UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA MECÂNICA

ANAXMANDRO PEREIRA DA SILVA

FIBRA DE *CALOTROPIS PROCERA*: UMA ALTERNATIVA EFICAZ NA REMOÇÃO DE HIDROCARBONETOS DE PETRÓLEO EM MEIO SALINO COMO BIOADSORVENTE

Natal-RN
Janeiro de 2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA MECÂNICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

FIBRA DE *CALOTROPIS PROCERA*: UMA ALTERNATIVA EFICAZ NA REMOÇÃO DE HIDROCARBONETOS DE PETRÓLEO EM MEIO SALINO COMO BIOADSORVENTE

ANAXMANDRO PEREIRA DA SILVA

ORIENTADOR
Prof. Dr. RASIAH LADCHUMANANANDASIVAM

CO-ORIENTADORA
Profa. Dra. KÉSIA KARINA DE OLIVEIRA SOUTO SILVA

Natal-RN
Janeiro de 2016

ANAXMANDRO PEREIRA DA SILVA

FIBRA DE *CALOTROPIS PROCERA*: UMA ALTERNATIVA EFICAZ NA REMOÇÃO DE HIDROCARBONETOS DE PETRÓLEO EM MEIO SALINO COMO BIOADSORVENTE

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE como parte dos requisitos para a obtenção do grau de MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA.

Área de concentração: Tecnologia dos Materiais

ORIENTADOR
Prof. Dr. RASIAH LADCHUMANANANDASIVAM

CO-ORIENTADORA
Profa. Dra. KÉSIA KARINA DE OLIVEIRA SOUTO SILVA

Natal-RN
Janeiro de 2016

UFRN / Biblioteca Central Zila Mamede
Catalogação da Publicação na Fonte

Silva, Anaxmandro Pereira da.
Fibra de calotropis procera: uma alternativa eficaz na remoção de hidrocarbonetos de petróleo em meio salino como bioadsorvente / Anaxmandro Pereira da Silva. – Natal, RN, 2016.
109 f. : il.

Orientador: Prof. Dr. Rasiah Ladchumananandasivam.
Coorientadora: Prof.ª Dr.ª Késia Karina De Oliveira Souto Silva.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.

1. Adsorção - Dissertação. 2. Fibra natural - Dissertação. 3. Petróleo - Dissertação. 4. Calotropis Procera - Dissertação. 5. Bioadsorvente - Dissertação. 6. Meio ambiente - Dissertação. I. Ladchumananandasivam, Rasiah. II. Silva, Késia Karina De Oliveira Souto. III. Título.

RN/UF/BCZM CDU 665.6

ANAXMANDRO PEREIRA DA SILVA

FIBRA DE *CALOTROPIS PROCERA*: UMA ALTERNATIVA EFICAZ NA REMOÇÃO DE HIDROCARBONETOS DE PETRÓLEO EM MEIO SALINO COMO BIOADSORVENTE

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE como parte dos requisitos para a obtenção do grau de MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA.

Área de concentração: Tecnologia dos Materiais.

Aprovado em _____ de _____ de _____.

_____
RASIAH LADCHUMANANANDASIVAM
Presidente - 6346998

_____
KÉSIA KARINA DE OLIVEIRA SOUTO SILVA
Externo ao Programa - 2614285

_____
JOSE HERIBERTO OLIVEIRA DO NASCIMENTO
Externo ao Programa - 2941160

_____
CÁTIA GUARACIARA FERNANDES TEIXEIRA ROSSI
Externo à Instituição - FANEC

Dedico

A Deus, a minha esposa Késia Karina, meu filho Lucas e aos meus pais Francisco e Francisca.

AGRADECIMENTOS

À Deus trino Pai, Filho e Espírito Santo, supremo criador de todas as coisas, meu grande amigo pessoal e grande consolador, mesmo que em muitos momentos possa ter até duvidado de sua presença ao meu lado, sempre esteve zelando por mim e me guardando em cada tomada de decisão e até nos momentos mais difíceis esteve e está sempre comigo.

Aos meus pais Francisco e Francisca, sei que me amam muito e sempre fizeram tudo pensando no meu melhor, minha querida esposa Késia Karina, não tenho palavras para descrever minha gratidão por tudo que fostes para mim neste trabalho e és em minha vida, meu filho Lucas, pelo seu jeito singular de compreender seu pai em todos os momentos. Espero que ao ler este trabalho um dia, possa ter descoberto o que tanto quis lhe falar, ensinar e orientar com minhas próprias experiências e o mais importante de tudo em toda a minha vida, a sua felicidade. Sempre estarei batalhando para que o melhor de mim possa ser irradiado para você e que o seu sucesso seja fruto de sua persistência e aprendizado e minhas enteadas Ana Beatriz e Anne Isabelle, pela forma tão alegre e delicada que sempre me trouxeram a mais pura prova de amor através de seu carinho e atenção.

Meu orientador, Professor Sivam como gosto de chamar carinhosamente, sem sua atenção em me ouvir, conselhos a seguir e incentivo no caminho a tomar dentro do programa, nada disso teria acontecido, minha co-orientadora, Professora Késia, pela constante cobrança que sempre impôs e um ritmo forte que muitas das vezes até não correspondia, mas agora com o resultado posso ver que todas as suas decisões foram cirurgicamente precisas e espero poder orgulhá-la sempre enquanto puder ter sua contribuição e professor Heriberto, pela colaboração nas considerações, ensinamentos, orientações das análises e ponderações.

Ao Capitão-de-Corveta Fuzileiro Naval Eric Ricardo de Souza, Capitão-Tenente Fuzileiro Naval Stanley Couto Rocha e meus colegas de trabalho, Gautier, Ivanildo, Ricardo, Fonseca, Francitonio, Valeriano, A. Souza, Danilo e Jonas no Grupamento de Fuzileiros Navais de Natal pela motivação e ajuda sempre oferecida em nosso ambiente de trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e Departamento de Engenharia Têxtil, pela oportunidade e estrutura oferecida para o desenvolvimento do meu trabalho.

Ao Grupo de Pesquisa em Processos Químicos, Nanociência e Têxteis Funcionais (PQNTF) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte pela significativa colaboração em meus experimentos em todos os momentos que estivemos envolvidos.

Ao Departamento de Oceanografia e Limnologia da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, pela água salina para o desenvolvimento de meu trabalho, Professora Ana Rita do Instituto pela parceria firmada e documentada (Instituto Federal do Sertão Pernambucano - IFPE, campus Petrolina, Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuárias - EMBRAPA e Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN) com a disponibilização das fibras de *Calotropis Procera* para o desenvolvimento de meu trabalho, a Central Resources do Brasil, estação coletora Ponta do Mel, Areia Branca pela disponibilização do petróleo utilizado neste trabalho.

Aos laboratórios da UFRN: Laboratório químico do Departamento de Engenharia Têxtil (DET), Laboratórios do Núcleo de Pesquisa em Petróleo e Gás (NUPEG II) do Departamento de Engenharia Química (DEQ), Laboratório de mecânica dos fluidos do Departamento de Engenharia Mecânica (DEM), Laboratórios de análises térmicas e análises estruturais do Departamento de Engenharia dos Materiais (DEMAT) e Laboratório do Grupo de Nanoestruturas Magnéticas e Semicondutoras (GNMS) do Departamento de Física Teórica e Experimental (DFTE) pelas análises realizadas na parte experimental de minha pesquisa.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente no desenvolvimento deste trabalho.

Tudo tem a sua ocasião própria, e há tempo para todo propósito debaixo do céu. (Eclesiastes 3:1)

A coisa mais indispensável a um homem é reconhecer o uso que deve fazer do seu próprio conhecimento. (Platão)

RESUMO

(SILVA A. P.) **FIBRA DE *CALOTROPIS PROCERA*: UMA ALTERNATIVA EFICAZ NA REMOÇÃO DE HIDROCARBONETOS DE PETRÓLEO EM MEIO SALINO COMO BIOADSORVENTE**. 109 f, DISSERTAÇÃO DE MESTRADO – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, UFRN, 2016.

Acidentes ambientais envolvendo derramamento de petróleo e seus derivados em meios hídricos e solo são comuns e preocupantes, comprometendo a qualidade do meio ambiente. Uma forma econômica e eficiente de remediar estes derramamentos de óleo é o emprego do método de adsorção utilizando fibras naturais ou biomassa. O objetivo deste trabalho foi de investigar a capacidade adsorvente da fibra de *Calotropis Procera* para remoção de petróleo em meio salino através das suas características microestruturais. Estas características foram avaliadas através de: MEV, DRX, FRX, FTIR, densidade da fibra, ângulo de contato e TG/DSC. O petróleo foi classificado em seu grau API, viscosidade e densidade. Foram realizados ensaios de adsorção em sistema dinâmico nos tempos de 30 e 60 segundos, e uma rotação de 100 RPM. Os efluentes gerados foram caracterizados pelo teor de óleos e graxas. Os resultados obtidos através das análises de caracterização da fibra evidenciaram suas propriedades hidrofóbica, oleofílica, baixa cristalinidade, baixa densidade confirmando sua característica de flutuabilidade, e a presença de compostos orgânicos caracterizando sua origem natural e biodegradável. A estabilidade térmica da fibra se mantém até a temperatura aproximada de 230ºC, ocorrendo perda de massa significativa de 50 % na temperatura de 330ºC. O petróleo possui seu grau API 33º, viscosidade de 0,0139 Pas (T=40°C) e densidade de 0,68 g/cm^3 (T=15,55ºC). O melhor ensaio de adsorção foi no tempo de 60 segundos, obtendo o valor médio de TOG menor que 20 mg/L, atendendo as exigências da resolução nº 430/2011-CONAMA. A fibra *Calotropis Procera* apresentou capacidade de sorção de hidrocarbonetos, mostrando sua viabilidade no tratamento de efluentes da indústria petrolífera em meio salino, contribuindo para a preservação ambiental.

Palavras-chave: adsorção, fibra natural, petróleo, *Calotropis Procera*, bioadsorvente.

ABSTRACT

(SILVA A. P.) FIBER CALOTROPIS PROCERA: AN EFFECTIVE ALTERNATIVE IN PETROLEUM REMOVAL IN SALINE WATER AS BIOADSORBENT. 109 p., MASTER OF SCIENCE DISSERTATION – Post-graduate Program in Mechanical Engineering, UFRN, 2016.

Environmental accidents involving petroleum oil spills and its derivatives in water environment bodies and soil is common and troubling, compromising the quality to the environment. To rectify these oil spills is the use of sorption method by employing natural fibers and biomass is one form of an economic and efficient way. The objective of this work was to investigate the adsorbent capacity of Calotropis Procera fiber for the removal of petroleum oil in a saline water environment, using its microstructural characteristics. These characteristics of the fibers were evaluated using SEM, XRD, XRF, FTIR, fiber density, contact angle and TGA / DSC. The petroleum oil was classified according to its API degree, viscosity and density. Adsorption experiments, under a dynamic system for the times of 30 and 60 seconds and at 100RPM, were carried out. The effluents generated were characterized by the oil and grease content. The results from the fiber characterization analysis, evidenced their properties of hydrophobic, oleophilic, low crystallinity and low density, furthermore, confirming their buoyancy characteristic, and the presence of organic compounds, characterize the fibre being a natural and biodegradable source. The thermal stability of the fiber was maintained until an approximate temperature of 230°C, occurring significant loss of mass of 50% at a temperature of 330°C. The oil has its API 33º degree, viscosity of 0.0139 Pas (T = 40°C) and density 0.68 g / cm3 (T = 15,55ºC). The best adsorption test was in the time of 60 seconds, getting an average value of TOG less than 20 mg / L, attending the requirements of Resolution No. 430/2011-CONAMA The Calotropis Procera fiber proved to have an acceptable sorption capacity of hydrocarbon, showing its viability in the treatment of the oil industry effluents in saline conditions, contributing toward the preservation of environment.

Keywords: adsorption, natural fiber, petroleum, Calotropis Procera, bioadsorbent.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Geologia ilustrando a disposição geológica de uma área petrolífera desde a rocha geradora até as jazidas. 23
Figura 2 - Mapa da Bacia potiguar, RN - Brasil. Campos produtores de petróleo descobertos.....24
Figura 3 - Campo de Ubarana, Bacia Potiguar, RN - Brasil. 24
Figura 4 - Composição global do petróleo pelo teor.....26
Figura 5 - Reservas de Petróleo e países membros da OPEP. 31
Figura 6 - Reservas de petróleo no mundo. Produção anual de 2012 em milhões de barris. 31
Figura 7 - Reservas de petróleo no mundo. Produção anual de 2014 em milhões de barris. 32
Figura 8 - Reservas mundiais de petróleo no mundo. Produção média diária do ano de 2012 em milhões de barris. 32
Figura 9 - Reservas de petróleo no mundo. Produção anual de 2014 em milhões de barris. 33
Figura 10 - Histórico de produção de petróleo no Brasil de agosto de 2014 a agosto de 2015. 33
Figura 11 - Histórico de produção de petróleo no Brasil por Estado nos últimos 12 meses.....34
Figura 12 - Histórico de produção de petróleo no Brasil por bacia nos últimos 12 meses.....34
Figura 13 - Classificação das Fibras Têxteis.....39
Figura 14 – Arbusto de *Calotropis Procera* 42
Figura 15 - Fruto da Calotropis Procera. a) fruto em estágio inicial de amadurecimento; b) fruto maduro com as fibras liberadas. 42
.Figura 16 – Classificação têxtil da fibra de Calotropis Procera. 43
Figura 17 - pirâmide hierárquica da classificação botânica da *Calotropis Procera*. ..43
Figura 18 - Fibra de *Calotropis Procera*. a. limpa; b. retirada do fruto com sementes e impurezas.....53
Figura 19 - Esquema de renovação contínua da água salina para o local de retirada no Departamento de Oceanografia e Limnologia da UFRN – Natal/RN - Brasil.54

Figura 20 - Equipamentos utilizados para a confecção dos corpos de prova. a. Pressa hidráulica; b. balança de precisão; d. Molde de aço; e c. Disco fibroso. 56
Figura 21 - Microscópio NOVA UCMOS 03100KPA. 57
Figura 22 - Microscópio Eletrônico de Varredura TM 3000. 58
Figura 23 - Equipamento DRX do Laboratório de Nanoestruturas Magnéticas do DFTE. 61
Figura 24 - Ilustração de ângulo de contato: a. Ponto do Cosθ, b. Cosθ com ângulo hidrofóbico. C. Cosθ com ângulo hidrofílico 63
Figura 25 - Eixos de medição do ângulo de contato entre um líquido e uma superfície sólida de acordo com Young. 64
Figura 26 - Reômetro Brookfield do Laboratório de Tensoativos do NUPEG II/UFRN. 65
Figura 27 - Microscopia ótica da fibra de *Calotropis Procera*. a. fibra crua 40x; b. fibra adsorvida 40x; c e d. disco fibroso após processo de adsorção 5x e10x. 70
Figura 28 - Micrografias obtidas pelo MEV da fibra de *Calotropis Procera*. 71
Figura 29 - Gráfico de FTIR da fibra de *Calotropis Procera* 73
Figura 30 - Gráfico de Difração de Rios-X (DRX) da fibra de *Calotropis Procera* crua. 75
Figura 31 - Gráfico de resultados de TG/DSC da fibra de *Calotropis Procera*. 76
Figura 32 - Gráfico de intensidade da fibra de *Calotropis Procera*. 77
Figura 33 - Análise gráfica do ângulo de contato da fibra de *Calotropis Procera*. 78
Figura 34 - Gráfico de viscosidade e coeficiente de regressão em função da temperatura na análise de viscosidade do óleo. 79
Figura 35 - Gráfico de percentual de adsorção da fibra de Calotropis Procera em meio dinâmico. 82
Figura 36 - Histórico de produção de petróleo no Brasil de agosto de 2013 a agosto de 2014. 108

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição elementar do petróleo cru. 25
Tabela 2 - Composição típica do petróleo por grupos funcionais. 26
Tabela 3 - Classificação dos petróleos por componentes. 27
Tabela 4 - Derivados do petróleo e suas aplicações. 28
Tabela 5 - Classificação do petróleo segundo ºAPI. 29
Tabela 6 - Petróleos de diferentes partes do mundo pelo grau de API e teor de enxofre. 30
Tabela 7 - Aspectos ambientais nos processos de obtenção e beneficiamento de petróleo. 35
Tabela 8 - Cinco maiores desastres ambientais envolvendo Petróleo. 37
Tabela 9 - Pesquisas realizadas com polímeros sintéticos, seus pesquisadores e referências. 45
Tabela 10 - Pesquisas realizadas com fibras naturais, seus pesquisadores e referências. 46
Tabela 11 - Procedimento experimental para os ensaios de adsorção. 66
Tabela 12 - Massa discos fibrosos de *Calotropis Procera*. 67
Tabela 13 - Resultados quantitativos por fluorescência de raios-x (FRX) da composição da fibra de *Calotropis Procera*. FC1 e FC2 74
Tabela 14 - Viscosidade do petróleo em relação a temperatura. 79
Tabela 15 - Parâmetros de caracterização da água salina. 80
Tabela 16 - Faixas de condutividade elétrica e sólidos totais dissolvidos de águas. 81
Tabela 17 - Reservas de petróleo no mundo. Produção anual de 2012 por continente em milhões de barris e porcentagem. 103
Tabela 18 – Reservas de petróleo no mundo. Produção média diária em milhões de barris e porcentagem. 103
Tabela 19 - Reservas de petróleo no mundo. Produção anual de 2014 por continente em milhões de barris e porcentagem. 104
Tabela 20 - Reservas de petróleo no mundo. Produção média diária em milhões de barris e porcentagem. 104
Tabela 21 - poços com maior produção de petróleo (barris/dia). 105
Tabela 22 - 30 poços com maior produção de petróleo total (barris de óleo equivalentes/dia). 106

