIADO, 2005).

A utilização de sorventes para limpeza de óleos em terra ou na água pode ser realizada de diversas formas, sendo comum o uso de mantas ou almofadas contendo o material sorvente. Nas mantas, utiliza-se um tecido como invólucro para produzir uma estrutura rígida, que não permita a perda de material durante o processo de sorção.

Nesse contexto, os objetivos deste trabalho foram investigar a possibilidade de utilização de uma nova fibra, a fibra de capim-dos-pampas (*Cortaderia selloana*), uma fibra vegetal abundante no Brasil, de custo extremamente baixo e que cresce com muita facilidade, para a sorção de óleo cru e

de derivados (gasolina, diesel metropolitano e diesel marítimo), na forma de fibras soltas ou de mantas; e comparar seu desempenho com o de mantas com recheio de materiais sorventes comerciais (naturais ou sintéticos).

2 MATERIAL E MÉTODOS

As características de interesse do óleo utilizado, de acordo com o fornecedor, são: 24,1° API (densidade relativa - 0,9055), viscosidade a 20 °C - 127 cSt, viscosidade a 50 °C: 27,53 cSt, hidrocarbonetos saturados - 48,6% m/m, hidrocarbonetos aromáticos totais: 29,8% m/m, resinas - 19,6% m/m e asfaltenos - 2,0% m/m.

Foi realizada a caracterização da fibra de capim-dos-pampas (*Cortaderia selloana*) com relação ao teor de umidade (ABCP M1), de ceras (BLEDZKI e GASSAN, 1999), de extrativos (baseada nos métodos ABCP M3/69 e TAPPI T264 om-82), de cinzas (ABCP M11-77) e de lignina Klason (ABCP M10/71), além da solubilidade em água (ABCP M4/68).

Para determinação das propriedades da fibra realizaram-se as seguintes avaliações:

- Flutuabilidade em regime estático e em regime dinâmico (utilizando agitador magnético). Em ambos, uma porção de fibra foi mantida submersa por um tempo determinado, ao fim do qual foi determinada, em forma porcentual, a parcela de material que retornava espontaneamente à superfície (RIBEIRO et al., 2000).
- Hidrofobicidade, com a imersão da fibra na mistura água/hexano, agitação durante tempo determinado, seguido de repouso e pesagem da porção cuja afinidade era pela parte apolar (hexano) (RIBEIRO et al., 2003).
- Densidade, com a utilização de álcool etílico no picnômetro (NBR 11931) e determinação da densidade desse álcool por Rackett modificada.

- Sorção de óleo em condições variadas (ANNUNCIADO et al., 2006), em regime estático, em diferentes tempos, e dinâmico, em diferentes temperaturas, com um banho termostático. No regime estático, em um recipiente (béquer) com 80 mL de água a 20 °C, deionizada (sem íons) e neutra (com pH igual a 7), foram adicionados 20 mL de óleo e, em seguida, a fibra na sua forma livre (tendo apenas passado por um moinho). No regime dinâmico, a agitação foi promovida por agitador magnético, em recipiente contendo óleo e água, e em ambos o tempo de sorção foi de 1 hora, utilizando o valor-padrão de 0,3 g de fibra para cada ensaio.
- Sorção de derivados de petróleo (gasolina, diesel metropolitano – automotivo, e diesel marítimo) pela fibra na sua forma livre.

Para seleção do material de invólucro (revestimento) com as características adequadas para a finalidade desejada, foram realizadas avaliações de gramatura, resistência à tração, sorção de água e sorção de óleo em diversos materiais, conforme descrito em Bonetti et al. (2006). As características do material escolhido, o algodão cru, estão descritas no Quadro 1.

Quadro 1 – Características do material do invólucro utilizado – algodão cru

Table 1 – Characteristics of the used blanket cover material – Raw cotton

Propriedade	Valor Médio
Gramatura	111,4 g m ⁻²
Força máxima ⁽¹⁾	422,1 N
Deformação na força máxima	7,8%
Sorção água	1,6 g água/g invólucro
Sorção óleo	3,8 g óleo/g invólucro
Razão sorção de óleo/sorção de água	2,3
Custo	R\$ 2,84 m ²

⁽¹⁾ ASTM D5034-95 - Velocidade = 1,4 mm s⁻¹, corpose-prova de 15 × 4 cm.

