



CARACTERIZAÇÃO E UTILIZAÇÃO DE FIBRAS DE COCO COMO BIOSSORVENTE NA RECUPERAÇÃO DE CORPOS HÍDRICOS CONTAMINADOS POR DERRAMAMENTO DE DERIVADOS DO PETRÓLEO

Tatiana Martinez Moreira

Emília Satoshi Miyamaru Seo

Universidade de São Paulo – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais – Av. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária – CEP: 05508-000 – São Paulo – SP – E-mail: tmartinez.moreira@gmail.com – esmiyseo@ipen.br.

RESUMO

Com base no desenvolvimento sustentável, este trabalho, visou buscar materiais tecnológicos com enfoque na reciclagem, onde se destacam as fibras vegetais, como as do coco, que possuem baixo custo e impacto ao meio ambiente, com boa eficiência quando utilizadas para o processo de bio-sorção. Este método vem sendo utilizado como um recurso para redução de problemas ambientais causados por contaminação em corpos hídricos, como córregos e rios urbanos, por derramamento de substâncias tóxicas, minimizando assim os impactos dos ecossistemas aquáticos, bem como a contaminação do solo. As fibras do mesocarpo do Coco são lignocelulósicas obtidas a partir de frutos dos coqueiros (*Cocos nucifera L.*), os quais crescem abundantemente em países de clima tropical, como o Brasil. A preparação destas fibras foi feita por meio de tratamentos físicos e químicos, tais como: lavagem, secagem, secção, mercerização (tratamento químico com agente alcalino que ataca a superfície da fibra, melhorando suas características de sorção) e caracterização. Esses procedimentos geraram um material que pôde ser empregado como um bio-sorvente. Como contaminantes, foram utilizados derivados do petróleo, tais como a gasolina e o óleo diesel. Na caracterização foram utilizadas técnicas de: Picnometria, Termogravimetria, Análise Elementar, Microscopia Eletrônica, Fluorescência de Raios X, Teor de Umidade e Cinzas, Retenção de água, Hidrofobicidade e Flutuabilidade. Para os ensaios práticos foram mensuradas a sorção de contaminantes tanto em sistema seco, onde os contaminantes estão em contato direto com os bio-sorventes, quanto aquoso, simulando um derramamento de óleo diesel e gasolina em um corpo hídrico. Os resultados demonstraram que o bio-sorvente testado possui boa capacidade sorviva nos dois sistemas testados. Portanto, dada a sua origem renovável e de baixo custo, este material se mostrou eficiente para a finalidade proposta.

PALAVRAS-CHAVE: Bio-sorventes, fibras vegetais, recursos hídricos.



1. INTRODUÇÃO

A biossorção vem sendo utilizada como uma alternativa para a solução de problemas ambientais na remoção de contaminantes presentes em corpos hídricos, consequentemente minimizando os impactos dos ecossistemas aquáticos, bem com a contaminação do solo.

As principais características desejadas para biossorventes são alta seletividade do soluto na superfície, boa capacidade de retenção e tempo de vida dos mesmos. No processo biossortivo adotado nas últimas décadas vem sendo utilizada as fibras vegetais por serem: econômicas, abundantes na natureza, biodegradáveis, possuírem baixa densidade, não serem prejudiciais à saúde humana e haver possibilidade de incremento na economia agrícola (ACHEER, 2002).

As fibras do mesocarpo do coco são lignocelulósicas obtidas a partir de frutos dos coqueiros (*Cocos nucifera L.*), os quais crescem abundantemente em países tropicais. Devido a sua rigidez e durabilidade, é usada em confecções de diversos materiais como pisos, fios, cordas, entre outros. Elas também têm encontrado uso como reforço em materiais compósitos, desde que sua superfície seja quimicamente modificada, pois possui baixo teor de celulose e alto teor de lignina e hemicelulose (ANNUNCIADO, 2005).

Segundo dados do IBGE (2009) divulgados pela Embrapa (2011), o Brasil possui cerca de 280 mil hectares cultivados com coqueiro, distribuídos em quase todo território nacional com produção equivalente a 2 bilhões de frutos por ano. O crescimento do consumo de água de coco nos últimos anos, segundo Fontes (2014), contribuiu para a maior geração de resíduos de biomassa (casca).