Tabela 23 - 30 plataformas com maior produção de petróleo (barris/dia). 107
Tabela 24 - Resultados obtidos no ensaio de adsorção dinâmica em 30 segundos. 109
Tabela 25 - Resultados obtidos no ensaio de adsorção dinâmica em 60 segundos. 109

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 29
Equação 2 62
Equação 3 63
Equação 4 64
Equação 5 72
Equação 6 74

LISTAS DE SIGLAS

µm – Micrômetro

µS/cm – Micosimens por centímetro

A_a – Área da curva da fase amorfa

AFA – Amostra de Fibra Adsorvida

ANP – Agência Nacional do Petróleo

API – *American Petroleum Institute*

ASTM – American Society for Testing and Materials

A_t – Área total dos picos de fases

CE – Condutividade Elétrica

CI – Intensidade da cristalinidade

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

D – Densidade

DEM - Departamento de Engenharia Mecânica

DEMAT - Departamento de Engenharia dos Materiais

DEQ – Departamento de Engenharia Química

DET - Departamentos de Engenharia Têxtil

DFTE - Departamento de física teórica e experimental

DOL - Departamento de Oceanografia e Limnologia

dr – Densidade relativa

DRX – Difração de raios-x

DSC – Calorimetria exploratória diferencial

EB – Efluente Bruto

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuárias

ET – Efluente Tratado

FRX – Fluorescência de raios-x

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

g/L – Grama por litro

GNMS - Grupo de Nanoestruturas Magnéticas e Semicondutoras

I – Intensidade do pico de onda

Ic – Índice de cristalinidade

IFPE - Instituto Federal de Pernambuco

m – massa de um material

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

mg/L – Miligrama por litro

mm – Milímetro

MO – Microscopia Ótica

mS/cm – Milisimens por centímetro

N/D – Não Disponível

NBS – National Bureau of Standards

NUPEG - Núcleo de Pesquisa em Petróleo e Gás

ºC – Graus Celsius

OD – Oxigênio dissolvido

OPEP – Organização dos Países Exportadores de Petróleo

PE – Polietileno

PS – Poliestireno

pH - Potencial hidrogeniônico

PP – Polipropileno

ppm – Partes por milhão

PU – Poliuretano

RN – Rio Grande do Norte

STD – Sólidos Totais Dissolvidos

T - Temperatura

t – Tempo

TGA - Termogravimetria

TOG – Teor de óleos e graxas

UFRN – Universidade Federal do Rio Grande do Norte

V – Volume

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 19

1. INTRODUÇÃO 19

1.1. OBJETIVOS 21

1.1.1. OBJETIVO GERAL 21

1.1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS 21

CAPÍTULO 2 22

2. REVISÃO DA LITERATURA 23

2.1. PETRÓLEO 23

2.1.1. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO PETRÓLEO 25

2.1.2. CLASSIFICAÇÃO 26

2.1.3. GRAU DO *AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE* (API) 28

2.1.4. PRODUÇÃO NO BRASIL E NO MUNDO 30

2.2. IMPACTOS AMBIENTAIS CAUSADOS POR PETRÓLEO E SEUS DERIVADOS 35

2.3. FIBRAS TÊXTEIS 39

2.4. CALOTROPIS PROCERA 41

2.5. FIBRAS NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO 44

2.5.1. FIBRAS MANUFATURADAS (POLÍMEROS SINTÉTICOS) 44

2.5.2. FIBRAS NATURAIS 46

2.6. ADSORÇÃO 48

CAPÍTULO 3 51

3. MATERIAIS E MÉTODOLOGIAS EXPERIMENTAIS 52

3.1. MATERIAIS 53

3.1.1. FIBRA DE *CALOTROPIS PROCERA* 53

3.1.2. PETRÓLEO 54

3.1.3. ÁGUA SALINA 54

3.2. METODOLOGIA E ANÁLISE E EXPERIMENTAL 55

3.2.1. FIBRA DE *CALOTROPIS PROCERA* 55

3.2.1.1. CONFECÇÃO DOS CORPOS DE PROVA (DISCO FIBROSO) 55

3.2.1.2. MICROSCOPIA ÓTICA (MO) 57

3.2.1.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) 58

3.2.1.4. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) 59

3.2.1.5. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (FRX) 59

3.2.1.6. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX) 60

3.2.1.7. TERMOGRAVIMETRIA E CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (TG/DSC) 61

3.2.1.8. DENSIDADE DA FIBRA 62

3.2.1.9. ÂNGULO DE CONTATO 63

3.2.2. PETRÓLEO 65

3.2.2.1. GRAU API E DENSIDADE 65

3.2.2.2. VISCOSIDADE 65

3.2.3. PROCESSO E ENSAIO DE ADSORÇÃO 66

3.2.4. TEOR DE ÓLEOS E GRAXAS 68
CAPÍTULO 4 69
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES 70
4.1. FIBRA DE *CALOTROPIS PROCERA* 70
4.1.1. MICROSCOPIA ÓTICA (MO) 70
4.1.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) 71
4.1.3. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) 72
4.1.4. FLUORESCÊNCIA EM RAIOS-X (FRX) 73
4.1.5. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX) 74
4.1.6. TERMOGRAVIMETRIA E CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (TG/DSC) 75
4.1.7. DENSIDADE DA FIBRA 76
4.1.8. ÂNGULO DE CONTATO 77
4.2. PETRÓLEO 78
4.2.1. VISCOSIDADE 78
4.3. ÁGUA SALINA 80
4.4. ANÁLISE AMBIENTAL 81
4.4.1. PROCESSO DE ADSORÇÃO 81
4.4.2. TEOR DE ÓLEOS E GRAXAS (TOG) 82
CAPÍTULO 5 84
5. CONCLUSÃO 85
TRABALHOS PUBLICADOS COMO CO-AUTORIA 88
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 89
REFERÊNCIAS 90
ANEXO A 103

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

O meio ambiente, nas últimas décadas, remontando mundialmente através da Conferência das Nações Unidas sobre o Meio Ambiente Humano, realizada em Estocolmo, na Suécia em 1972 e no Brasil, marcado pelo Encontro Internacional para Debater os Problemas Ambientais, mais conhecido como Eco-92, é hoje considerado uma das principais preocupações do setor industrial e da sociedade em geral. No caso particular da indústria petrolífera, pelo fato de seus produtos oferecerem alto risco tóxico e contaminante, uma das maiores preocupações relacionadas ao petróleo presente no mar por estas indústrias é com a segurança e vedação dos equipamentos instalados, perfuração de poços, extração, beneficiamento e seu transporte. A fim de evitar acidentes ambientais envolvendo derramamento de óleo e seus derivados em corpos hídricos, a própria indústria do petróleo investe alto em agências de pesquisas e universidades vinculadas visando encontrar soluções para prevenir, se possível, e remediar, quando necessário, catástrofes ambientais que podem acontecer através de grandes vazamentos de petróleo, principalmente quando estes ocorrem em regiões costeiras.

O petróleo é um produto de origem fóssil e não renovável encontrado na natureza, possui alta toxidade e densidade menor que a da água. Em contato com a água do mar, o petróleo flutua na superfície e suas propriedades atuam degradando ecossistemas em várias etapas. Embora seja um produto de grande importância econômica, por ser uma fonte de energia e matéria-prima para diferentes produtos, este composto químico impacta de forma mais agressiva nos ecossistemas costeiros.

Para a redução ou minimização dos danos ambientais causados pelos derramamentos de óleo, diversos métodos de prevenção e remediação são utilizados nacional e internacionalmente, porém, uma alternativa econômica para remediar estes derramamentos são os empregos de métodos de contenção. Estes métodos podem atuar de várias formas evitando assim a dissipação do petróleo e/ou seus derivados. A opção pelo método a ser empregado está associada fortemente ao tipo de ecossistema impactado e exposto, podendo ser através de barreiras de contenção, sorventes [1], reservatórios extratores desenvolvidos para remover o óleo da

superfície da água, utilizando discos giratórios e cordas absorventes (*skimmers*), dispersantes, absorventes, queima controlada *in situ*, bioremediadores, bombeamento a vácuo e coagulantes/floculantes dentre outros [2,3].

As instituições de pesquisas, bem como as universidades, buscam constante e incessantemente a criação de novos produtos e o aperfeiçoamento de produtos já existentes utilizando fibras naturais com suas vantagens e facilidades de obtenção por serem abundantes na natureza e por serem biodegradáveis, fibras sintéticas reutilizáveis e não reutilizáveis com seu valor de obtenção com melhor custo benefício, embora não seja biodegradável, e subprodutos originados de descarte de outros segmentos industriais.

Este trabalho foi dividido em 5 capítulos, organizados resumidamente da seguinte forma:

Capítulo 1 - Introdução, justificativas e objetivos;

Capítulo 2 - Revisão da literatura – Foi realizado pesquisas em livros, publicações e outras fontes atualizadas e clássicas das temáticas concernente a este estudo;

Capítulo 3 - Materiais e métodos – Foram estabelecidas as descrições das caracterizações, métodos utilizados, processos realizados e definições de parâmetros experimentais;

Capítulo 4 - Resultados e discussões – Apresentação e discussão de todos os dados obtidos através das análises realizadas;

Capítulo 5 - Conclusões – Consolidação do trabalho e definição das viabilidades de toda a pesquisa, evidenciando o cumprimento dos objetivos traçados.

1.1. OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho estão determinados sinteticamente em objetivo geral e específicos.

1.1.1. OBJETIVO GERAL

O principal objetivo deste trabalho foi caracterizar e analisar o comportamento da fibra de *Calotropis Procera* como bioadsorvente de petróleo em meio salino.

1.1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Caracterização microestrutural e físico-químicas da fibra de *Calotropis Procera* através da microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), difração de raios-x (DRX), fluorescência de raios-x (FRX), termogravimetria (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e densidade e ângulo de contato;
- ✓ Caracterização do grau API, densidade e viscosidade do petróleo;
- ✓ Caracterização da água salina em pH, Temperatura, oxigênio dissolvido (OD), salinidade, sólidos totais dissolvidos (STD) e condutividade elétrica (CE);
- ✓ Desenvolvimento de discos fibrosos com a fibra de *Calotropis Procera*;
- ✓ Realização de ensaios de adsorção entre fibra e óleo em meio aquoso salino em sistema dinâmico;
- ✓ Análise de teor de óleos e graxas (TOG) nos efluentes bruto e tratado.

CAPÍTULO 2

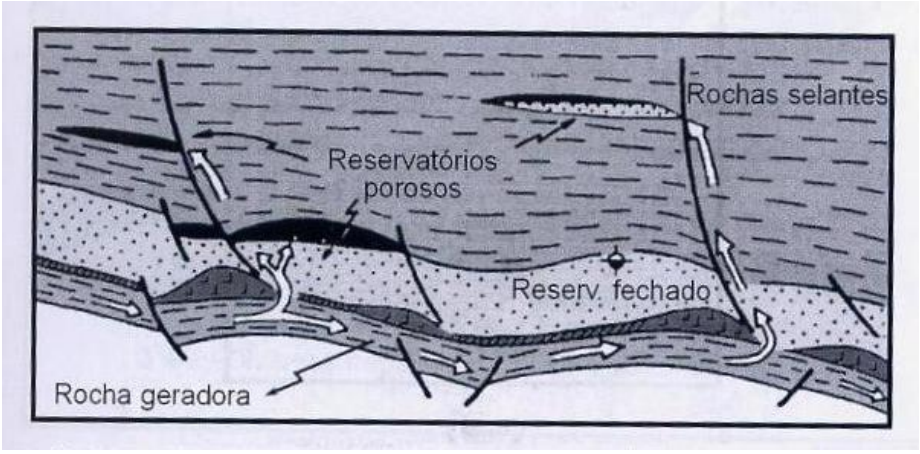
2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. PETRÓLEO

O petróleo, originado do latim ***petra*** (petro) e ***olium*** (óleo) é um combustível fóssil [4], não renovável, originado de resíduos orgânicos que sofreram decomposição durante muitos séculos, conhecido e utilizado como matéria prima desde as épocas antigas, entrando em contato com pressão e temperatura ambiente se transforma em petróleo com característica oleosa [5], inflamável, menos densa que a água e com cor variando entre negro e castanho-claro, formado em sua maioria de carbono e hidrogênio, contendo também enxofre, nitrogênio e oxigênio [6]. As quantidades destes elementos variam dependendo do local onde foram extraídos, devido a esta variedade da quantidade de elementos, propriedades como cor, densidade, viscosidade e teor de acidez que também diferem. No seu estado cru, o petróleo é basicamente formado de hidrocarbonetos que podem ser classificados como parafínicos, naftênicos e aromáticos [7].

O petróleo não permanece na rocha que foi gerada (rocha matriz ou geradora), ele se desloca pelos poros das rochas até encontrar um terreno apropriado (rocha reservatório), onde vai se acumulando em forma de lagos conhecidos como bacias, jazidas ou poços petrolíferos, conforme visualizado na Figura 1.

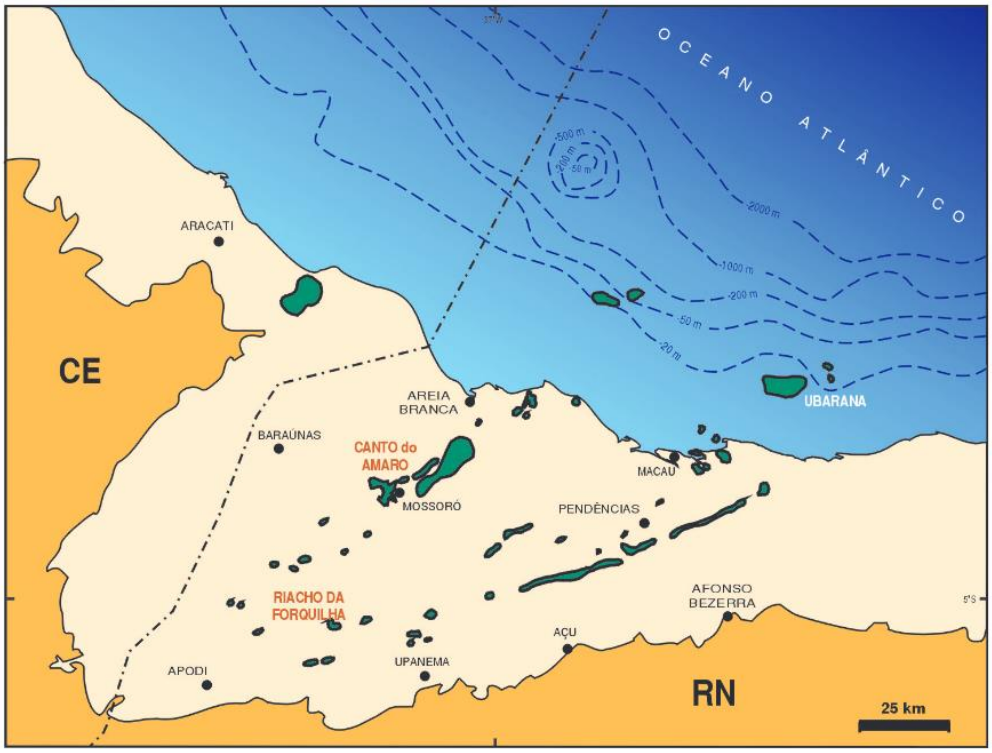
Figura 1 - Geologia ilustrando a disposição geológica de uma área petrolífera desde a rocha geradora até as jazidas.



Fonte: *[6]*.