É esperado que o invólucro não prejudique o processo de sorção pelo sorvente, que é obtido com uma boa permeabilidade de óleo através do tecido. A permeabilidade é função da porosidade do tecido e, entre outros fatores, tende a ser maior quanto menor a relação massa por área de tecido. Além disso, invólucros com gramatura muito elevada tornam a manta mais pesada. Com relação à resistência mecânica, não é necessário que esta seja muito elevada, porém suficiente para manter a forma e a integridade da manta ao longo de todo o processo de sorção.

Com relação à sorção de óleo, não se espera necessariamente que o invólucro seja um material perfeitamente oleofílico, grande sorvedor de óleo, já que esse papel é desempenhado primariamente pelo recheio da manta, porém uma boa sorção de óleo pelo invólucro é também uma vantagem. Com relação à sorção de água, naturalmente o que se espera de um invólucro para material sorvente no setor de óleo é que ele seja hidrofóbico e que não se sature pela sorção de água. Além disso, um invólucro saturado de água pode ocasionar afundamento da manta, o que seria um revés no processo. A razão sorção de óleo/sorção de água é uma característica interessante, considerando que as mantas podem ser utilizadas em ambientes aquosos sem perda de sua capacidade de sorção de óleo.

A produção das mantas em si foi feita pela costura, das “capas” (invólucros), com tecidos de aproximadamente 5 cm de lado, de massa conhecida, e preenchimento destas capas com uma quantidade predeterminada de material sorvente (tipicamente 0,5 g). Os materiais sorventes utilizados no recheio das mantas foram: capim-dos-pampas, paina, turfa nacional, turfa importada, celulose e fibras de polipropileno.

A avaliação da sorção das mantas foi realizada segundo o procedimento adotado por Annunciado et al. (2006), em um corpo

hídrico simulado (CHS) preenchido com 3 L de água, equipado com uma bomba peristáltica. O procedimento-padrão consistiu de, após a adição do 30 mL de óleo cru por ensaio e ativação da bomba, colocação de uma manta de massa conhecida sobre o leito e controle do tempo (1 hora). No final a manta foi retirada, o excesso de óleo foi escoado naturalmente por 2 minutos em uma peneira e, então, a manta foi pesada. A sorção de óleo foi calculada com relação à massa inicial.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com relação à caracterização estrutural da fibra de *Cortaderia selloana* (Quadro 2), os teores de umidade e de lignina Klason pouco destoaram dos valores geralmente encontrados entre as fibras vegetais. Destaca-se também o teor de ceras de cerca 8%, mais elevado do que é costumeiro para a maioria das fibras vegetais (ANNUNCIADO et al., 2005), o que com certeza contribui para diminuir a molhabilidade da fibra, que tende a aumentar a hidrofobicidade e, conseqüentemente, sua oleofilicidade.

As análises de propriedades físicas das fibras de *C. selloana* (Quadro 3) mostraram dados bastante animadores, com os resultados se aproximando do ideal para alguns dos quesitos. A fluutuabilidade, tanto no sistema estático quanto no dinâmico, variou na casa dos 98%, o que é essencial para que o material sorvente se mantenha acima da superfície da água durante sua atuação. A

hidrofobicidade, que foi de 98,3%, mostrou claramente a intensa aversão à água inerente à fibra, o que também é uma característica desejável para um material com o fim proposto: quanto maior a aversão à água, maior o volume de fibra disponível para sorver a substância de real interesse, no caso, o óleo. O valor médio obtido para a densidade do material foi de 0,89 g cm⁻³, portanto, significativamente mais baixo que o da água, o que ratifica os resultados de fluutuabilidade.

Nos resultados dos testes de sorção de óleo em água em regime estático (Figura 1), por um período de tempo entre 2 e 60 minutos, pôde-se constatar que praticamente não houve variação (as flutuações se devem à incerteza do método) nos valores de sorção ao longo do tempo, mostrando que logo no início da operação (em até 2 minutos) a fibra já atinge o valor máximo de sorção, cerca de

Quadro 3 – Propriedades das fibras de capim-dos-pampas (*Cortaderia selloana*)

Table 3 – Properties of the *Cortaderia selloana* fibers

Flutuabilidade - estático	98,2%
Flutuabilidade - dinâmico	98,9%
Hidrofobicidade	98,3%
Densidade	0,89 g cm ⁻³