Neste sentido, a busca por novos materiais a base de carbono, biológicos, de baixo impacto ambiental e baixo custo vem sendo realizada por vários pesquisadores (POLLARD et al., 1992; HORSFALL et al., 2006; ARAVINDHAN et al., 2009). E a utilização de resíduos das cascas do coco tem se destacado para o estudo da sorção de metais como chumbo e resíduos de óleos, devido a seu baixo valor econômico e a característica de ser um produto renovável (SOUZA et al., 2010).



2. OBJETIVO

Esta pesquisa tem como objetivo a avaliação e caracterização de biossorbentes das fibras de coco para remoção de derivados do petróleo, tais como óleo diesel e a gasolina, em contaminação de corpos hídricos como rios e córregos urbanos.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

As fibras de coco foram adquiridas em pacotes de 200g, da marca Vitaplan, produtor Nutriplast Indústria e Comércio Ltda, sendo estocado uma quantidade de 2kg para todos os ensaios. Foi realizado o tratamento superficial pelo processo de mercerização com solução de Hidróxido de Sódio que variou entre 3% e 4% em massa, sob agitação mecânica com o equipamento IKA RW 20 digital, de 2 a 3 horas; foram neutralizadas em solução de ácido Acético de 2% a 3% em volume, sob agitação por 1 hora e secas em estufa a 70°C por aproximadamente 72 horas. Quando secas, as fibras de coco foram seccionadas entre 5cm e 8cm, assim, estavam prontas para caracterização e utilização, sendo armazenadas em recipientes apropriados para conservação dos materiais.

Durante o processo de mercerização, o material expande-se e as cadeias de polissacarídeos são rearranjadas, a quantidade de material menos ordenado aumenta nas fibras, enquanto a parte cristalina diminui. Estas mudanças resultam em alta sorção devido a mercerização aumentar a área de superfície específica das fibras, fazendo com que os grupos hidroxila das macromoléculas de celulose tornem-se mais facilmente acessíveis (GURGEL, 2007).

Os biossorbentes foram caracterizados por: picnometria a gás hélio, termogravimetria, análise elementar, microscopia eletrônica de varredura, teor de umidade, retenção de água pela biomassa seca, hidrofobicidade, flutuabilidade, teor de cinzas e fluorescência de raios X por energia dispersiva.



Nos ensaios de sorção, foram utilizados como contaminantes o óleo diesel e a gasolina, sendo abordadas condições em sistema seco, onde os contaminantes estão em contato direto com os biossorbentes, em ausência de água e também sistema aquoso, simulando derramamento em um corpo hídrico, onde o óleo, mesmo em contato com a água, está separado da mesma por uma interface nítida, sendo neste caso, com sistema estático e dinâmico. Foram estabelecidos períodos distintos para verificação da eficiência do tratamento.

Os ensaios foram realizados na Universidade de São Paulo, pelo Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, nos Centros de Pesquisa de Ciência dos Materiais, Combustível Nuclear e Química e Meio Ambiente, seguindo metodologia adaptada de ANNUNCIADO (2005), OLIVEIRA (2010) e RIBEIRO (2000).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os biossorbentes foram caracterizados quanto as suas propriedades físicas, químicas e físico-químicas, os resultados são apresentados nas tabelas e figuras a seguir.

Os ensaios para determinação do teor de umidade realizados, demonstram que as fibras absorvem pouca porcentagem de umidade do ambiente, principalmente pelo fato de estarem corretamente estocadas em recipientes fechados, fator importante para o armazenamento desses materiais, podendo ter durabilidade elevada na sua conservação, se mantidos em embalagens e locais apropriados (TABELA 1).

Os biossorbentes apresentam boa hidrofobicidade, cerca de 37%, ou seja, suas fibras tendem a absorver pouca água. Já a flutuabilidade diz respeito ao comportamento do biossorbente em condições estáticas e dinâmicas, ou seja, a verificação do comportamento do material parado e sob agitação, simulando o movimento de ondas em um meio líquido (RIBEIRO, 2000), onde o biossorbente apresentou quase 100% de flutuabilidade tanto em sistema dinâmico quanto em

estático, Anunciado (2005), demonstrou resultados semelhantes em sua pesquisa com as fibras de coco. (TABELA 1).