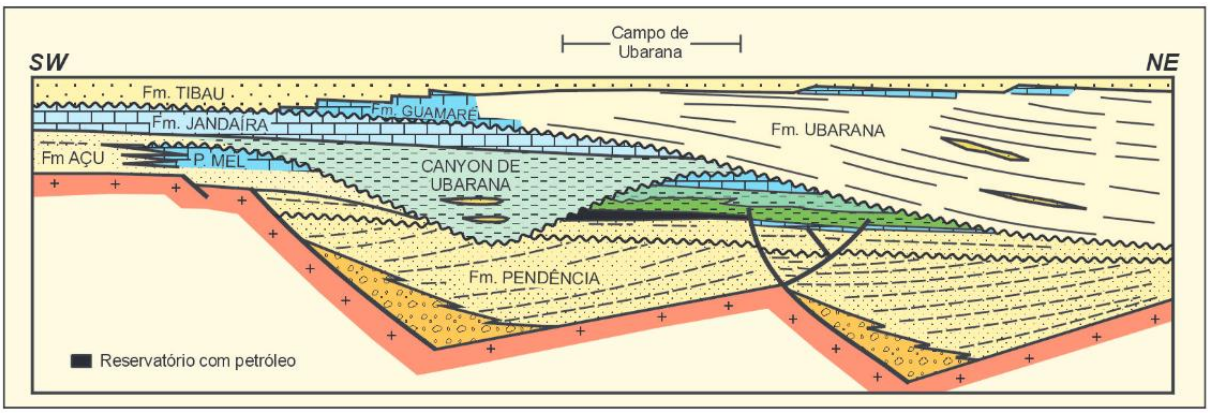
Nestes reservatórios são encontrados o gás natural, na parte mais alta, o petróleo e água nas mais baixas [8]. Pode ser visualizada na Figura 2 a disposição dos poços de petróleo na bacia potiguar, Estado do Rio Grande do Norte (RN), Brasil, e a geologia do campo de ubarama na Figura 3.

Figura 2 - Mapa da Bacia potiguar, RN - Brasil. Campos produtores de petróleo descobertos.



Fonte: [9]

Figura 3 - Campo de Ubarana, Bacia Potiguar, RN - Brasil.



Fonte: [9].

2.1.1. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO PETRÓLEO

Devido às dificuldades de determinação dos diversos tipos de compostos de petróleo, é usual a medição de suas propriedades físico-químicas e a partir desta, estimar qual o tipo de composto predomina naquela mistura ou óleo. Ademais, porém, faz-se necessário não só o conhecimento de grupos predominantes, mas também um maior detalhamento da composição do petróleo [10].

Sendo uma combinação de moléculas de carbono e hidrogênio como seus principais constituintes, podendo chegar a mais de 90% de sua composição e em menor quantidade de derivados orgânicos sulfurados, nitrogenados, oxigenados e organometálicos [11], o petróleo cru, em sua composição elementar, está representado na Tabela 1.

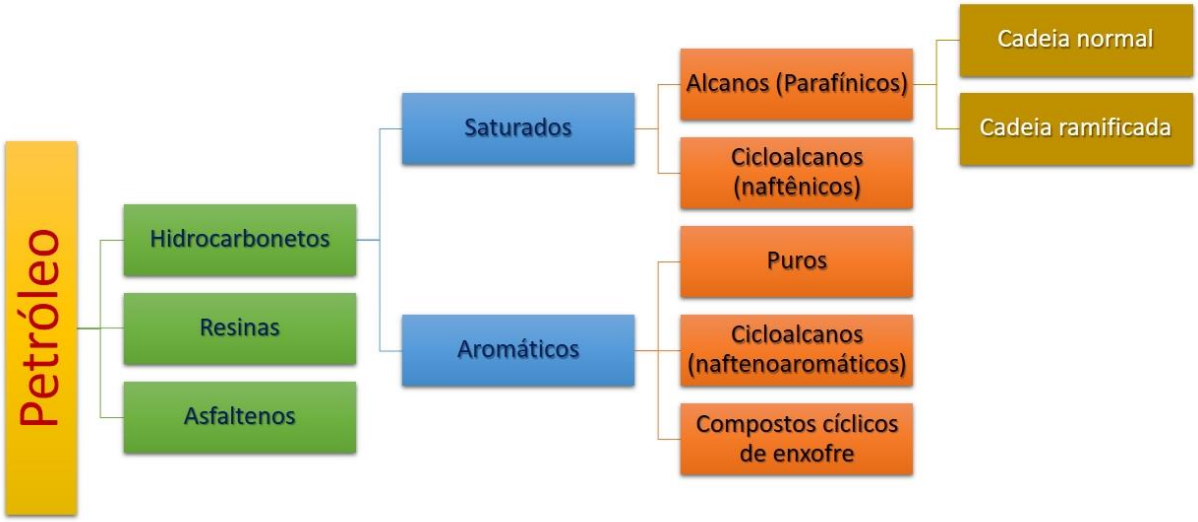
Tabela 1 - Composição elementar do petróleo cru.

ELEMENTO	% EM PESO
Hidrogênio (H)	11 – 14
Carbono (C)	83 – 87
Enxofre (S)	0,06 – 8
Nitrogênio (N)	0,11 – 1,7
Oxigênio (O)	0,1 – 2
Outros Metais	< 0,3

Fonte: [6].

As resinas e asfaltenos, que são componentes policíclicos, de alto peso molecular, compreendendo átomos de nitrogênio, enxofre e oxigênio. As resinas, além de mais solúveis que os asfaltenos, são mais polares e fortemente retidas por sílica gel exceto quando há um solvente polar usado como fase móvel, já os asfaltenos são insolúveis em alcanos leves e, assim, se precipitam com n-hexano. Podemos visualizar na Figura 4 a composição global do petróleo pelo seu teor e na Tabela 2 a composição química do petróleo, segundo Thomas [6], evidenciando a presença dos grupos funcionais.

Figura 4 - Composição global do petróleo pelo teor.



Fonte: Adaptado [6].

Tabela 2 - Composição típica do petróleo por grupos funcionais.

COMPOSTOS	QUANTIDADE EM %
Parafinas normais	14
Parafinas ramificadas	16
Parafinas cíclicas (naftênicos)	30
Aromáticos	30
Resinas e Asfaltenos	10

Fonte: [6].

2.1.2. CLASSIFICAÇÃO

Variadas classificações foram propostas com diferentes parâmetros físicos e químicos. Enquanto refinadores estão mais interessados na quantidade das frações de destilação e na composição química ou propriedades físicas destas, os geólogos e geoquímicos tem buscado identificar e caracterizar os petróleos, para relacioná-los à rocha geradora e medir seu grau de evolução. Tissot e Welte [12] pesquisaram dentre cerca de 550 tipos de petróleos, propuseram uma nova classificação dos

petróleos, com base nos teores de hidrocarbonetos presentes no mesmo, sendo levado em conta, adicionalmente, o teor de enxofre. Foi trabalhado apenas com o corte de resíduo do petróleo obtido a 210°C. Também foi usado um diagrama ternário em que os vértices se relacionam aos três tipos de componentes encontrados no petróleo permitindo a subdivisão do petróleo em grupos mais específicos, a partir da proporção dos grupos de componentes presentes nos mesmos. Na Tabela 3 podem ser visualizados os grupos de petróleos e suas classificações por componentes e na Tabela 4 os derivados do petróleo e suas aplicações.

Tabela 3 - Classificação dos petróleos por componentes.

TIPO DE PETRÓLEO	CONCENTRAÇÃO NO PETRÓLEO (>210ºc)		TEOR DE ENXOFRE NO ÓLEO
Parafínicos	S > 50% AA < 50%	P > N e P > 40%	< 1%
Parafínicos-naftênicos		P ≤ 40% e N ≤ 40%	
Naftênicos		N > P e N > 40%	
Aromáticos Intermediários	S ≤ 50% AA ≥ 50%	P > 10%	> 1%
Aromáticos asfálticos		P ≤ 10% e N ≤ 25%	
Aromáticos naftênicos		P ≤ 10% e N ≥ 25%	Geralmente < 1%

S = Saturados; P = parafinas; N = naftênicos; AA = aromáticos + resinas + asfaltenos

Fonte: [12].

Tabela 4 - Derivados do petróleo e suas aplicações.

Tipo de derivado do petróleo	Temperatura de ebulição (ºC)	Composição de carbono	Usos
Gás residual GLP	< 40	$C_1 – C_2$ $C_3 – C_4$	Gás combustível, uso doméstico e industrial
Gasolina	40 - 175	$C_5 – C_{10}$	Combustível, solvente
Querosene	175 - 235	$C_{11} – C_{12}$	Iluminação, combustível
Gasóleo leve	235 - 305	$C_{13} – C_{17}$	Diesel, fornos
Gasóleo pesado	305 - 400	$C_{18} – C_{25}$	Combustível, matéria prima para lubrificantes
Lubrificantes	400 - 510	$C_{26} – C_{38}$	Óleo lubrificante
Resíduos	> 510	C_{38} +	Asfalto, piche, impermeabilizante

Fonte: [6].

2.1.3. GRAU DO *AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE* (API)

O grau API é o sistema de unidades utilizado pela indústria de petróleo onde se utiliza uma escala hidrométrica idealizada pelo American Petroleum Institute (API) em conjunto com a *National Bureal of Standards* (NBS) e normatizada pela Sociedade Americana para testes de Materiais (*American Society for Testing and Materials* – ASTM) para medir a densidade relativa dos óleos e os classificar [13].

De acordo com Szklo e Uller [14], Speight [15] e Jones et al. [16], o grau de API é uma forma de classificar, quanto à densidade do petróleo, sua leveza. À medida que a densidade for maior, o grau de API será menor, por sua vez o petróleo será mais pesado. Nesta medida, está relacionada a densidade do óleo, o tipo de hidrocarboneto (base) predominante na mistura e o teor de enxofre em relação à densidade, classificando os diferentes tipos de petróleos, de petróleo leve a pesado. A

importância do grau de API de um determinado petróleo está relacionada com a obtenção de maior quantidade de derivados nobres, de elevado valor comercial, como a gasolina, diesel e o GLP. Na Tabela 5 pode-se visualizar a classificação do petróleo segundo ºAPI [7].

O grau API é obtido pela equação [17]:

$$\mathbf{API} = \frac{\mathbf{141,5}}{\mathbf{d_r}} - \mathbf{131,5} \qquad \text{Equação 1}$$

O d_r é a densidade da amostra onde há a relação entre o peso de um determinado volume de matéria e o peso de igual volume de água, medidos à temperatura de 20ºC.

Tabela 5 - Classificação do petróleo segundo ºAPI.

TIPO DE PETRÓLEO	º API
Petróleo Leve	> 31,1
Petróleo Médio	22,3 – 31,1
Petróleo Pesado	10 – 22,3
Petróleo Extra - Pesado	< 10

Fonte: [7].

Standing et al. [18] e Speight [17], pesquisaram e evidenciaram sobre a densidade e viscosidade variarem em relação ao aumento de temperatura e pressão conforme testes realizados pelas normas da Sociedade Americana de Teste de Materiais (ASTM).

A importância dos tipos de petróleo obtidos e suas regiões é fundamental para definir as operações e qualidade na produção seus derivados devido a seus diferentes graus API e teores de enxofre. Na Tabela 6 elenca petróleos de diferentes partes do mundo com seus respectivos graus API e teor de enxofre [19].

Tabela 6 - Petróleos de diferentes partes do mundo pelo grau de API e teor de enxofre.

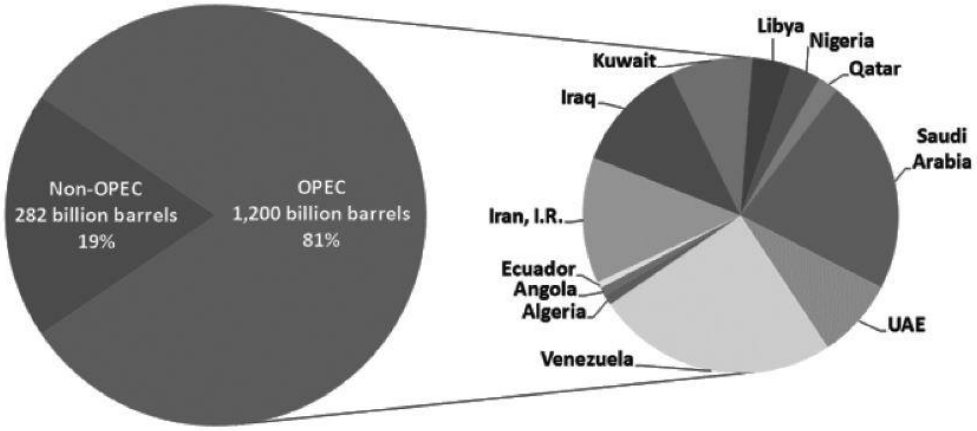
PAÍS	NOME DO PETRÓLEO	ºAPI	% DE ENXOFRE
Austrália	Griffin	54,6	0,01
	Wandoo	19,3	0,14
Brasil	Marlin	19,2	0,78
Canadá	Cold Lake	13,2	4,11
	Rangeland	39,5	0,75
China	Shengli	24,0	0,90
	Nanhai	39,5	0,05
Irã	Soroosh	18,1	3,30
	Rostam	35,9	1,55
Iraque	Kirluk Blend	35,1	1,97
Indonésia	Arun	54,3	0,01
	Durin	21,5	0,20
Mar do Norte	Curlew	51,3	0,07
	Alba	19,4	1,24
Venezuela	Anaco Wax	40,5	0,24
	Boscan	10,1	5,50

Fonte: [19].

2.1.4. PRODUÇÃO NO BRASIL E NO MUNDO

No contexto da produção de petróleo em escala global, as reservas mundiais de petróleo são distribuídas por instituições não operadas pela Organização dos Países Exportadores de Petróleo (OPEP), Oriente Médio e Instituições operadas pela OPEP sem o Oriente Médio, conforme a Figura 5.

Figura 5 - Reservas de Petróleo e países membros da OPEP.



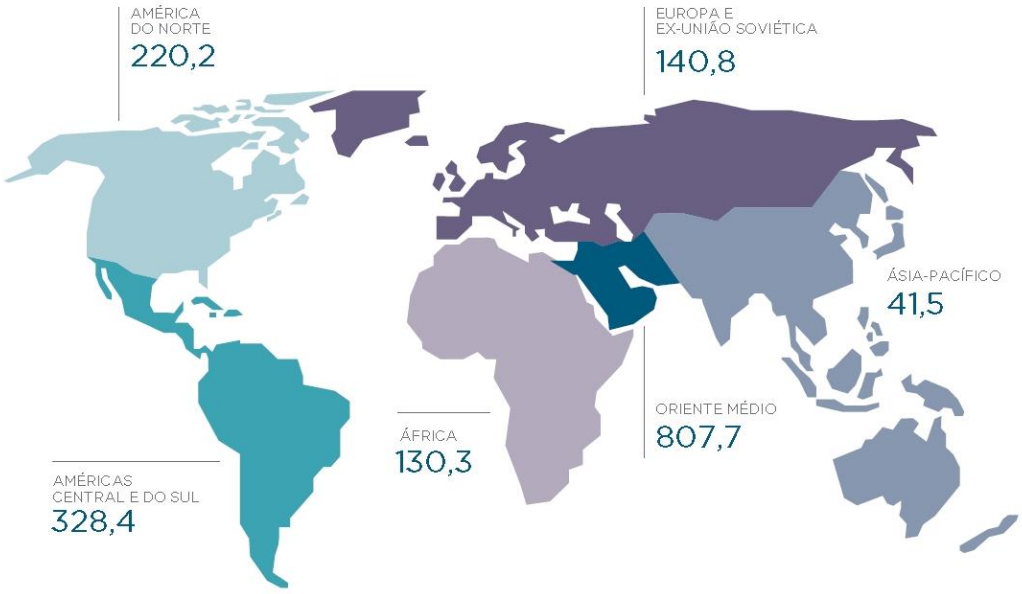
OPEC proven crude oil reserves, end 2011
(billion barrels, OPEC Share)

Venezuela	297.6	24.8%	Iraq	141.4	11.8%	Libya	48.0	4.0%	Algeria	12.2	1.0%
Saudi Arabia	265.4	22.1%	Kuwait	101.5	8.5%	Nigeria	37.2	3.1%	Angola	10.5	0.9%
Iran, I.R.	154.6	12.9%	United Arab Emirates	97.8	8.2%	Qatar	25.4	2.1%	Ecuador	8.2	0.7%

Fonte: [20].

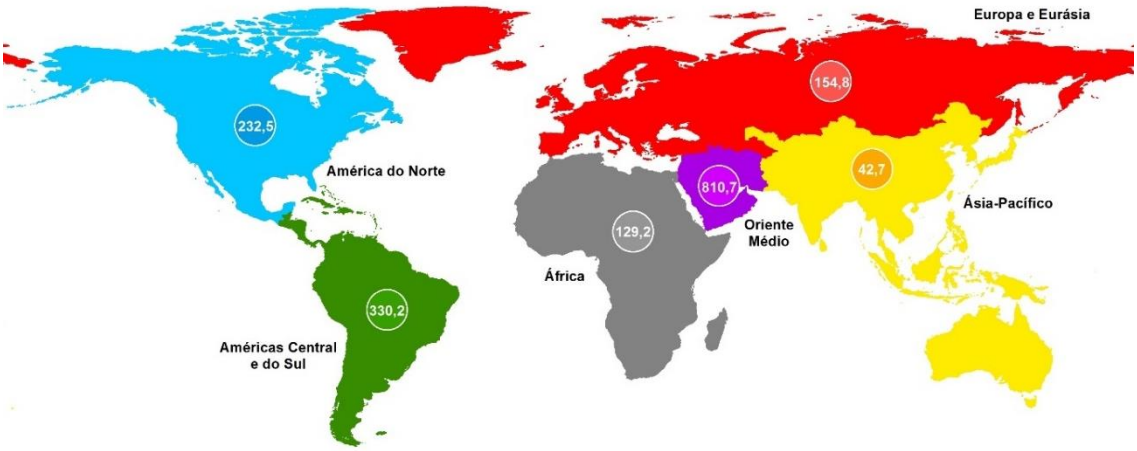
Na Figura 6 e Figura 7 temos a ilustração geográfica das reservas de petróleo no mundo com suas produções anuais respectivamente dos anos de 2012 e 2014 em milhões de barris. No anexo A deste trabalho podemos visualizar em porcentagens mundiais na Tabela 17 e Tabela 19.