Quadro 2 – Resultados de caracterização da fibra
Table 2 – Fiber characterization results

Teor de umidade	8,74%
Teor de extrativos	9,31%
Teor de lignina	15,12%
Teor de cinzas	2,20%
Teor de ceras	8,02%
Teor de solúveis em água fria	5,84%

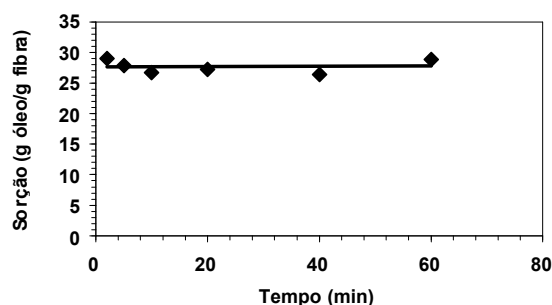


Figura 1 – Sorção de óleo em função do tempo.
Figure 1 – Variation of oil sorption with time.

28 g de óleo g⁻¹ de fibra, sendo portanto um material de muito rápida atuação. Destaca-se que esse valor é superior a sorventes comerciais atualmente disponíveis no mercado (ANNUNCIADO et al., 2005). Foram obtidos resultados semelhantes, tanto utilizando uma amostra de fibra para cada intervalo de tempo quanto com uma mesma amostra ao longo de todo o período (fazia-se o teste para 2 minutos, pesava-se e reutilizava-se a mesma amostra para o teste de 5 minutos, e assim sucessivamente).

Os resultados de sorção da fibra em regime estático e em regime dinâmico podem ser comparados no Quadro 4. Obteve-se, como esperado, uma média de sorção um pouco inferior para o regime dinâmico, 24,5 g de óleo g⁻¹ de fibra. Nessa condição de sorção, que simula mais adequadamente uma situação real de derramamento, a turbulência durante o processo dificulta o contato óleo-fibra e potencializa o contato água-fibra, inibindo a sorção.

A fim de verificar a influência da temperatura no desempenho da sorção, foram realizados ensaios de 1 hora, em regime estático de 15 a 30 °C. Como é mostrado na Figura 2, o aumento da temperatura ocasiona diminuição da sorção, fato que está relacionado com a dependência da viscosidade do óleo com a temperatura, pois quanto menor a temperatura, maior é a viscosidade e mais facilitada se torna a sorção, pois neste caso o óleo não tende a penetrar em poros, como

Quadro 4 – Sorção média de óleo bruto e derivados do petróleo

Table 4 – Average sorption of crude oil and oil derivatives

	Sorção (g g ⁻¹ fibra)
Óleo no regime estático	28,9
Óleo no regime dinâmico	24,5
Gasolina A	11,3
Diesel Marítimo	17,3
Diesel Metropolitano	18,2

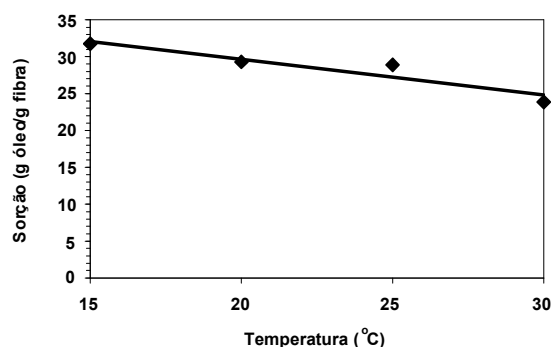


Figura 2 – Dependência da sorção de óleo com a temperatura.

Figure 2 – Variation of oil sorption with temperature.

na sorção em serragem, e sim mantém-se como um filme entre as fibras do capim-dos-pampas.

Verificou-se também a possibilidade de utilização da fibra de capim-dos-pampas como sorvente para derivados de petróleo. Os resultados foram mais favoráveis para as duas variedades de diesel que para a gasolina, como pode ser visto no Quadro 4. A sorção mais baixa de gasolina justifica-se tanto pela sua menor viscosidade, quanto pela sua elevada volatilidade, que em pouco tempo diminui o volume de material disponível para a sorção.