Em relação a densidade dos bioissorventes, o resultado demonstra que está dentro dos parâmetros para fibras vegetais, que gira em torno de 1,2 a 1,6g/cm³. Já o teor de cinzas está relacionado com a quantidade de matéria inorgânica presente nos bioissorventes, as fibras de coco apresentam baixa quantidade de cinzas (TABELA 1), Ribeiro (2000), relaciona o teor de cinzas inversamente proporcional a hidrofobicidade dos bioissorventes, segundo o autor quanto menor a quantidade de cinzas, maior sua hidrofobicidade (TABELA 1).

TABELA 1: Resultados da caracterização dos bioissorventes.

Teor de Umidade(%)	Hidrofobicidade (%)	Flutuabilidade (%)		Densidade (g/cm ³)	Teor de Cinzas (%)
		Estático	Dinâmico		
2,2	36,6	99,4	99,0	1,47(± 0,004)	1,62

Os testes de retenção de água pela biomassa seca, dizem respeito à capacidade do bioissorvente reter água após ser misturado sob ação mecânica, seguida de escoamento, ou seja, a retenção de água por meios forçados. A TABELA 2 demonstra os resultados de capacidade de retenção de água dos bioissorventes, as fibras de coco obtiveram aumento de cerca de 3 vezes a sua massa inicial, no período de até 60 minutos.

Os resultados obtidos por este método e pelo da flutuabilidade são diferentes pois as questões envolvidas, são distintas. No caso da flutuabilidade os bioissorventes foram dispostos sobre a superfície da água e o escoamento ocorreu por gravidade. Neste método o bioissorvente foi misturado mecanicamente com a água, sendo forçado o escoamento para drenagem do excesso do líquido.



TABELA 2: Retenção de água dos bioissorventes (g/g) por tempo determinado.

Retenção de água (g/g)	5 min	15 min	30 min	45 min	60 min
	2,77 ($\pm 0,12$)	2,85 ($\pm 0,12$)	3,09 ($\pm 0,11$)	3,28 ($\pm 0,09$)	2,95 ($\pm 0,02$)

Os resultados da análise elementar do conteúdo de hidrogênio, nitrogênio, oxigênio, carbono e enxofre para as amostras dos bioissorventes (TABELA 3), demonstram as concentrações de H (0,74%), N (1,32%), O (54,5%), C (45,6%) e S (0,42%). Estes valores podem se alterar em função de algumas características, como a variedade de frutos, grau de maturação, tipo de solo e local de cultivo.

TABELA 3: Análise elementar dos bioissorventes (% em massa).

Análise elementar (%)	H (%)	N (%)	O (%)	C (%)	S (%)
	0,74 \pm 0,02	1,32 \pm 0,03	54,5 \pm 0,30	45,6 \pm 0,30	0,42 \pm 0,02

A análise quantitativa das cinzas dos bioissorventes, foi determinada por Fluorescência de raios X, os resultados são apresentados na TABELA 4. Os elementos encontrados em maior quantidade são o Cálcio (55,919%) e o Silício (23,428%), típicos de substâncias providas do solo. Outros elementos como Magnésio (7,558%), Potássio (5,216%) e Enxofre (3,682%), também estão presentes, porém em concentrações menores.

TABELA 4: Análise quantitativa dos elementos presentes nas cinzas dos bioissorventes.

Elementos	Coco (%)
Ba	0,3510
Br	0,1380
Ca	55,919
Cu	0,1780
Fe	1,4420
K	5,2160
Mg	7,5580
Mn	0,1610
P	0,9770
S	3,6820
Si	23,428
Sr	0,6590
Zn	0,2800

A curva de termogravimetria realizada nos biossorventes, são apresentadas na FIGURA 1, e demonstram temperatura de termo oxidação em torno de 300°C.