Figura 6 - Reservas de petróleo no mundo. Produção anual de 2012 em milhões de barris.



Fonte: [21].

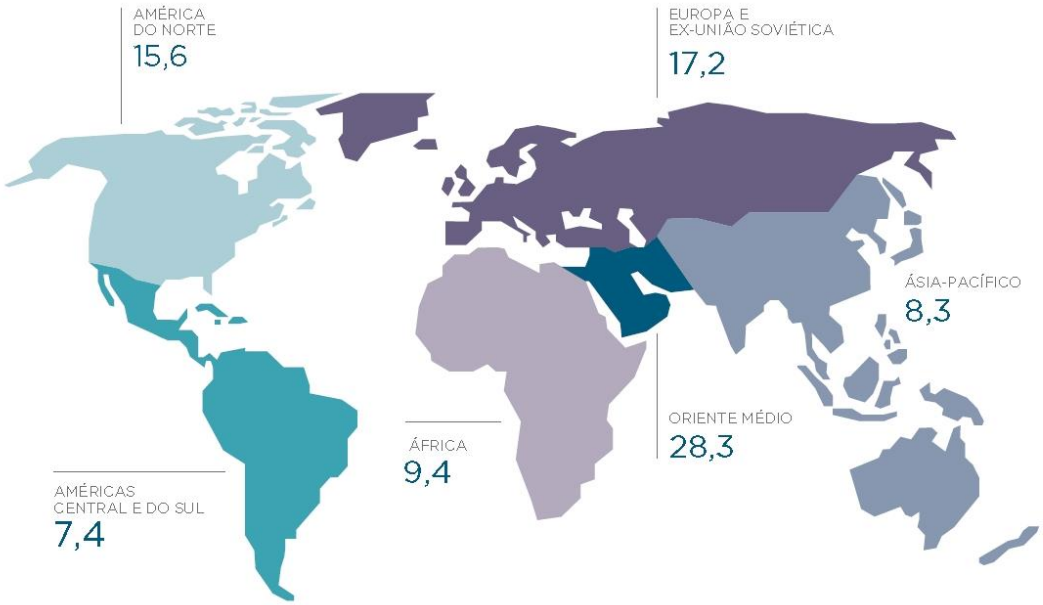
Figura 7 - Reservas de petróleo no mundo. Produção anual de 2014 em milhões de barris.



Fonte: [22].

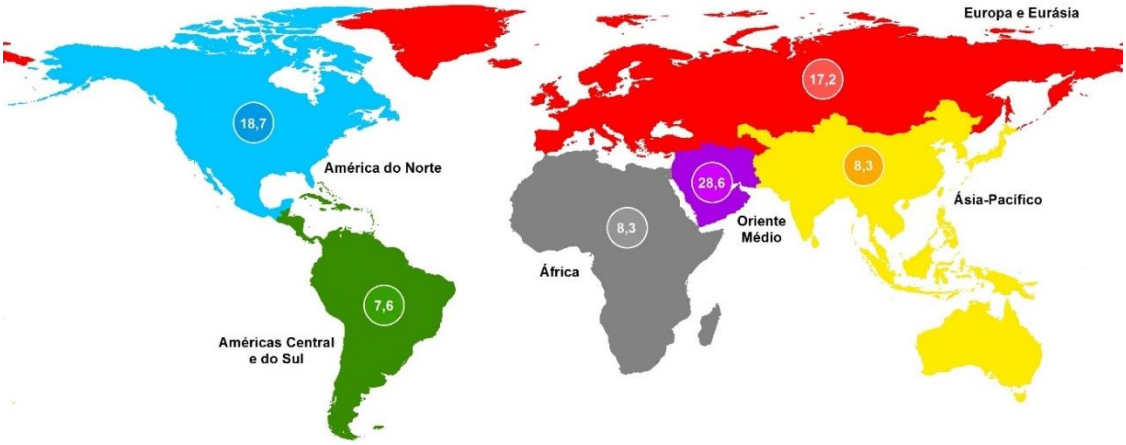
A produção média diária de petróleo no mundo nos anos de 2012 e 2014 ilustrada em mapa por seus continentes produtores pode ser visualizado na Figura 8 e Figura 9, bem como em porcentagem na Tabela 18 e Tabela 20 do anexo A.

Figura 8 - Reservas mundiais de petróleo no mundo. Produção média diária do ano de 2012 em milhões de barris.



Fonte: [21].

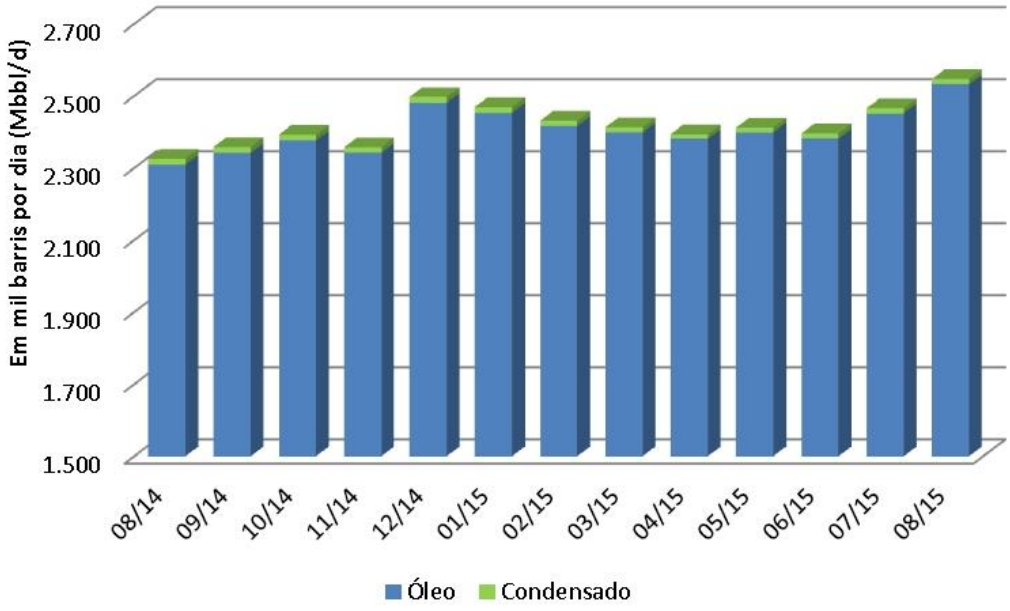
Figura 9 - Reservas de petróleo no mundo. Produção anual de 2014 em milhões de barris.



Fonte: [22].

Pode se visualizar o histórico de produção de petróleo no Brasil de agosto do ano de 2014 a agosto de 2015 na Figura 10 e de agosto de 2013 a agosto de 2014, Figura 36 do Anexo A.

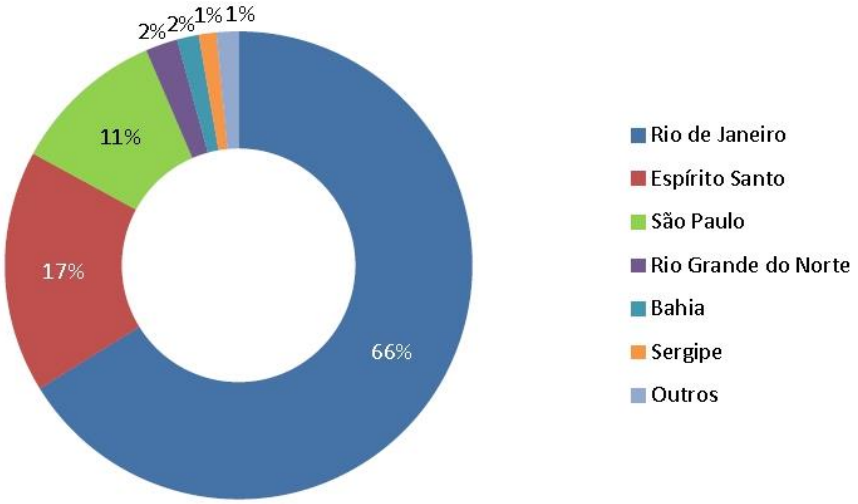
Figura 10 - Histórico de produção de petróleo no Brasil de agosto de 2014 a agosto de 2015.



Fonte: [22].

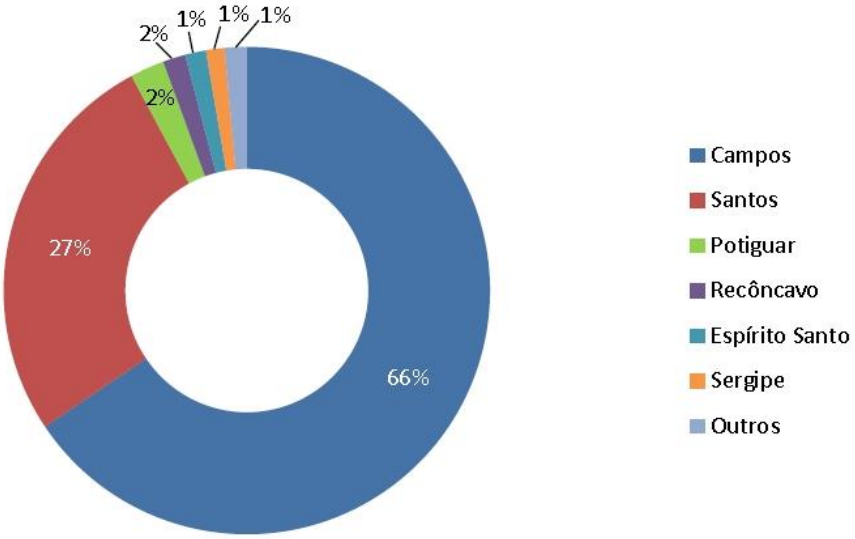
Pelos dados da Agência Nacional do Petróleo (ANP) apresentados na Figura 11, Figura 12 e Tabela 21 e Tabela 22, contidas no anexo A, que dentro da produção estadual, levando em consideração os poços de extração e seu ambiente envolvido temos grande parte da produção petrolífera brasileira concentrada no mar.

Figura 11 - Histórico de produção de petróleo no Brasil por Estado nos últimos 12 meses.



Fonte: [22].

Figura 12 - Histórico de produção de petróleo no Brasil por bacia nos últimos 12 meses.



Fonte: [22].

2.2. IMPACTOS AMBIENTAIS CAUSADOS POR PETRÓLEO E SEUS DERIVADOS

Em todo o processo de exploração e produção, desde a extração, transporte para refinarias até o refinamento, além do próprio petróleo cru com sua composição química, existe uma geração muito grande de resíduos nestes processos iniciais. Tais resíduos, considerados tóxicos, contaminantes ao meio ambiente e de difícil reaproveitamento, ficam encrostados em forma de uma borra oleosa ou vazam no estado líquido viscoso [23,24]. Na Tabela 7, pode se observar os possíveis impactos ambientais através de todo o ciclo de extração e beneficiamento do petróleo.

Tabela 7 - Aspectos ambientais nos processos de obtenção e beneficiamento de petróleo.

Processo	Emissões Atmosféricas	Efluentes	Resíduos
Desenvolvimento do poço	Emissões fugitivas de gás natural, compostos orgânicos voláteis e hidrocarbonetos poliaromáticos	Lama de perfuração, ácidos orgânicos, óleo diesel e fluidos ácidos de estimulação (HCI e HF)	Cascalho de perfuração, sólidos da lama de perfuração, agentes espessantes, dispersantes, inibidores de corrosão, agentes de floculação, concreto e parafina.
Produção	Emissões fugitivas de gás natural, compostos orgânicos voláteis e hidrocarbonetos poliaromáticos, emissões fugitivas de BTX decorrentes do condicionamento do gás natural.	Água de produção, provavelmente, contaminada por metais pesados, radionuclídeos, sólidos dissolvidos, compostos orgânicos consumidores de oxigênio, sais. Também podem conter biocidas, lubrificantes e inibidores de corrosão. Efluentes contendo glicol, aminas, sais e emulsões.	Areia de produção, enxofre elementar, catalisadores gastos, lama dos separadores, sedimentos dos tanques, filtros usados, resíduos sanitários.
Manutenção	Agentes de limpeza voláteis, VOC's e gás clorídrico (HCl).	Fluidos de completação de poços e efluentes contendo solventes para a limpeza dos poços (detergentes e desengraxantes), tintas e agentes de estimulação.	Resíduos de tintas, parafinas, cimento e areia. Crostas dos dutos.
Abandono do poço e vazamento de ruptura "*blowout*"	Emissões fugitivas de gás natural e de VOC's, material particulado, hidrocarbonetos poliaromáticos (PAH's), CO_2, CO e compostos de enxofre.	Vazamentos de óleo e salmoura.	Solo contaminado e materiais absorventes.

Fonte: [25].

Uma falha de maior magnitude nos processos de perfuração, canalização, transporte, armazenamento e refinamento pode causar desastres ambientais que podem ir de uma simples fissura e vazamento a nível de poço ou até uma grande tragédia. O crescimento da consciência ambiental está dia-a-dia voltada a buscar soluções para os problemas causados ao meio ambiente por indústrias petrolíferas com maior rigor dos agentes dos governos das grandes potências mundiais, de agências não-governamentais de proteção ambiental e da população de uma forma geral sendo ampliado o alcance e rigor nas fiscalizações e efetividade nas atividades de combate aos incidentes tornando-os menos ofensivos ao meio ambiente.

Nascimento et al. [26] aborda que os vazamentos de petróleo e seus derivados podem causar grandes perdas econômicas e ambientais levando a grandes crises dependendo das regiões envolvidas e abrangidas. Quando isso ocorre em oceanos e lagos, a contaminação de faixas de costa, manguezais, pântanos e rios, afetam diretamente tanto a vida local terrestre ou aquática quanto ao turismo.

No último século, mais de 80 desastres envolvendo petróleo ocorreram, de forma acidental ou criminosa em média ou alta gravidade, lançando nos mares e oceanos mais de 7 bilhões de litros. Os dez maiores destes contabilizam a 68% deste total. Segundo reportagem de Vanessa Barbosa da revista EXAME e Frank Hörnke da Deutsche Welle (DW) Comunicação Internacional, conforme evidenciado na Tabela 8, os 5 maiores desastres ambientais, pela quantidade de óleo derramado no ecossistema foram:

Tabela 8 - Cinco maiores desastres ambientais envolvendo Petróleo.

Evento	Ano	Ocorrência	Consequência
GUERRA DO GOLFO/KWAIT	1991	Tropas Iraquianas abriram as válvulas de vários poços petrolíferos após os Estados Unidos invadirem em ofensiva contra as forças de Saddam Hussein	Aproximadamente 240 milhões de galões de petróleo cru no Golfo Pérsico. A mancha de óleo atingiu uma área de mais de 700 quilômetros de costa, além de causar danos graves à biodiversidade da região
GOLFO DO MÉXICO	2010	Um vazamento de gás na plataforma de exploração petrolífera Deepwater Horizon, a 6,4 quilômetros da costa do estado norte-americano de Louisiana, no Golfo do México, provocou uma explosão acidental em 20 de abril de 2010.	Morte de 11 pessoas e vazamento de aproximadamente 206 milhões de galões de petróleo na água atingindo mais de mil quilômetros de costa. Este é contabilizado como o maior desastre ambiental envolvendo petróleo e agressão ao ecossistema.
IXTOC 1	1979	Explosão na plataforma de exploração petrolífera Ixtoc 1, na Bahia de Campeche em 6 de março de 1979.	Vazamento de mais de 1 milhão de galões de petróleo bruto por dia totalizando até o controle do mesmo cerca de 147 milhões de galões se misturando às águas do Golfo do México.
ATLANTIC EMPRESS	1979	Pouco mais de 4 meses após o desastre na plataforma Ixtoc 1, os navios petroleiros Atlantic Empress e Aegean Captain colidiram a poucos quilômetros da Ilha de Tobago, carregando respectivamente 276 mil e 200 mil toneladas de petróleo bruto em 19 de julho.	Com o choque seguido de uma explosão e incêndio, morreram 26 tripulantes. O fogo no Aegean foi controlado e o navio foi rebocado para a costa, derramando pouco petróleo na água, porém o Atlantic Empress afundou dias depois. Foi totalizado o derramamento de aproximadamente 88 milhões de petróleo no Mar do Caribe.
BACIA DO RIO IGUAÇU	2000	Um vazamento da refinaria da Petrobrás em Araucária, Bahia do Rio Iguaçu, no estado do Paraná em 16 de julho de 2000.	Mais de um milhão de galões de óleo foram jogados no meio ambiente. Não está entre os piores do mundo, mas foi um dos principais do Brasil. Alguns meses antes, em 18 de janeiro, no Rio de Janeiro, um dos oleodutos que ligava a refinaria Duque de Caxias (REDUQUE) ao terminal da Petrobrás na ilha D`água se rompeu vazando mais de 340 mil galões de óleo combustível na Bahia de Guanabara.