Na etapa posterior, foram realizados testes de sorção com as mantas de algodão cru com diferentes sorventes como núcleo (recheio), a saber: o capim-dos-pampas, a paina (*Chorisia speciosa*) e quatro materiais sorventes comerciais, sendo duas turfas (uma nacional e outra importada), um à base de polipropileno e outro à base de celulose, também estudados na literatura (ANNUNCIADO et al., 2005).

No Quadro 5 está a comparação entre os valores de sorção obtidos para esses diferentes materiais no corpo hídrico, simulada (Figura 3) por 1 hora e com 0,5 g de fibra no recheio.

Quadro 5 – Sorção média das mantas com diferentes recheios (1 hora de sorção)

Table 5 – Average sorption of the blankets with different core materials (1 hour sorption)

Material Sorvente do Recheio	Sorção (g g^{-1})
Paina	60,0
Celulose	17,8
Turfa nacional	16,9
Polipropileno	8,7
Turfa importada	7,8
Capim-dos-pampas	1,6

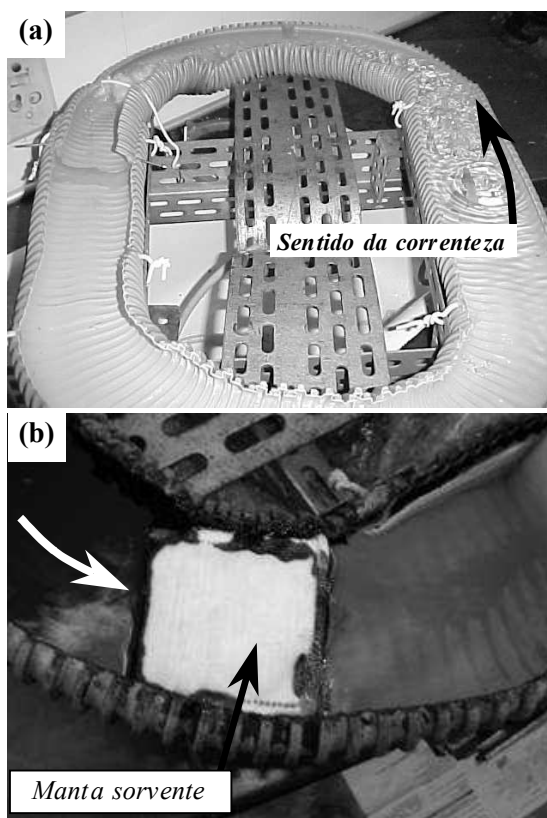


Figura 3 – Corpo hídrico simulado antes da colocação do óleo (a) e após alguns minutos de atuação da manta sorvente (b).

Figure 3 – Simulated aqueous environment before oil placement (a) and after a few minutes of sorption with the blanket (b).

Nos testes no corpo hídrico, a paina se destacou, seguida da celulose e da turfa

nacional, tendo o capim-dos-pampas obtido desempenho muito inferior. Pôde-se visualizar, ao fim dos ensaios, que as mantas com capim-dos-pampas não se encontravam totalmente envolvidas pelo óleo, ou seja, uma parcela da superfície de sorção não chegou a ter contato com o óleo. Esse fato pode estar relacionado com a baixa densidade da fibra, que, por ser muito leve, ocasiona apenas um tênue contato fibra/óleo pelo maior volume da manta. Outro aspecto que pode ter influenciado negativamente é o curto período de sorção, que pode não ter sido suficiente para que toda a estrutura da manta/núcleo participasse da sorção.

Para minimizar os problemas observados, foram alteradas as condições experimentais. Assim, para o mesmo tempo de sorção (1 hora), porém com uma massa maior de fibra no interior da manta (1,0 g), obteve-se a sorção média de 4 g óleo g^{-1} fibra. Para um tempo de sorção de 3 horas com mantas contendo 2,5-3,0 g (quantidade máxima de fibra para as dimensões da manta utilizada), obteve-se uma sorção média de $5,4 \text{ g g}^{-1}$, assim, vê-se a clara tendência de elevação na taxa de sorção com o aumento da massa de fibras. Como na forma livre o capim-dos-pampas apresenta sorção de aproximadamente 28 g óleo g^{-1} sorvente, nota-se que muito ainda pode ser ganho em sorção, porém o aumento muito maior de massa exigiria mudança de escala de experimento, que não estava disponível e, portanto, não foi ainda realizado.