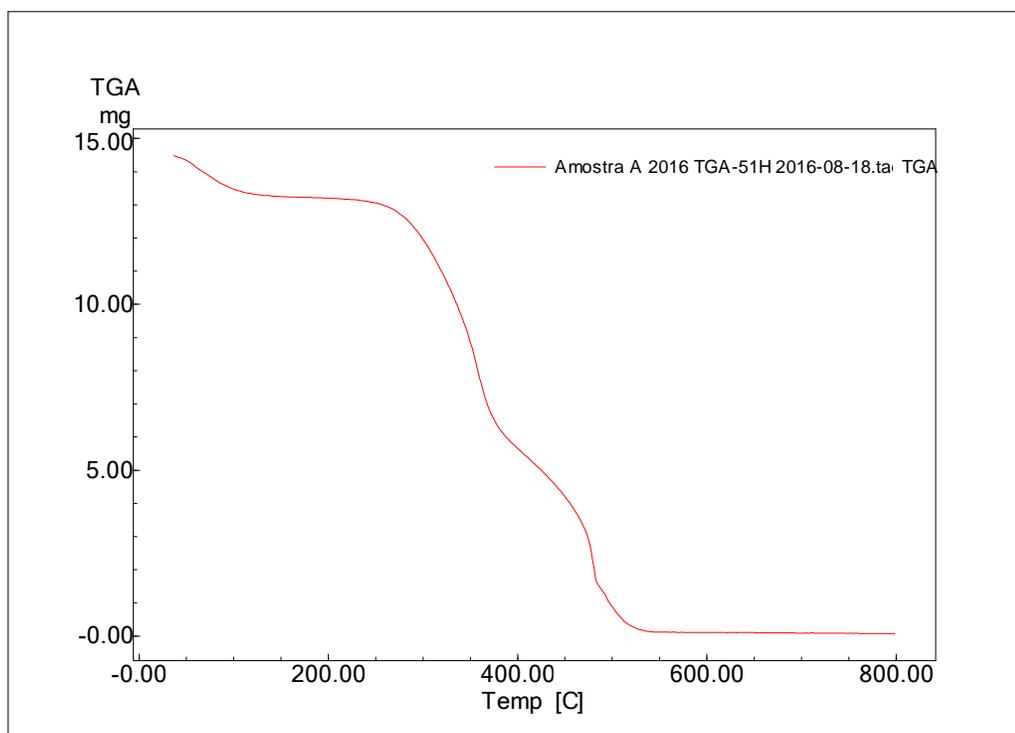


FIGURA 1: curva de termogravimetria.

As imagens da Microscopia Eletrônica de Varredura (FIGURA 2) demonstram a morfologia do biossorvente antes e depois do tratamento por mercerização. Nas imagens de A a D, observam-se ranhuras na superfície das fibras, resultantes do tratamento superficial por mercerização, onde o ataque alcalino removeu a primeira camada da fibra, causando rugosidade na superfície. Comparando as imagens E e F que demonstram a superfície natural da fibra, isso pode ser claramente visualizado. O aumento da rugosidade facilita o processo de sorção, por aumentar a quantidade de poros no material.