Fonte: Adaptação do autor [27,28].

Diferentes técnicas e métodos foram desenvolvidos desde estes acontecimentos visando o controle de vazamentos de petróleo em pequenas ou grande escalas variando apenas em função de suas dimensões, condições climáticas, tipo de óleo e ambiente que ocorreram que podem ser químicos [29], biológicos [30], combustão controlada *in situ* [31], recuperação física e mecânica ou com auxílio de acessórios como bombas a vácuo, boias e balões flutuantes [32].

Os métodos físicos são utilizados na limpeza mais profunda com o emprego de lavagem sob pressão ou remoção da camada superficial do terreno atingido. Os químicos e/ou biológicos podem ser empregados em conjunto com os métodos de contenção mecânica, empregando agentes dispersantes [33], gelificantes e surfactantes ou microrganismos que podem degradar o óleo [29,34]. A Bio-remediação é um método de recuperação em longo prazo. Os métodos mecânicos são contenção, deflecção e exclusão. A contenção consiste na disposição de uma barreira para reter o óleo em um lugar com o objetivo de recuperar o óleo. Na deflecção, a mancha de óleo é induzida para uma determinada área sem qualquer tentativa de recuperar o óleo, ou contra um local de contenção onde a recuperação do óleo é mais viável. Já a exclusão, são colocadas barreiras temporárias ou permanente para prevenir que o óleo atinja uma determinada área, normalmente não há tentativa de recuperar o óleo [30].

Os tipos de contenção não mudaram muito ao longo dos últimos 15 anos, porém seus componentes têm utilizado sorventes mais e mais evoluídos para absorver ou adsorver óleo. As barreiras sorventes circulares (tipo linguiça), são mais eficazes na ausência de correnteza com óleos de baixa viscosidades como o óleo diesel. Já as barreiras tubulares (ligados em linha) são mais efetivas para óleos mais viscosos em condições de correntezas ou ações de ondas [35].

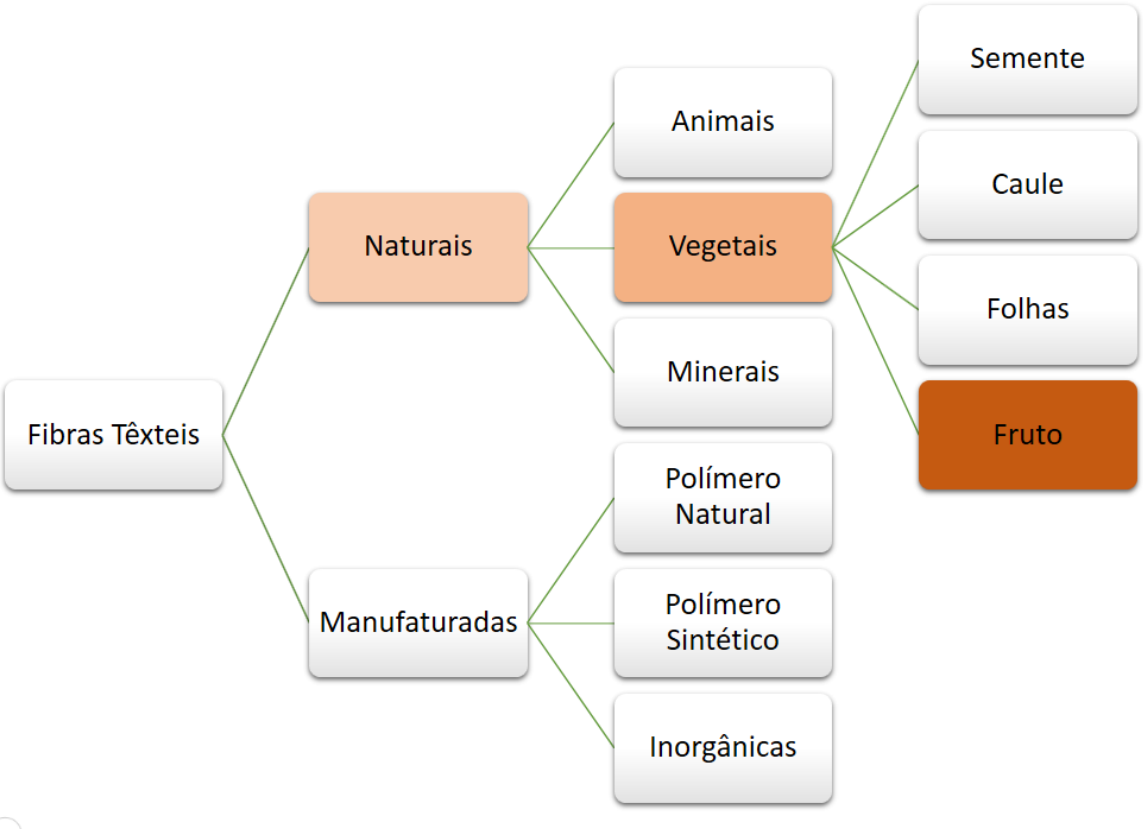
No tratamento de impactos ambientais causados do petróleo e seus derivados em meios aquáticos, um material para ser empregado como sorvente deve possuir caráter oleofílico e hidrofóbico, ou seja, ser capaz de atrair o óleo e repelir a água, sendo viável o uso de fibras naturais para tais fins.

2.3. FIBRAS TÊXTEIS

A Fibra têxtil é o material filiforme provido com características de flexibilidade, finura e tamanho de seu comprimento em relação à dimensão transversal máxima, sendo apta para aplicação têxtil. Em seu processo de fabricação, pode ser transformada em fio ou filamento para ser utilizado em fiação, penteação, tecelagem e cardação dentre outras [36].

As fibras têxteis são classificadas como naturais (oriundas da natureza) obtidas a partir de animais, vegetais e minerais e manufaturadas (obtidas em laboratórios) sendo regeneradas, sintéticas e inorgânicas conforme Figura 13.

Figura 13 - Classificação das Fibras Têxteis.



Fonte: Adaptação do autor [37].

Dentre as fibras naturais, as fibras de origem animal podem vir dos filamentos compostos de fibroína e sericina formando a seda e também com a composição rica

em queratina pela lã ou pelo animal. As fibras vegetais possuem estruturas alongadas, secção transversal arredondada e de acordo com a sua origem podem ser oriundas do folhagens, troncos, folhas e frutos. As fibras de origem mineral são aquelas extraídas de rochas com estrutura fibrosa, composta em sua predominância por silicatos [37].

As fibras manufaturadas, foram desenvolvidas com o objetivo principal de otimização de propriedades mecânicas, térmicas e elétricas em relação às fibras naturais. São subdivididas em polímeros naturais, sintéticos e inorgânicos. Os polímeros naturais foram obtidos a partir de processos químico-mecânicos como o de extrusão onde há a ação de fusão de polímeros naturais e agentes químicos na extrusora. Os polímeros sintéticos, em sua predominância está a derivação do petróleo [37].

As fibras têxteis podem ser empregadas das mais variadas formas que vão desde tecidos e não tecidos usados na indústria do vestuário tanto convencionais quanto funcionalizados, fabricação de compósitos nas indústrias automotivas, aeroespaciais, mobiliárias e de embalagens, medicina, desporto, proteção, arquitetura e construção, geotêxteis para contenção de erosão nos leitos de rios, margens de estradas e nas próprias infraestruturas das mesmas até na indústria alimentícia usadas na conservação de alimentos [38].

Nos primórdios da história, as fibras têxteis eram usadas predominantemente para vestimentas, porém nos dias atuais além das aplicações tradicionais, na indústria da transformação tem evoluído significativamente com os têxteis técnicos, funcionais e biotecnológicos.

Abordando as inovações envolvendo fibras têxteis, estão classificadas em inorgânicas, também conhecidas como fibras de alto desempenho ou super fibras, com características e propriedades de elevada resistência mecânica e térmica em relação a pouco peso sendo fortemente aplicado em soluções de engenharia estrutural como reforço em compósitos [39].

Devido a constante busca na evolução das fibras têxteis visando atender as novas tendências do mercado global, surgiram os têxteis funcionais ou conhecidos também como técnicos. Alguns exemplos desta funcionalização as ações antifúngicas, antivirais, bacteriostáticas, absorventes, antialérgicas, biocompatíveis e geotêxteis dentre outras [40,41] .

Nestes padrões inovadores ainda temos as nanofibras que buscam os padrões mais avançados de inovação na esfera da medicina, biotecnologia, arquitetura, agricultura e moda [42,43].

2.4. CALOTROPIS PROCERA

A *Calotropis Procera*, conhecida também como Flor de seda, Algodão de seda, Algodão de praia, Leiteira, Paininha-de-Seda, Saco-de-Velho, Leiteiro, Queimadeira, Pé-de-Balão, Janaúba e Ciúme [7], é um arbusto rico em látex em sua secreção natural. Embora seja muito pouco pesquisada na área ambiental, porém possui amplo conteúdo científico relacionado na química [44], botânica [45], médicas e farmacológicas [46,47].

Por ser uma planta típica da Ásia, registros remontam sua chegada ao Brasil nos primeiros anos século XX. A *Calotropis Procera* é uma espécie ruderal e veio tipicamente para atuar como planta ornamental, entretanto, devido a seu rápido estabelecimento e adaptação, formando densamentos, foi e é considerada uma planta invasora, podendo ser encontrada atualmente em diversos Estados brasileiros, porém na região nordeste é onde há grandes demandas. Assume o papel dominante por ser capaz de estabelecer-se nos lugares mais improváveis, em condições desfavoráveis, invadindo nichos desocupados nas áreas abandonadas e/ou degradadas física e quimicamente, assumindo um papel de planta indicadora desse tipo de perturbação. Possui acelerado desenvolvimento metabólito, necessitando apenas de 90 dias após semeada para alcançar altura superior à 50 cm e conceber sua primeira floração, atingindo seu ápice como planta adulta e com potencial reprodutivo [48].

Na Figura 14 pode-se visualizar o arbusto da *Calotropis Procera* e seu fruto na Figura 15.

Figura 14 – Arbusto de *Calotropis Procera*

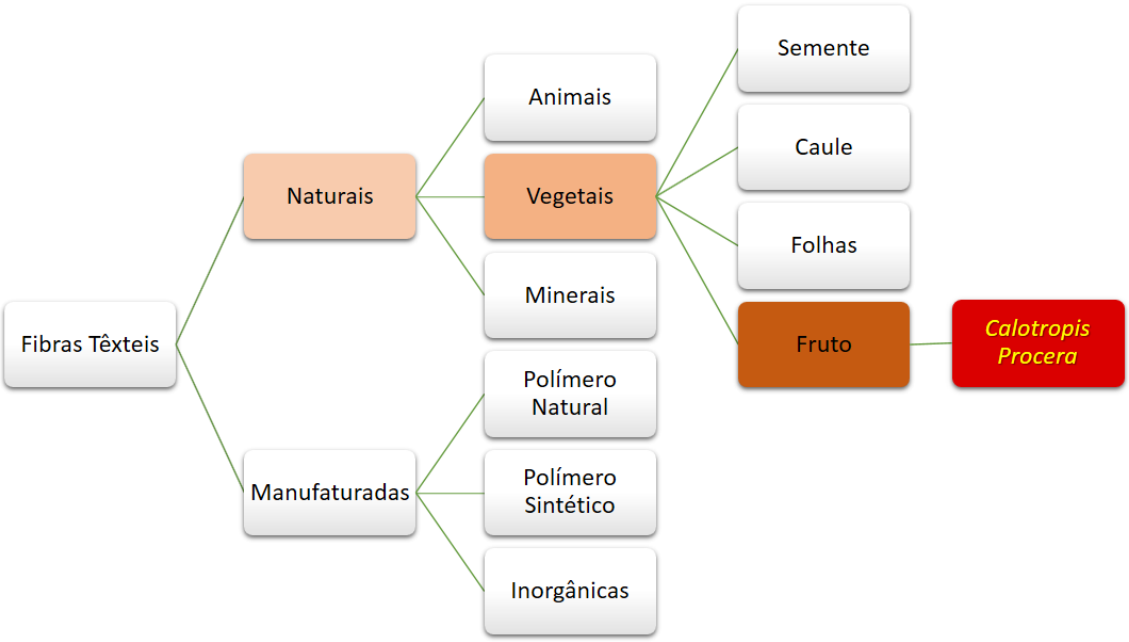
Fonte: Autor.

Figura 15 - Fruto da *Calotropis Procera*. a) fruto em estágio inicial de amadurecimento; b) fruto maduro com as fibras liberadas.

Fonte: Autor.

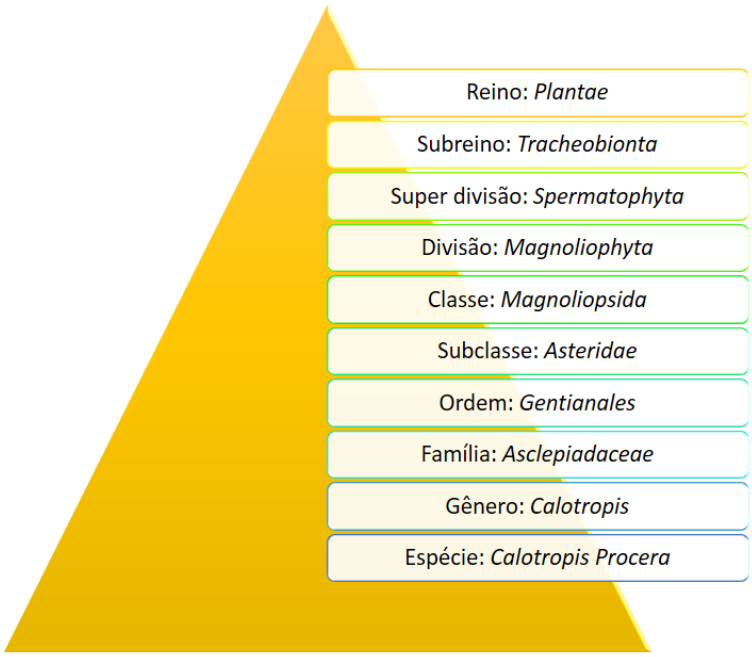
Sua classificação têxtil pode ser verificada na Figura 16 e sua classificação botânica observado na Figura 17.

.Figura 16 – Classificação têxtil da fibra de Calotropis Procera.



Fonte: Adaptado [37].

Figura 17 - pirâmide hierárquica da classificação botânica da *Calotropis Procera*.



Fonte: Adaptado [7]

2.5. FIBRAS NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO

Dentre os inúmeros empregos das fibras têxteis naturais e manufaturadas na indústria petrolífera que vão desde a confecção de vestimentas de proteção, calçados, contenção de incêndios, controle de avarias em plataformas e navios petroleiros, acessórios de proteção individual, revestimentos de tubulações até prevenção e remediação de desastres ambientais dentre outros, o que mais se destaca nos estudos recentes está ligado a formas de se remediar com mais eficiência os estragos causados pelos vazamentos do petróleo e seus derivados no meio ambiente.

2.5.1. FIBRAS MANUFATURADAS (POLÍMEROS SINTÉTICOS)

Produtos sintéticos como o polipropileno, polietileno, Poliestireno e poliuretano são muito utilizados por serem oleofílicos e hidrofóbicos. Estes, são muito utilizadas em remediação de derramamentos como métodos de contenção e remoção agindo como adsorventes.

Mesmo diante de grandes inovações envolvendo fibras de polímeros sintéticos na adsorção de petróleo, suas limitações sempre foram os desafios que ainda não puderam ser superados em relação as fibras naturais no caratés ambiental. Na Tabela 9 pode se visualizar pesquisas realizadas com fibras manufaturadas.

Tabela 9 - Pesquisas realizadas com polímeros sintéticos, seus pesquisadores e referências.

Pesquisador	Resultados da investigação	Referência
Schrader	Concluiu que o polipropileno para contenção não recupera todo o material adsorvido adsorvendo em uma variação de 46 % a 85 %, porém, por não ser biodegradável, seus resíduos contaminam o ambiente de forma similar ao seu produto de origem.	[49]
WEI et al.	Considerou adsorventes de tecido-não-tecido à base de polipropileno como material ideal para a remediação de derramamentos de petróleo devido à sua baixa densidade e baixo teor de água sorvido, entretanto, estes materiais não possuem boa degradação dando origem a um outro resíduo ambiental a ser tratado após a remoção do óleo em meio aquoso.	[50]
Souto et al.	Desenvolveu estudos envolvendo membranas de polietileno de ultra alto peso molecular com a finalidade de aplicá-los no tratamento de efluentes contaminados por petróleo, provenientes do processo de extração.	[51]
Lin et al.	Usou fibras de poliestireno nanoporosas através de eletrofiação para seus estudos na adsorção de petróleo e seus derivados onde obteve aproximadamente uma média de 350 % de adsorção maior que os absorventes naturais e polipropileno não tecido, entretanto, mesmo este material sendo potencialmente importante para a remediação de acidentes de derramamento de óleo e para a remoção de poluentes de petróleo a partir de água, não tem caráter biodegradável.	[52]
Coelho	Menciona em suas pesquisas, no caso do poliuretano, que este possui um agravante em que não pode ser destinado a incineração após sua utilização como adsorvente do petróleo devido a liberação de cianetos, que são substâncias altamente tóxicas.	[7]
Wu et al.	Aborda sobre adsorvente utilizado para a remoção de petróleo através de esponjas de poliuretano, sílica, gasolina e sua capacidade de absorção de óleo com seletividade entre óleo e água, e os resultados mostraram que o adsorvente preparado exibiu elevada capacidade de absorção e uma excelente seletividade. Em 1g do adsorvente preparado pode adsorver mais de 100g de óleo ao mesmo tempo que sua retenção de água era inferior a 0,1g e ainda mostrou uma alta capacidade de reutilização.	[53]

Fonte: Autor.