4 CONCLUSÕES

A superioridade da fibra de *Cortaderia selloana* diante dos produtos comerciais mostra tratar-se de um material com um elevado potencial de utilização no combate a derramamentos de petróleo, em especial em ambientes aquáticos. Suas propriedades físicas e características estruturais, que por si só seriam argumentos bastante convincentes para tal afirmação, são reforçadas pelo ótimo desempenho nos testes de sorção,

pelo custo ínfimo e pela farta disponibilidade. O fato de tratar-se de um produto vegetal, portanto, biodegradável e renovável é outra vantagem em comparação aos materiais sintéticos, cujo descarte em grandes quantidades constitui outro passivo ambiental.

O desempenho em sorção dessas fibras é melhorado em condições de elevada viscosidade do fluido a ser sorvido, seja pela diminuição da temperatura ou pelo emprego com óleos muito viscosos, como grande parte do óleo encontrado no território brasileiro.

Para confecção das mantas, foi escolhido o algodão cru como material do invólucro, especialmente devido ao baixo custo e à facilidade de obtenção. Dos materiais sorventes utilizados como recheio nas mantas, a paina, a celulose e a turfa nacional obtiveram excelente desempenho. Nas condições iniciais de ensaio, as mantas de capim-dos-pampas tiveram desempenho pobre, principalmente devido à combinação de baixa densidade das fibras, curto intervalo de tempo dos ensaios, pequena massa total de fibras e grande volume que essas fibras ocupam. Esses fatores contribuíram para que grande parte da fibra não estivesse efetivamente em contato com o óleo durante o ensaio, retardando a sorção.

Entretanto, notou-se clara tendência de elevação na sorção de óleo das mantas de capim-dos-pampas com o aumento da massa de fibras e do tempo de sorção. É esperado que com uma mudança mais drástica da escala de teste (aumentando consideravelmente a massa de fibra), a sorção observada para o capim-dos-pampas se aproxime de seu potencial máximo, observado para a fibra em forma livre, avaliado em 28 g óleo g⁻¹ sorvente.

5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao PRH-24/ANP/MCT, pela bolsa de iniciação científica, à Petrobrás, pela doação do óleo, e à Maria Campos pela revisão.

REFERÊNCIAS

- ANNUNCIADO, T. R. **Estudo da *Chorisia speciosa* e outras fibras vegetais como sorventes para o setor de petróleo**. 2005. 105 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.
- 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, n. 11, p. 1340-1346, 2005.
- ANNUNCIADO, T. R. et al. Derramamentos de petróleo controlados por fibra de árvore brasileira. **Revista Ciência Hoje**, v. 39, p.72-75, 2006.
- BLDZKI, A. K.; GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose based fibers. **Progress in Polymer Science**, v. 24, n. 2, p. 221-274, 1999.
- BONETTI, T. F.; SYDENSTRICKER, T. H. D.; AMICO, S. C. Estudo do desempenho de tecidos e mantas para utilização como sorventes para petróleo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS – CBECIMAT, 17., Fóz do Iguaçu. **Proceedings...** Fóz do Iguaçu, 2006. CD-ROM.
- BUCAS, G.; SALIOT, A. Sea transport of animal and vegetable oils and its environmental consequences. **Marine Pollution Bulletin**, v. 44, n. 12, p. 1388-1396, 2002.
- RIBEIRO, T. H.; RUBIO, J.; SMITH, R. W. A dried hydrophobic aquaphyte as an oil filter for oil/water emulsions. **Spill Science & Technology Bulletin**, v. 8, n. 5-6, p. 483-489, 2003.
- RIBEIRO, T. H.; RUBIO, J.; SMITH, R. W. Sorption of oils by the nonliving biomass of a *Salvinia* sp. **Environmental Science & Technology**, v. 34, n. 24, p. 5201-5205, 2000.
- SCHRADER, E. L. Remediation of floating, open water oil spills – comparative efficacy of commercially available polypropylene sorbent booms. **Environmental Geology and Water Sciences**, v. 17, n. 2, p. 157-166, 1991.
- WEI, Q. F. et al. Evaluation of nonwoven polypropylene oil sorbents in marine oil-spill recovery. **Marine Pollution Bulletin**, v. 46, n. 6, p. 780-783, 2003.
- _____. **Biomassa & Energia**, v. 2, n. 4, p. 311-317, 2005