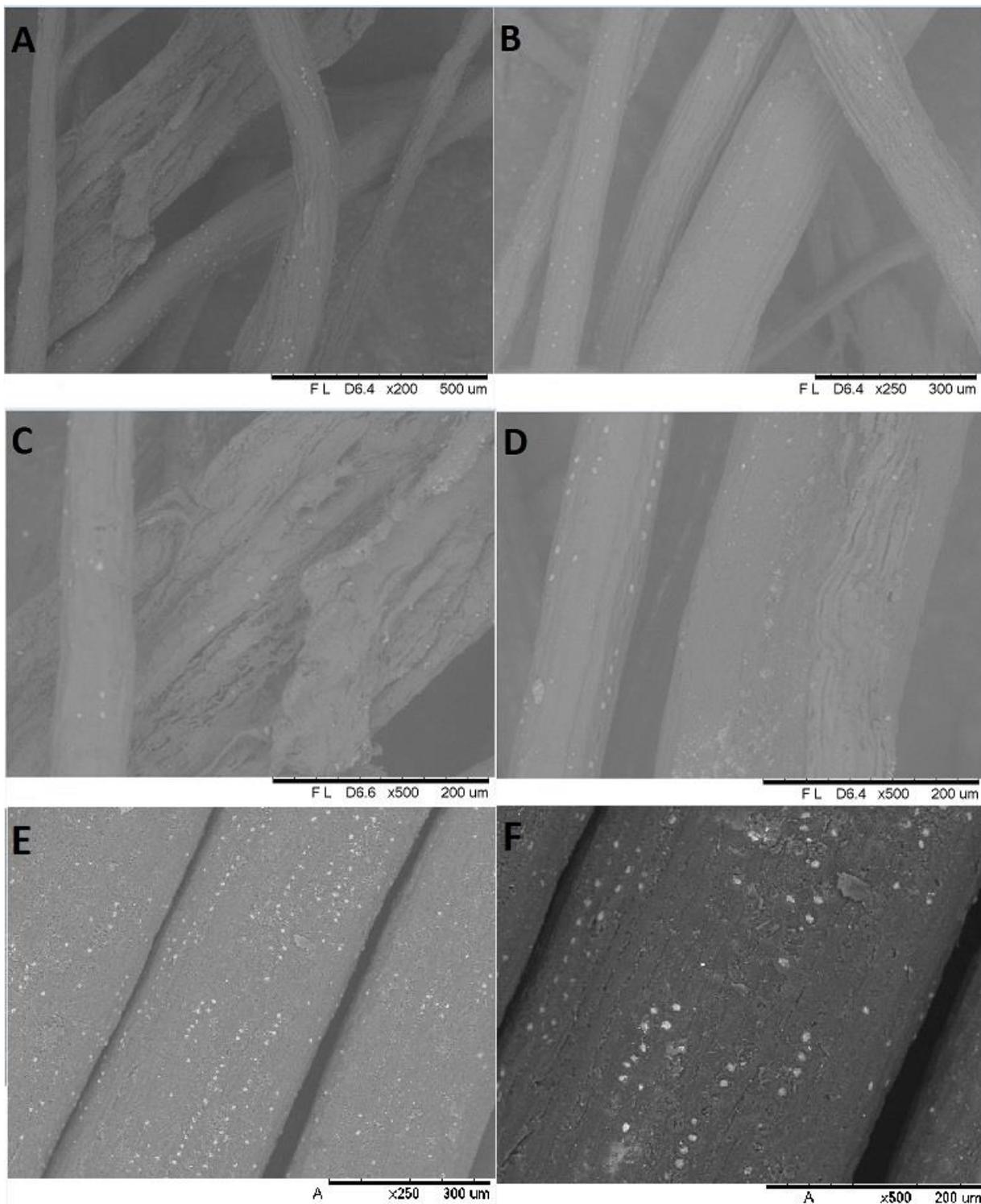


FIGURA 2: Microscopia da superfície do biossorvente, sendo de A até D, após o tratamento por mercerização, com aumento de 200 até 500 vezes; E e F a superfície natural da fibra com aumento de 300 a 500 vezes.



Os teores de celulose, hemicelulose e lignina foram coletados na literatura, para os estudos das fibras de coco foram encontradas concentrações que variaram em aproximadamente 47% em celulose, de 15 a 27,4% em hemicelulose e 31% em lignina (OLIVEIRA, 2010; KELLEY et al., 2004; HILL et al., 1998), conforme TABELA 5.

TABELA 5: Teores de celulose, hemicelulose e ligninas dos bioressorventes (%).

Bioressorventes	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)
	47,6 ^A ; 46,0 ^B ; 47,0 ^C	27,4 ^A ; 21,0 ^B ; 15,0 ^C	31,5 ^A ; 31,0 ^{B,C}

^A OLIVEIRA, 2010; ^B KELLEY et al., 2004; ^C HILL et al., 1998;

As TABELAS 6 e 7 e FIGURA 3 apresentam os resultados da sorção em sistema seco, empregado nos bioressorventes na presença dos óleos contaminantes e ausência de água. O sistema desempenhou melhor eficiência em óleo diesel do que em gasolina, havendo maior sorção após decorrido 60 minutos, com 1,12g de óleo diesel sorvido por grama de bioressorvente, ou seja, aumento de mais de 100% da sua massa inicial e para a gasolina 0,54g/g ou 54%.