2.5.2. FIBRAS NATURAIS

As fibras naturais além de serem as primeiras utilizadas estudadas e empregadas na adsorção de hidrocarbonetos, na Tabela 10 pode-se observar o que foi investigado por cada pesquisador.

Tabela 10 - Pesquisas realizadas com fibras naturais, seus pesquisadores e referências.

Pesquisador	Resultados da investigação	Referência
Johnson et al.	Um dos primeiros pesquisadores buscando nas fibras têxteis a solução em remediação de vazamentos de petróleo e derivados, onde propôs um estudo aprofundado sobre diversas fibras têxteis onde cita os métodos de remediação através de remoção física absorvente flutuante, adsorvente de colheita mecânica ligado a tambores rotativos ou cintos agente, colheita mecânica com desnatação mecânico de sucção por bombeamento, tambores metálicos de separação Rotativo, gelificantes, combustão controlada, granulado de vidro de sílica particulado, dispersantes e adsorvente de biodegradação utilizando as fibras naturais de algodão e lã, fibras manufaturadas rayon viscose, acetato de celulose e triacetato de celulose e os polímeros sintéticos de polipropileno, poliacrilonitrila, polihexametileno adipamida (nylon 6.6) e polietileno tereftalato (poliéster).	[54]
Choi e Cloud	Estudaram a comparação de fibras de algodão, serralha, kenaf, polipropileno e serralha com polipropileno onde os resultados foram muito satisfatórios em todas as fibras testadas como adsorventes, mas pode se concluir haveria a real necessidade de substituição total ou parcial dos absorventes sintéticos por naturais por serem benéficos na operação de limpeza do derramamento de óleo tendo boa eficiência na sorção de óleo e incorporando outras vantagens, tais como biodegradabilidade.	[55]
Antony	Pesquisou a fibra de algodão na sorção de petróleo e concluiu que ela descaroçada poderia adsorver até 80 vezes sua massa em óleo, com caroço era menos eficiente adsorvendo até 37 vezes do óleo através do processo de sorção, associado a fibra de kenaf poderia ser utilizada de forma eficiente para remover o óleo da superfície de água, no entanto, a reutilização do material de sorção após a remoção do excesso de óleo a partir do material de sorção tipo não era viável.	[56]
Lim et al.	Abordou sobre a capacidade de adsorção de três tipos de óleo e reutilização das fibras de kapok comparada com um adsorvente comercial de polipropileno onde a capacidade de sorção para os	[57]

	três óleos foram significativamente maiores do que os de polipropileno, apresentou alta capacidade de retenção de óleo, com menos de 8% do diesel e HD40, e 12% da AWS46 absorvida perdido, mesmo após 1 h de gotejamento. Quando aplicado em banhos-de águas sobre o petróleo para reutilização, a fibra de kapok apresentou alta seletividade para os óleos sobre a água. Quase todos os óleos derramados foram removidos com a fibra de kapok e apenas após o quarto ciclo de reutilização que a fibra de kapok chegou ao nível de 30% de perda da capacidade de. As características hidrofóbicas oleofílicas da fibra kapok foi observada, sua excelente capacidade de absorção de óleo e de retenção e também a sua biodegradabilidade.	
Hindi	Em seu estudo sobre algumas características eficientes de materiais Naturais fibrosos na limpeza de derramamentos de óleo, cita que embora existam muitos produtos manufaturados de contenção de vazamentos de petróleo no mercado com altas capacidades de efetividade, além de não serem biodegradáveis, ainda são muito caros não oferecendo melhores custos/benefício para emprego e para ser considerado um bom produto para esta utilização como absorvente, deverá ter características de um material poroso, ser hidrofóbico e oleofílico, ter uma alta taxa de absorção e ser capaz de liberar adsorbato sendo reutilizável, ser baratos e biodegradáveis. Foram analisadas as capacidades de sorção, hidrofobicidade, oleofilicidade de quatro fibras, Kapok, Calotropis Procera, Algodão e lã de ovelha em três tipos de óleo, diesel, de motor e hidráulico. Foi concluído que a fibra de algodão atingiu o maior valor de sorção de óleo seguido da fibra de Kapok, calotropis procera e lã de ovelha, esta fibra com menor interação devido à sua superfície rugosa. Com o aumento da temperatura do óleo, houve a queda de viscosidade e por sua vez dificultando a adesão na superfície da fibra e com a queda da temperatura e aumento da viscosidade houve melhor interação com a superfície da fibra e melhor retenção de óleo por parte dos adsorventes.	[58]

Fonte: Autor

A utilização de fibras naturais em produtos comerciais para combate aos desastres ambientais causados pelo petróleo contribui para gerar riquezas e reduzir o impacto ambiental causado pela produção e descarte uma vez que são biodegradáveis e oriundas de fontes renováveis e alguns ainda são materiais abundantes no nosso ecossistema. Em geral, podem ser reaproveitados ou

incinerados em fornos com produção mínima de gases tóxicos somente relacionados aos hidrocarbonetos agindo como fonte de energia térmica, podem absorver significativamente mais que o seu peso em óleo. Para a melhor sorção em meio marinho, faz-se necessário além da oleofilidade, a característica de hidrofobicidade como um parâmetro determinante na contenção de vazamentos petrolíferos no mar, contendo de forma mais eficaz na região de interação das fases água/óleo com a grande vantagem de biodegradabilidade e suas fontes de obtenção renováveis.

2.6. ADSORÇÃO

O processo de adsorção passou a ser uma alternativa muito utilizada pelos pesquisadores para a resolução de problemas em poluentes diluídos nos efluentes líquidos, sendo dada uma atenção de grande relevância aos efluentes gerados pela indústria do petróleo. Os adsorventes podem ser usados e descartados ou reutilizados por regeneração. As principais características para um processo de adsorção econômica é um adsorvente com significativo custo/benefício para obtenção, capacidade de reutilização por regeneração e descarte biodegradável, bem como o mínimo de resíduos e um bom tempo de vida útil. Os adsorventes naturais vêm se destacando significativamente no campo na recuperação de diversos materiais [59].

Os adsorventes (do latim “sorbere”) são materiais com a capacidade de reterem líquidos. Os mecanismos de sorção dos materiais sorventes são absorção e adsorção, que podem atuar separadamente ou em conjunto. Adsorventes são materiais sólidos e insolúveis em que um líquido ou gás adsorvido é captado aderindo na superfície ou penetra nos poros de sua estrutura molecular causando aumento em seu volume inicial [59].

Os adsorventes podem ser sintéticos ou naturais. As características vantajosas para os materiais adsorventes incluem facilidade de aplicação [50,60], hidrofobicidade quando for atuar em meios aquáticos, alta taxa de adsorção que é a capacidade de retenção do adsorvido, regenerabilidade para reuso através do método de desorção,

biodegradabilidade no caso de fibras naturais e o correto descarte na impossibilidade de regeneração ou biodegradação, dentro das normas ambientais [26].

Os adsorventes sintéticos como poliuretanos, polietileno, poliestirenos e poliéster, apesar do relativo alto custo de obtenção e não biodegradabilidade têm sido muito utilizados em contenções petrolíferas pelas vantagens em caso de reaproveitamento por regeneração da fibra ou desorção e o resíduo gerado no processo de fabricação ser reaproveitado em outros seguimentos como colchões e estufados, além de absorver até duas vezes seu peso, adsorvendo como uma esponja [7]. Os adsorventes naturais são obtidos da natureza, tais como algodão, sisal, bucha vegetal, serragem, rejeitos folhosos, argila, perlita, areia, silicatos, e vermiculitas dentre outros. Eles foram os primeiros a serem utilizados em controles e contenção de vazamentos de materiais químicos perigosos, dentre eles o petróleo. São abundantes na natureza e sua principal vantagem é o baixo custo de obtenção e biodegradabilidade no caso dos orgânicos. Em suas desvantagens estão o baixo grau de adsorção por parte dos orgânicos em alguns casos em comparação aos sintéticos, mão de obra de aplicação mais complexa e envolve maior quantidade de pessoas e quantidade de volume maior volume em relação ao sintético [26].

A adsorção se mostra como um processo eficiente para o tratamento de águas residuais, sendo fortemente utilizada nas indústrias reduzindo de seus efluentes os níveis de materiais orgânicos tóxicos ao meio ambiente. O conceito de adsorção citado por Ruthven consiste em uma operação de transferência de massa, a qual certos sólidos chamados adsorventes ou adsorbentes concentram em sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, adsorvatos ou adsorbatos, possibilitando a separação dos componentes deste fluido [61]. Os componentes adsorvidos se concentram na superfície externa no adsorvente, onde quanto maior for esta área superficial, maior será a quantidade de material adsorvido [62].

Para que haja a adsorção de um líquido ou gás, os adsorventes deverão ser sólidos com aspectos porosos e acordo com a natureza das forças envolvidas, a adsorção pode ser classificada em química (quimissorção) ou física (fisissorção). A

fisissorção é feita através de uma interação relativamente fraca por forças de Van der Waalls similares a forças de atração molecular, já a quimissorção envolve ligações covalentes entre a superfície do adsorvente e adsorbato resultando em uma reação química, bem mais forte que a adsorção física. Existem vários fatores que influenciam o processo de adsorção como a área superficial, propriedades e natureza do adsorvente, propriedades e natureza do adsorbato, temperatura do sistema, condições operacionais e pH do meio. O equilíbrio de adsorção é essencial para se obter parâmetros relevantes para uma análise de adsorção. Quando um adsorvente entra em contato com o adsorbato, ocorre o processo de adsorção. Este processo perdura até que haja em um certo momento um ponto onde não há mais área superficial para que o adsorvente retenha o adsorbato, ou seja a zona de equilíbrio. Este ponto de equilíbrio é onde a capacidade de adsorção é determinada [59].

Adamson e Gast citam as principais diferenças entre a fisissorção e quimissorção como sendo a adsorção química muito específica e nem todas as superfícies sólidas possuem sítios ativos capazes de adsorver quimicamente o adsorbato, de forma que nem todas as moléculas presentes no fluido podem ser adsorvidas quimicamente, sob o aspecto termodinâmico, o calor específico envolvendo a adsorção química é na ordem de calor de reação. A adsorção física, diferentemente da química, não é específica ocorrendo em toda a superfície do adsorvente, sob o ponto de vista termodinâmico, atua em calor a nível de condensação/vaporização [63].

Os processos de separação residual por adsorção, de acordo com Do e Yang [64,65], são baseados em três mecanismos distintos: Estérico (os poros do adsorvente possuem dimensões características, permitindo a entrada de determinadas moléculas, excluindo outras), de equilíbrio (possuem as habilidades dos diferentes adsorventes para reter os diferentes adsorbatos que são adsorvidos conforme cada habilidade) e Cinético (é baseado nas diferentes formas de aderência no adsorvente devido aos variados tipos de poros existentes em tal).

CAPÍTULO 3

3. MATERIAIS E MÉTODOLOGIAS EXPERIMENTAIS

Para a realização deste trabalho foram utilizados os materiais e metodologias conforme descritos sinteticamente abaixo:

- Fibra de *Calotropis Procera*;
  - Microscopia Ótica (MO);
  - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
  - Espectroscopia com Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR);
  - Fluorescência de Raios-X (FRX);
  - Difração de Raios-X (DRX);
  - Termogravimetria (TG);
  - Calorimetria exploratória diferencial (DSC);
  - Densidade;
  - Ângulo de contato.

- Petróleo;
  - Grau API;
  - Densidade;
  - Viscosidade.

- Água salina;
  - pH;
  - Temperatura (T);
  - Oxigênio dissolvido (OD);
  - Sólidos totais dissolvidos (STD);
  - Salinidade pela presença dos íons Na^{+};
  - Condutividade elétrica (CE);

- Processo de Adsorção;
  - Procedimento experimental de adsorção em meio dinâmico para definição de padrões de equilíbrio;

- Medição de teor de óleos e graxas (TOG) – Realizado no efluente bruto e tratado.

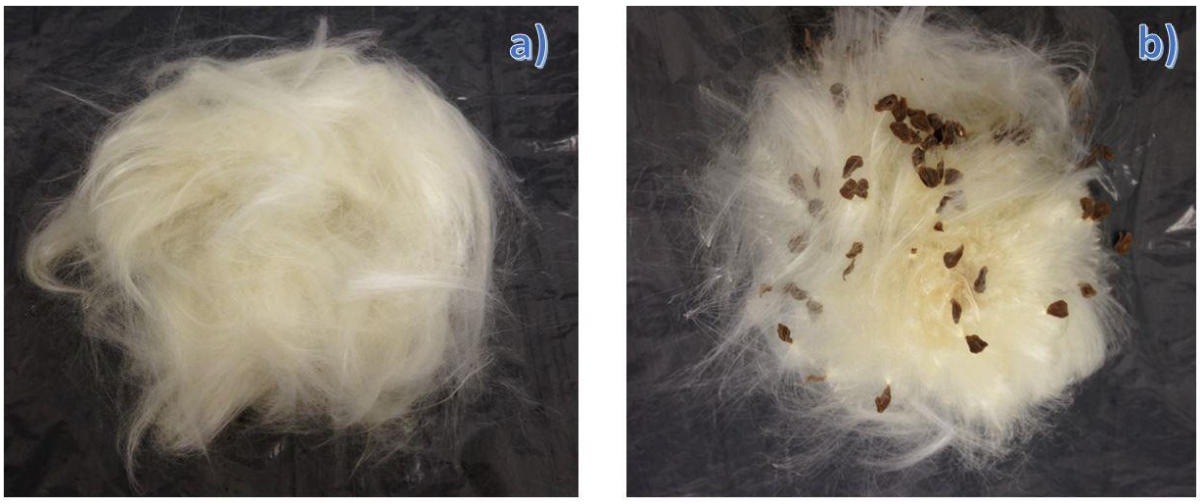
3.1. MATERIAIS

Os materiais usados neste trabalho foram obtidos através das parcerias com o Instituto Federal de Pernambuco no Sertão-Petrolina (IFPE), Central Resources do Brasil e Departamento de Oceanografia e Limnologia (DOL) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte-UFRN.

3.1.1. FIBRA DE *CALOTROPIS PROCERA*

As fibras foram cedidas pela parceria firmada pelo Instituto Federal de Pernambuco (IFPE), Campus Sertão-Petrolina, Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuárias (EMBRAPA) e Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). Foram previamente beneficiadas com a desagregação de cascas e demais impurezas, visualizada na Figura 18.

Figura 18 - Fibra de *Calotropis Procera*. a. limpa; b. retirada do fruto com sementes e impurezas.



Fonte: Autor.

3.1.2. PETRÓLEO

O petróleo utilizado neste estudo foi cedido pela Central Resources do Brasil, estação coletora ponta do mel, na formação do alagamar, localizado em Areia Branca, estado do Rio Grande do Norte [14].

3.1.3. ÁGUA SALINA

A água salina foi obtida do Departamento de Oceanografia e Limnologia da UFRN em um reservatório convencional tipo cisterna de vinil com a capacidade de armazenar 1000L em renovação contínua disposta conforme Figura 19. A água salina foi proveniente da zona costeira de Natal/RN – Brasil, coletada em 6 pontos diferentes e caracterizada através da sonda multiparâmentros HORIBA U-50 Series nos parâmetros de pH, temperatura, oxigênio dissolvido, salinidade pela presença de íons Na^+, sólidos totais dissolvidos e condutividade elétrica.

.

Figura 19 - Esquema de renovação contínua da água salina para o local de retirada no Departamento de Oceanografia e Limnologia da UFRN – Natal/RN - Brasil.

Fonte: Autor.

3.2. METODOLOGIA E ANÁLISE E EXPERIMENTAL

Os experimentos e análises deste trabalho foram realizados no Laboratório químico do Departamentos de Engenharia Têxtil (DET), Laboratórios do Núcleo de Pesquisa em Petróleo e Gás (NUPEG II) do Departamento de Engenharia Química (DEQ), Laboratório de mecânica dos fluidos do Departamento de Engenharia Mecânica (DEM), Laboratórios de análises térmicas e análises estruturais do Departamento de Engenharia dos Materiais (DEMAT), Laboratório do Grupo de Nanoestruturas Magnéticas e Semicondutoras (GNMS) do Departamento de física teórica e experimental (DFTE) da UFRN e Hidrolab Natal.