Resultados semelhantes em relação as fibras de coco e o óleo diesel foram apresentados por Oliveira (2010), segundo este autor, a penetração do óleo no interior do bioressorvente é inversamente proporcional à sua viscosidade, assim, o óleo diesel apresentou maior sorção devido a aderência na superfície do material e dentro dos poros durante a drenagem. Já a gasolina, com baixa viscosidade é liberada pelo bioressorvente com mais facilidade, diminuindo assim sua eficiência. Neste sentido, é esperado uma menor sorção da gasolina em comparação ao óleo diesel devido a sua viscosidade distinta.

A eficiência da sorção do bioressorvente, também pode-se associar com sua forma física, no caso desta pesquisa, utilizada em fibras. Segundo estudos de ANNUNCIADO (2005), os bioressorventes desempenham maior sorção quanto menor a sua granulometria, devido ao aumento da área superficial do material. Neste caso o bioressorvente utilizado em pó ao invés de fibras, pode acarretar a potencialização de sua capacidade sortiva.



Em contrapartida, nos estudos de OLIVEIRA (2010), quando analisada a interação do biossorvente, tempo de exposição ao óleo contaminante e granulometria, observou-se comportamento distinto para cada material em relação à sorção média de óleo, não estabelecendo um padrão único. Isso leva a crer que as fibras vegetais, tanto nesta pesquisa, quanto em outras similares, têm suas particularidades distintas, desempenhando cada qual a sorção conforme suas características.

TABELA 6: Sorção em óleo diesel via sistema seco (g/g).

Tempo	5 min	15 min	30 min	45 min	60 min
Biossorventes (g/g)	0,80 ($\pm 0,04$)	0,83 ($\pm 0,05$)	0,89 ($\pm 0,19$)	0,94 ($\pm 0,16$)	1,12 ($\pm 0,02$)

TABELA 7: Sorção em gasolina via sistema seco (g/g).

Tempo	5 min	15 min	30 min	45 min	60 min
Biossorventes (g/g)	0,38 ($\pm 0,01$)	0,40 ($\pm 0,02$)	0,41 ($\pm 0,03$)	0,42 ($\pm 0,08$)	0,54 ($\pm 0,06$)

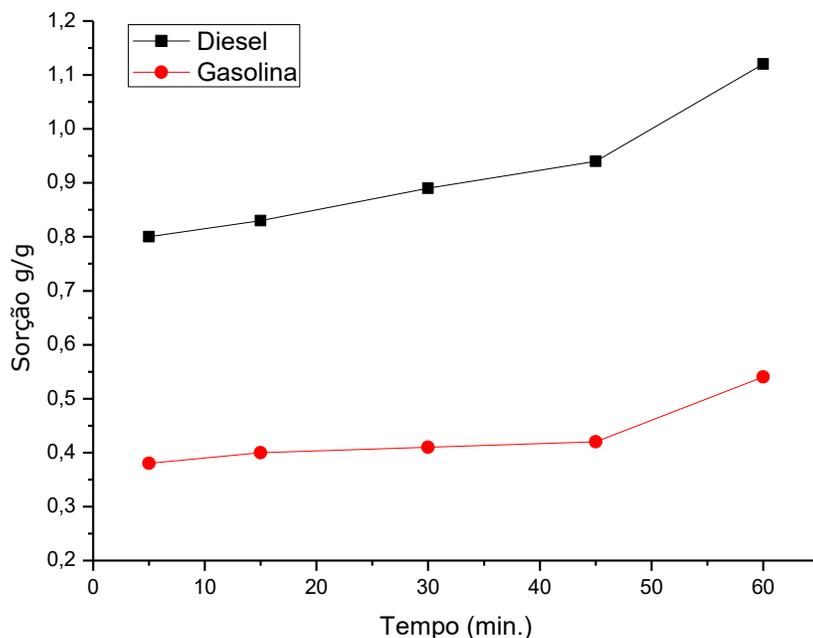


FIGURA 3: Sorção em óleo diesel e gasolina via sistema seco (g/g).

As TABELAS 8 e FIGURA 4 apresentam os resultados da sorção em sistema aquoso, empregado nos biossorventes na presença dos óleos contaminantes e água, simulando um derramamento de óleo diesel e gasolina em um corpo hídrico. Novamente o sistema desempenhou melhor eficiência em óleo diesel do que em gasolina, havendo sorção de 1,14g/g ou 114% em 5 minutos de contato no sistema dinâmico e 0,93g/g ou 93% em 30 minutos no estático. Neste caso o melhor desempenho alcançado foi 5 minutos para dinâmico, e 30 para estático.

Houve perda de eficiência após decorrido 5 minutos em sistema dinâmico, isso pode ocorrer devido ao movimento de ondas que potencializa o sistema, encharcando mais rapidamente o material. Assim, após decorrido a sua capacidade máxima sorativa, inicia a liberação novamente o contaminante na água, perdendo sua eficácia. Neste sentido, é de suma importância saber as condições ideais de operação deste material, como demonstrado nos resultados.

Nos ensaios com a gasolina, o biossorvente não apresentou boa eficiência, como dito anteriormente, devido suas características de viscosidade, não foi possível obter boa sorção do contaminante em sistema aquoso.

TABELA 8: Sorção em óleo diesel via sistema aquoso (dinâmico e estático) (g/g).

<i>Tempo</i>	<i>5 min</i>	<i>15 min</i>	<i>30 min</i>
Biossorventes (g/g) Sistema dinâmico	1,14 ($\pm 0,11$)	1,04 ($\pm 0,10$)	0,52 ($\pm 0,12$)
Biossorventes (g/g) Sistema estático	0,80 ($\pm 0,14$)	0,83 ($\pm 0,07$)	0,93 ($\pm 0,01$)

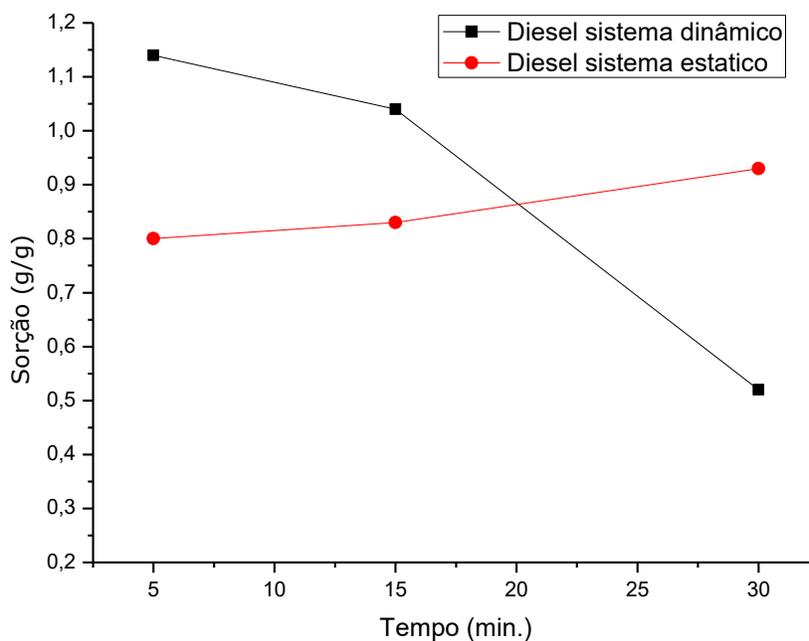


FIGURA 4: Sorção em óleo diesel (g/g) via sistema aquoso (dinâmico e estático).

5. CONCLUSÃO

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que foram produzidos biossorventes a partir das fibras de coco tratadas quimicamente e processadas mecanicamente. Estes materiais foram caracterizados e testados para sorção de contaminantes derivados do petróleo, como o óleo diesel e a gasolina, tanto em sistema seco, quanto aquoso, simulando um derramamento em córregos e rios urbanos. Dada a sua origem renovável e de baixo custo se mostrou eficiente para a finalidade proposta. Para as próximas etapas, espera-se testar a eficiência do material em granulometrias distintas.