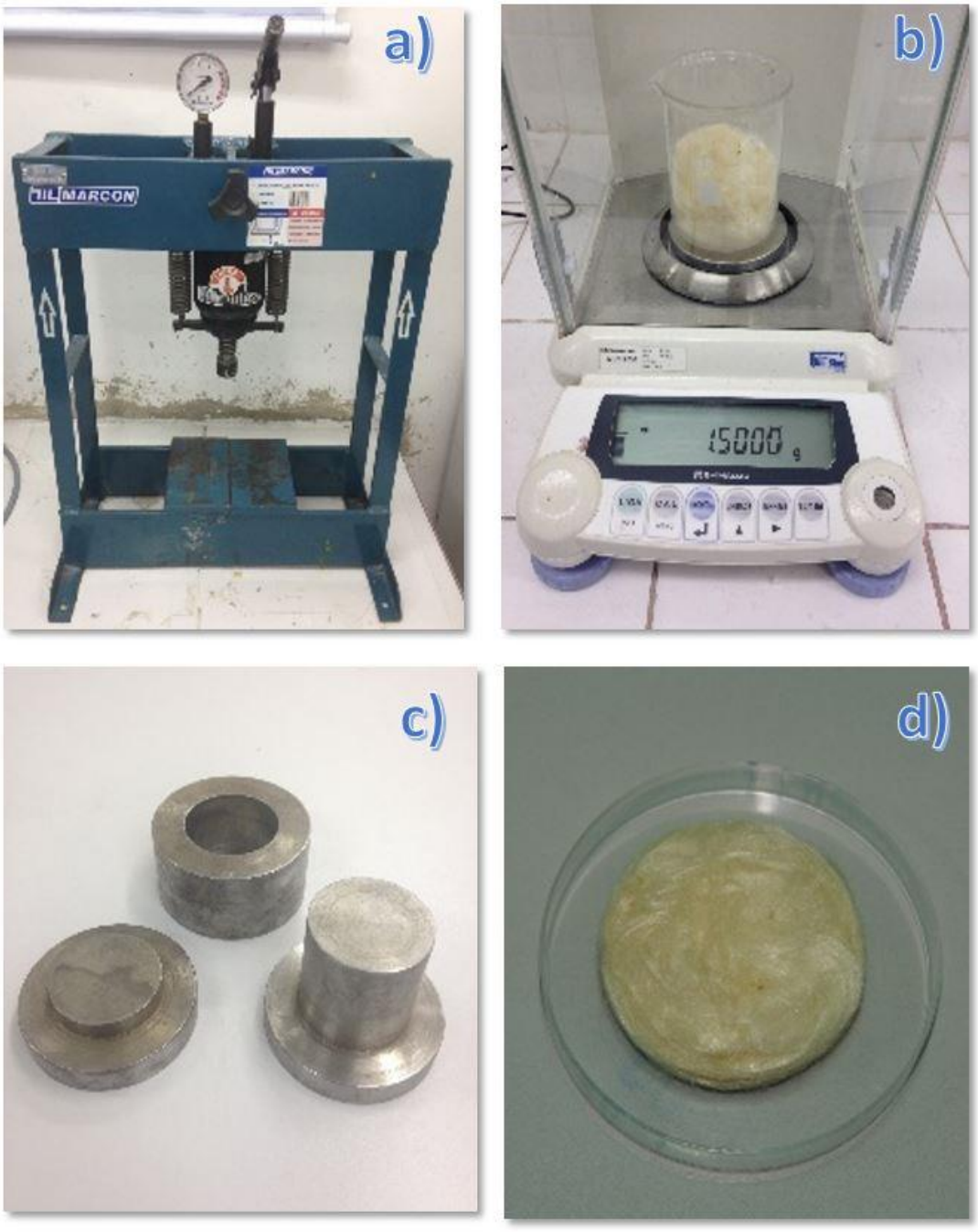
3.2.1. FIBRA DE *CALOTROPIS PROCERA*

O procedimento experimental com a fibra de *Calotropis Procera* foi metodologicamente seguido conforme disposto nas análises em série.

3.2.1.1. CONFECÇÃO DOS CORPOS DE PROVA (DISCO FIBROSO)

Foi separada manualmente a fibra da semente e logo em seguida cortada. A massa de fibra foi pesada em uma balança de precisão SHIMADZU AUY220, conformada num molde de aço em uma prensa hidráulica MARCON MPH-10, visualizados na Figura 20. Após a conformação, as amostras foram secas em temperatura ambiente, num dessecador pelo período de 24 horas. Pode ser visualizado na Figura 20 os equipamentos, moldes, fibra envolvidos no processo de conformação do disco fibroso.

Figura 20 - Equipamentos utilizados para a confecção dos corpos de prova. a. Pressa hidráulica; b. balança de precisão; d. Molde de aço; e c. Disco fibroso.



Fonte: Autor.

3.2.1.2. MICROSCOPIA ÓTICA (MO)

As imagens da fibra da *Calotropis Procera* foram obtidas pelo UCMOS microscope Camera, modelo 03100KPA de fabricação da NOVA Optical System, visualizado na Figura 21, do Laboratório Químico do DET/UFRN.

Figura 21 - Microscópio NOVA UCMOS 03100KPA.

Fonte: Autor

A observação ótica da morfologia estrutural de um polímero está limitada pela capacidade de detecção do olho humano, que é de cerca de 70µm. A microscopia ótica é um método menos complexo para o reconhecimento da morfologia da fibra onde através da percepção visual pode se ter indicação sobre as características estruturais de um dado material, facilitando a identificação. A função do microscópio é de reproduzir uma imagem ampliada do objeto no seu tamanho real incluindo suas informações estruturais que possam ser assimiladas pelo sistema integrado de visão e cérebro. Para a percepção correta da estrutura do material analisado pela microscopia ótica é de suma importância a variação luminosa ou de cor na imagem

projetada que são únicas na percepção visual humana que é muito sensível, compondo assim a resolução, ampliação e contraste definindo as características principais que se deve considerar nesta analise compatíveis com a percepção da visão. Os polímeros não absorvem significativamente a luz e em consequência disso apresentam relativa transparência [66].

3.2.1.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A superfície da fibra foi observada no microscópico eletrônico de varredura de bancada HITACHI modelo TM 3000, Figura 22, resolução de 30nm, fonte de tungstênio, emissão de corrente em 35400nm, corrente do filamento de 1750mA, com tensão de aceleração operando em 15 Kv em modo de redução de carga, localizado no Laboratório de Caracterização Estrutural do DEMAT/UFRN.

Figura 22 - Microscópio Eletrônico de Varredura TM 3000.

Fonte: [55].

Diferentemente do microscópio ótico que usa luz para refletir a estrutura do material visto e estar em escala micrométrica, o microscópio eletrônico de varredura utiliza elétrons e dentre várias vantagens pode-se destacar a resolução, onde uma menor distância entre dois pontos, pode ser visualizado como pontos distintos em uma imagem. Sua utilização principal na microscopia está no estudo de estruturas superficiais ou subsuperficiais de amostras com dimensões relativamente grandes

com imagens de alta profundidade em foco, tridimensionais, proporcionando maior ampliação nos detalhes e melhor nitidez na identificação e interpretação dos resultados apresentados [67].

3.2.1.4. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

O equipamento utilizado para as análises foi o SHIMADZU IRTracer-100 Fourier Transform Infrared Spectrophotometer com o acessório PIKE MIRacle ATR com medição através da pressão do sensor sobre a superfície da fibra com ângulo de 45º e leitura de 20 espectros de infravermelho por segundo e escala de 60.000:1 do Laboratório de Análises Térmicas do DEMAT/UFRN.

A espectroscopia na região do infravermelho é uma das análises moleculares muito utilizadas para identificação dos tipos de ligações químicas e grupos funcionais presentes nos compostos. É um método de caracterização física para análises qualitativas e determinações quantitativas de traços de elementos, sendo amplamente utilizada nas áreas de química de produtos naturais, bem como síntese e transformações orgânicas. Isto é possível porque os átomos que formam as moléculas possuem frequências específicas de vibração, que variam de acordo com a estrutura, composição e o modo de vibração da amostra. Para varrer essa gama de frequência, utiliza-se o espectrofotômetro infravermelho por transformada de Fourier onde o comprimento de onda da luz é absorvido pela fibra identificando as ligações químicas no espectro gerado [68].

3.2.1.5. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (FRX)

Os resultados da fluorescência de raios-x foram analisados no Laboratório de Caracterização Estrutural dos Materiais do DEMAT/UFRN no espectrofotômetro de energia dispersiva SHIMADZU EDX-720 de operando a vácuo com colimador de

10mm com voltagem do tubo de 50kV e corrente do tubo de 625uA para Ti-U e voltagem de 15kV e corrente de 1000uA para Na-Sc.

É uma técnica muito eficiente para determinação da constituição química de amostras cerâmicas, metálicas e polímeros e se baseia na aferição das intensidades dos raios-X emitidos pelos elementos que constituem a amostra mediante estimulação por elétrons, prótons ou íons gerados em aceleradores de partículas ou de ondas eletromagnéticas. Um espectro de raios X detecta os átomos presentes em moléculas de aditivos, catalisadores e cargas minerais dentre outras viabilizando a determinação quantitativa e qualitativa destas cargas. O limite da detecção pode atingir a níveis de partes por milhão (ppm) [69].

3.2.1.6. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

O equipamento das análises de DRX é o RIGAKU de bancada modelo Miniflex II desktop x-ray diffractometer, Figura 23 , do Laboratório do Grupo de Nanoestruturas Magnéticas e semicondutoras do DFTE/UFRN com um tubo de cobre descarregando uma tensão de 30Kv, corrente 15mA em escaneamento continuo de 5 à 80ºC na velocidade de 2º/min e comprimento de onda calculado com base na tensão em torno de 260nm.

Figura 23 - Equipamento DRX do Laboratório de Nanoestruturas Magnéticas do DFTE.

Fonte: Autor.

Análise que consiste em irradiação da amostra com raios-x para que haja a difração de fótons sendo captado pelo sensor e analisado por uma fotomultiplicadora [66]. O sinal elétrico gerado é representado graficamente com a intensidade do sinal na ordenada e na abscissa seu ângulo de espalhamento (2θ). Através deste espalhamento de radiação no plano cristalino da amostra, permite realizar estudos morfológicos nos materiais, determinando seu índice percentual de cristalinidade e sua estrutura cristalina de acordo com os sistemas cristalinos existentes [70].

3.2.1.7. TERMOGRAVIMETRIA E CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (TG/DSC)

A análise de TG e DSC foram realizadas simultaneamente pelo STA 449 F3 NETZSCH com ar sintético no arranjo de 30ºC à 500ºC com taxa de aquecimento de 5ºC/min nos parâmetros de 20/35000 µV/mg para o TG e 20/5000 µV/mg no DSC.

A termogravimetria (TG) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC) são análises térmicas das quais uma propriedade física de um material e seu produto de

reação é medido em função da temperatura onde a perda ou ganho de massa da amostra é determinada em função de temperatura e/ou tempo. Quando a amostra é submetida a análise, é possível conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar em sua massa permitindo que seja estabelecida a faixa de temperatura para adquirir composição química, temperatura de decomposição, desidratação, oxidação e combustão, dentre outras [70].

O método termogravimétrico dinâmico referente à fibra de *Calotropis Procera* registrado na Figura 31, exibe a curva de massa da amostra em função da temperatura, conforme a Equação *2*.

$$\mathbf{m} \rightarrow \mathbf{f}\left(\frac{\boldsymbol{T}}{\boldsymbol{t}}\right) \qquad \text{Equação 2}$$

Onde,

m = Massa da amostra

T = Temperatura

t = Tempo

3.2.1.8. DENSIDADE DA FIBRA

A densidade da fibra foi obtida pelo medidor de densidade GEHAKA DSL-910 em água destilada de densidade 1kg/cm^3 em temperatura ambiente de 25ºC através do peso da amostra seca sobre a balança pela ação da gravidade positiva e da amostra submersa pela ação da gravidade negativa.

Usando o densímetro que atua pelo princípio de arquimedes [71], define-se densidade ou densidade relativa de uma substância como a razão entre sua massa e seu volume. Para se quantificar a densidade de um sólido, usamos a equação [72]:

$$\mathbf{D} = \frac{\mathbf{m}}{\mathbf{V}}$$ Equação 3

Onde:

D = Densidade ou densidade relativa;

m = massa do sólido;

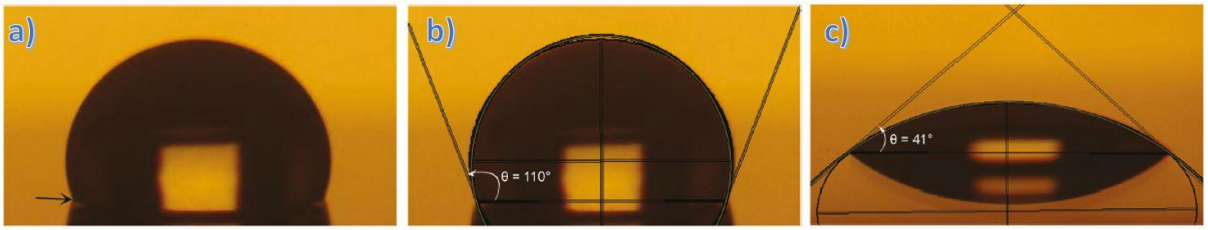
V = Volume do sólido.

3.2.1.9. ÂNGULO DE CONTATO

O ângulo de contato foi medido através do Goniômetro/Tensiômetro modelo Drop Shape Analysis (DSA) 100 da marca KRŰSS com a resolução na imagem de 25 quadros por segundo (FPS) projetada para o software DSA 3 e Ø da agulha de 0,5 mm do Laboratório de Tensoativos do Núcleo de Petróleo e Gás II do DEQ/UFRN com 5µL de água deionizada e amostra de fibra de *Calotropis Procera* contínua com massa de 0,22g, onde na sequência a agulha desce até a base da amostra e deposita o líquido em cima da superfície da amostra para formar o ângulo de contato do líquido com a superfície sólida da amostra

A interação entre uma superfície e um determinado líquido pode ser estudada através da medida do chamado ângulo de contato [73], cuja definição se trata do ângulo entre um plano tangente a uma gota do líquido e um plano contendo a superfície onde o líquido se encontra depositado, conforme mostra a Figura 24.

Figura 24 - Ilustração de ângulo de contato: a. Ponto do Cosθ, b. Cosθ com ângulo hidrofóbico. C. Cosθ com ângulo hidrofílico



Fonte: [74].

O modelo de equação para determinar o ângulo de contato pode ser verificado utilizando a equação de Young [26], Equação 4 e ilustrado na Figura 25.

$$\mathbf{COS\theta} = \frac{\boldsymbol{\gamma_S} - \boldsymbol{\gamma_{SL}}}{\boldsymbol{\gamma_{LV}}} \qquad \text{Equação 4}$$

Onde,

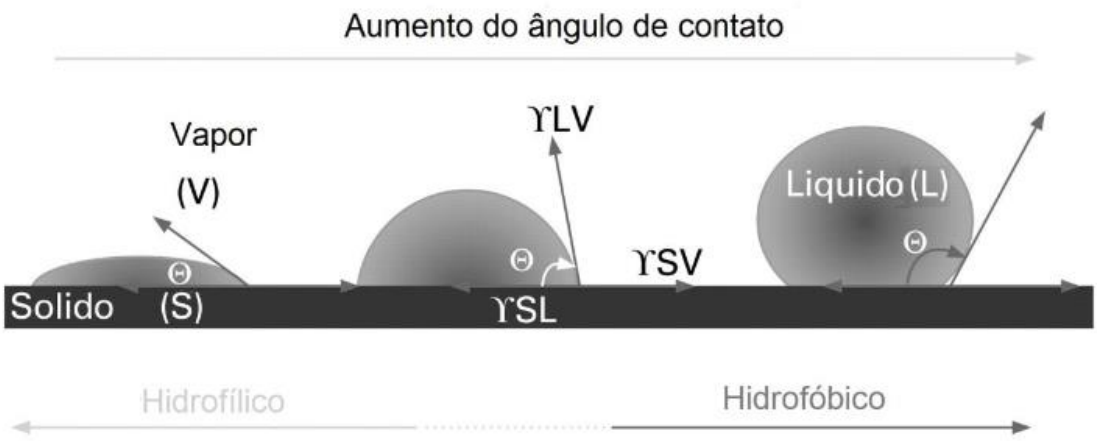
θ = Ângulo de contato;

γ_S = Energia da superfície do sólido em equilíbrio;

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

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

Figura 25 - Eixos de medição do ângulo de contato entre um líquido e uma superfície sólida de acordo com Young.



Fonte: [75].

Através da Equação 4 podemos avaliar o comportamento do espalhamento da gota de água sobre uma superfície sólida com base na medida do ângulo de contato [76]. Segundo esse critério, obtemos [77]:

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

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

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

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

3.2.2. PETRÓLEO

A caracterização do petróleo foi feita obtendo-se o grau API, densidade e viscosidade.