6. REFERÊNCIAS

1. ACHEER, A. P. **Desenvolvimento de um sistema para simulação e otimização do processo de adsorção para avaliação da separação de misturas líquidas.** 2002. Tese de doutorado apresentado à UNICAMP, Campinas, 2002.
2. ANNUNCIADO, T.R. **Estudo da *chorisia speciosa* e outras fibras vegetais como sorventes para o setor de petróleo.** 2005. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia. Área de Concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Paraná. 2005.
3. BENELLI, P.; **Agregação de valor ao bagaço de laranja (*citrus sinensis* L. Osbeck) mediante obtenção de extratos bioativos através de diferentes técnicas de extração.** Dissertação (Mestrado em Engenharia de alimentos), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.
4. FONTES, H. G. **Utilização de resíduos culturais como bioadsorventes no tratamento de efluentes – estudo de casos.** 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária e Ambiental). Universidade Estadual da Paraíba. 2014.
5. GURGEL, L. V. A. **Mercerização e modificação química da celulose e bagaço da cana-de-açúcar com anidrido succínico e trietilenotetramina: Preparação de novos materiais quelantes para adsorção de Pb(II), Cd(II), Cr (VI) e Cu (II).** 2007. Dissertação em Engenharia Sanitária e Ambiental. Universidade Federal de Ouro Preto. 2007.
6. HORSFALL, M.J.; ABIA, A.A.; SPIFF, A.I.; Kinetic studies on the adsorption of Cd⁺², Cu⁺² and Zn⁺² ions from aqueous solutions by cassava (*Manihot sculenta cranz*) tuber bark waste. **Bioresour.Technol.** v.97, 2006, p. 283 e 291.
7. HILL, C.A.S.; KHALIL, H.P.S.A.; HALE, M.D. A study of the potential of acetylation to improve the properties of plant fibres. **Industrial Crops and Products** v.8, p.53-63, 1998.
8. KELLEY, S.S., ROWELL, R.M., DAVIS, M., JURICH, C.K.; IBACH, R. Rapid analysis of the chemical composition of agricultural fibers using near infrared spectroscopy and pyrolysis molecular beam mass spectrometry. **Biomass & Bioenergy**, v.27, n.1, p.77-88. 2004.
9. KIM, Y. M.; LEE, H. W.; KIM, S.; WATANABE, C.; PARK, Y.K; Non-Isothermal Pyrolysis of Citrus Unshiu Peel. **Bioenergy Research**, n. 8, p. 431–439, 2015.



10. OLIVEIRA, A. F.; **Avaliação de desempenho de fibras lignocelulósicas na sorção de óleo diesel e biodiesel. 2010.** Tese (Doutorado em Agronomia). Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”. UNESP campus Botucatu, SP. 2010.
11. POLLARD, S.J.T.; FOWLER, G.D.; SOLLARS, C.J.; PERRY, R. Low cost adsorbents for waste and waste water treatment: a review. **Sci.Tot. Environ.** 116, 1992, p. 31 e 52.
12. RIBEIRO, T. M. H.; **Sorção de petróleo na biomassa seca do macrófito aquático. 2000.** Tese (Doutorado em Engenharia). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2000.
13. SÁNCHEZ, R. O., HERNÁNDEZ, P. B., MORALES, G. R., NÚÑEZ, F. U., VILLAFUERTE, J. O., LUGO, V. L., RAMÍREZ, N. F., DÍAZ, C. E. B., VÁSQUEZ, P. C.; Characterization of lignocellulosic fruit waste as an alternative feedstock for bioethanol production. **BioResource**, v. 9, p. 1873-1885, 2014.
14. SOUZA, J. V. T. M.; MASSOCATO, C. L.; DINIZ, K. M.; PASCOAL, E. C.; DRAGUNSKI, D. C. **Uso da casca e do bagaço de laranja como bioadsorvente de chumbo.** 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. 2010. Universidade Paranaense. 2010.
15. STRÖHER, A. P.; MENEZES, M. L.; FIORENTIN, L. D.; PEREIRA, N. C. **Utilização do bagaço de laranja no tratamento de efluente proveniente da lavagem de jeans.** 2012. e-xacta, Belo Horizonte, v. 5, n. 1, p. 27-37. (2012). Editora UniBH.
16. TIBOLLA, H.; **Produção de nanofibras de celulose por hidrólise enzimática.** 2014. Dissertação em Engenharia de Alimentos. Universidade Estadual de Campinas. UNICAMP, SP. 2014.