3.2.2.1. GRAU API E DENSIDADE

O Grau API do petróleo obtido foi com valor de 33º, caracterizado como leve e sua densidade encontrada com 0,86 g/cm^3 a uma temperatura de 15,55ºC (60ºF) no Laboratórios Químico Têxtil do DET/UFRN [7].

3.2.2.2. VISCOSIDADE

A viscosidade do petróleo foi analisada pelo Reômetro Brookfield do Laboratório de Tensoativos do Núcleo de Petróleo e Gás II do DEQ/UFRN, como visto na Figura 26, sendo verificada a viscosidade do petróleo dentro de um porta amostra onde um eixo com spindle conectado freado recebeu um torque inicial para giro até o limite de 300 rotações por minuto (RPM) em função de uma temperatura controlada com parâmetros definidos de 10ºC, seguindo um incremento de 5ºC até o limite de 80ºC.

Figura 26 - Reômetro Brookfield do Laboratório de Tensoativos do NUPEG II/UFRN.

Fonte: Autor.

3.2.3. PROCESSO E ENSAIO DE ADSORÇÃO

O procedimento experimental foi definido da seguinte forma:

Tabela 11 - Procedimento experimental para os ensaios de adsorção.

METODOLOGIA DE ADSORÇÃO	
MEIO	Dinâmico
TIPO	Aquoso salino
VOLUME	100 ml
ADSORVENTE	
Tipo	Disco fibroso de Calotropis Procera
Quantidade de amostras	10 unidades
ADSORBATO	
Tipo	Petróleo
Volume	0,25 ml
PARÂMETROS	
Rotação de agito	100 RPM
Tempo de ensaio	30 e 60 segundos

Fonte: Autor

A preparação da amostra com a fibra de *Calotropis Procera*, dispostas em membranas conformadas, se deu na disposição conforme a Tabela 12:

Tabela 12 - Massa discos fibrosos de *Calotropis Procera*.

Nomenclatura da amostra (antes do processo de adsorção)	Massa dos discos fibrosos (g)	Nomenclatura da amostra (após processo de adsorção)
A 30 1	0,0989	AFA 30 1
A 30 2	0,0986	AFA 30 2
A 30 3	0,0980	AFA 30 3
A 30 4	0,0970	AFA 30 4
A 30 5	0,0980	AFA 30 5
A 60 1	0,0931	AFA 60 1
A 60 2	0,0944	AFA 60 2
A 60 3	0,0931	AFA 60 3
A 60 4	0,0947	AFA 60 4
A 60 5	0,0939	AFA 60 5

Fonte: Autor.

Usando a fórmula de Arquimedes [71], na Equação 3, encontramos a massa de óleo em 0,215g para o volume definido.

Foram preparados 5 ensaios com água salina nos volumes de 100ml, dispostas num agitador mecânico com rotação de 100 RPM. O petróleo foi colocado em banho maria na temperatura de 40ºC para que sua viscosidade fosse reduzida obtendo melhor fluidez no manuseio. O óleo após medido e pesado, foi depositado na água salina, formando então o efluente bruto (EB). Para a obtenção deste efluente foi misturado 0,25ml de petróleo utilizando uma seringa graduada de 1ml adicionando em um becker com água salina, mantendo sob agitação em rotação especificada por 60 segundos. Após esse período, foi depositada a membrana adsorvente na solução com o adsorbato e mantido em agitação por mais 30 segundos. Ao concluir este tempo, a membrana foi retirada da solução ficando o efluente classificado como tratado (ET30) e a membrana como amostra de fibra adsorvida (AFA30). Nestas condições foram realizados 5 ensaios.

Toda esta metodologia descrita foi utilizada para o experimento na variação temporal também de 60 segundos classificando pós processo como efluente tratado em 60 segundos (ET60) e amostra de fibra adsorvida em 60 segundos (AFA60).

Os EB e ET (30 e 60 segundos) foram coletados e encaminhados para as análises de teor de óleos e graxas (TOG) na Central Hidrolab Serviços LTDA.

3.2.4. TEOR DE ÓLEOS E GRAXAS

A análise de determinação do teor de óleos e graxas foi pelo método extração via Soxhlet [78]. Os seguintes equipamentos foram utilizados: extrator de óleos e graxas de marca TECNAL, modelo TE 044, estufa de secagem e esterilização NOVA ÉTICA, modelo 402-SDE e balança analítica MARTE, modelo AX2000, além de um sistema de filtração com funil de Büchner e Kitasato.

As análises foram realizadas pela Central Hidrolab Serviços LTDA. O número de ensaios foi de 5 amostras para cada tipo de efluente analisado, para se estabelecer a média aritmética dos dados coletados.

Os resultados foram analisados e enquadrados nos padrões e limites ambientais estabelecidos na resolução 430/2011 – CONAMA que Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução 357/2005 [66].

CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos em todo o estudo seguiram conforme dispostos na sequência apresentada abaixo.

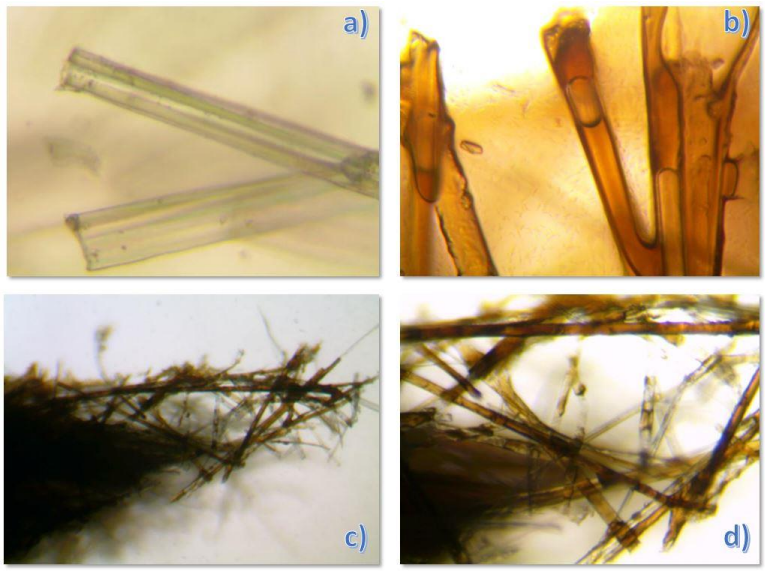
4.1. FIBRA DE *CALOTROPIS PROCERA*

A caracterização da fibra de Calotropis Procera foi obtida através de sua microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia em infravermelho por transformada de Fourier, difração de raios-X, fluorescência em raios-X, termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial, densidade e molhabilidade através da análise do ângulo de contato.

4.1.1. MICROSCOPIA ÓTICA (MO)

Na Figura 27 (a) temos a fibra pura de *Calotropis Procera* sem contato com óleo. Na Figura 27 (b) observamos a presença de óleo retido dentro do lúmen e na Figura 27 (c) e (d) temos a visualização do disco fibroso após o processo de adsorção do petróleo.

Figura 27 - Microscopia ótica da fibra de *Calotropis Procera*. a. fibra crua 40x; b. fibra adsorvida 40x; c e d. disco fibroso após processo de adsorção 5x e10x.

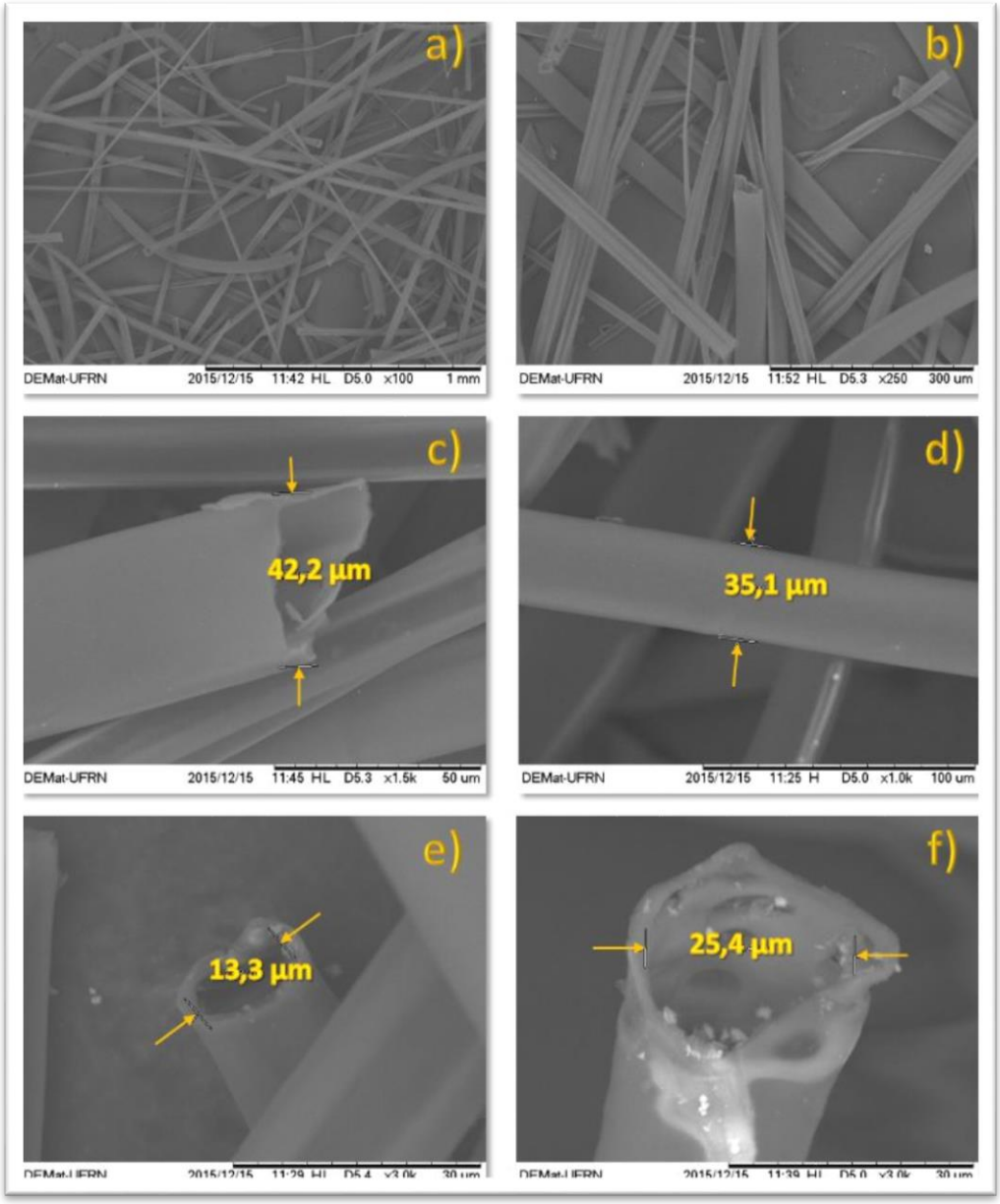


Fonte: Autor.

4.1.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As características da hidrofobicidade das fibras de *Calotropis Procera* podem ser exibidas na Figura 28 (a, b, d, e, f) onde apresentam vazios no interior da fibra que associado à sua forma e disposição aleatória, desfavorecem o acúmulo de água no seu interior. Na Figura 28 (c, d, e, f) temos a aferição de vários diâmetros da fibra, variando entre 13,3µm à 42,2µm.

Figura 28 - Micrografias obtidas pelo MEV da fibra de *Calotropis Procera*.



Fonte: Autor.

4.1.3. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Os picos no espectro identificados na Figura 29 atribuem características intrínsecas de uma fibra celulósica devido a várias ocorrências de picos no espectro com identificação de grupos funcionais, ligações e outras condições. Na faixa entre 3330 à 3350 cm^{-1} observa-se características da presença de ligações de hidroxilas (OH) ligadas, em 1625 cm^{-1} a presença da hidroxila OH de forma única livre no meio [79], no comprimento 2908 cm^{-1} mostra a presença do CH_2 e CH_3 alifático caracterizando presença de cera vegetal [80], no pico 1734 cm^{-1} observa a característica de ligação dupla C=O com alongamento e vibração que estão associados a aldeídos alifáticos, ésteres e cetonas [81], na faixa de 1424 cm^{-1} acontece uma flexão simétrica de CH_2 [82] e alongamento de C-O e C=C [83] característico de lignina [84], na região do espectro em 1368 cm^{-1} encontra-se flexão de CH, em 1314 cm^{-1} detecta-se vibrações de CH_2, no pico 1240 cm^{-1} identifica-se uma ligação dupla C=O com estiramento, no ponto de onda plotado na região de 1034 cm^{-1} observa-se uma ligação simples de C-O e em 896 cm^{-1} detecta-se deformação e alongamento através de COC, CCO e CCH [82].

Em fibras celulósicas, os picos de adsorção de ondas na região de 1423 e 896 cm^{-1} correspondem a frequências relativas à estrutura cristalina e amorfa da celulose [68]. Esta relação tem sido frequentemente utilizada para medição de cristalinidade da celulose em que o CIFTIR é calculado usando a Equação 5 [85]:

$$\mathbf{CI_{FTIR}}(\%) = \left(\frac{\mathbf{I_{1423} - I_{896}}}{\mathbf{I_{1423}}}\right)\mathbf{x\ 100} \qquad \text{Equação 5}$$

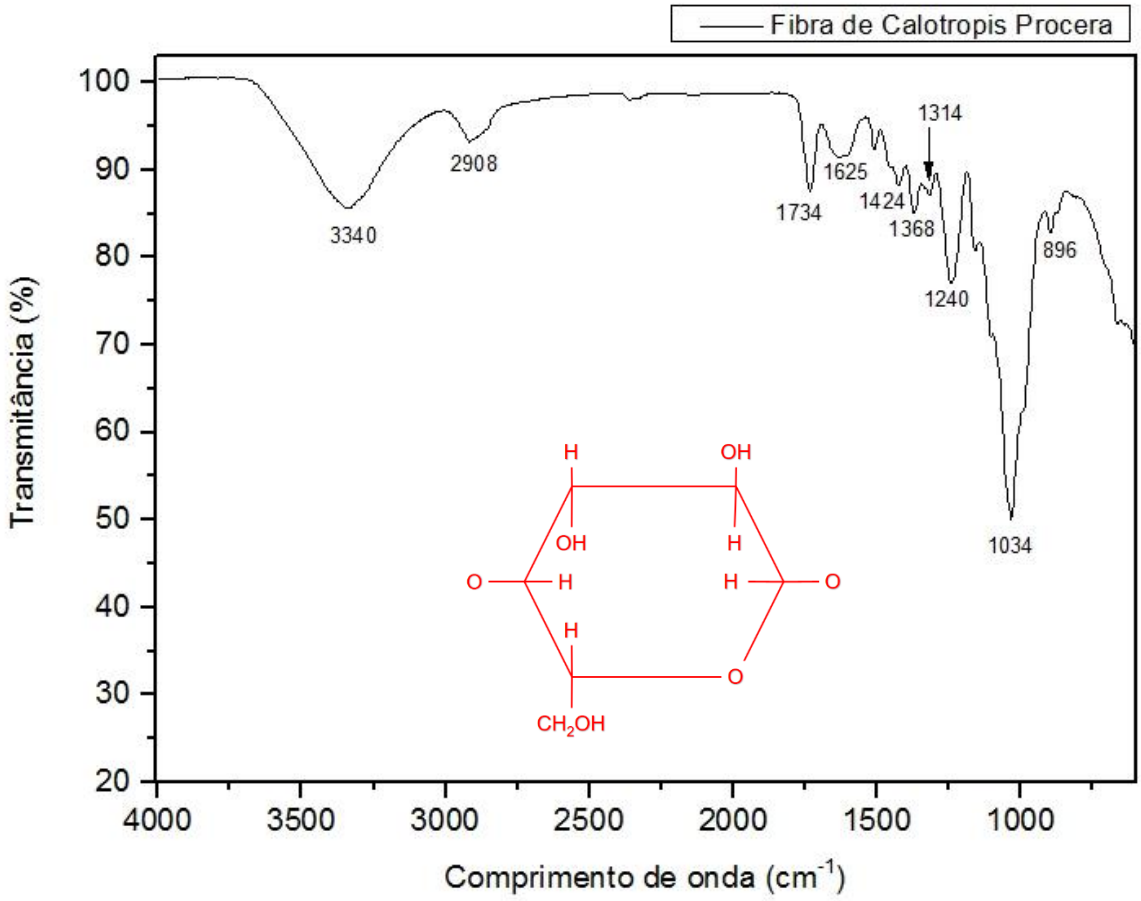
Onde:

CI = Intensidade da cristalinidade

I = Intensidade dado pelo valor resultado do pico no comprimento da onda

A intensidade da cristalinidade nos picos obteve o valor de aproximadamente 37%.

Figura 29 - Gráfico de FTIR da fibra de *Calotropis Procera*



Fonte: Autor.

4.1.4. FLUORESCÊNCIA EM RAIOS-X (FRX)

Foram obtidos os seguintes parâmetros de composição da fibra da *Calotropis Procera* em duas amostras apresentadas na Tabela 13. A composição química de maior percentual em massa está atribuída ao óxido de potássio em aproximadamente 76%.

Tabela 13 - Resultados quantitativos por fluorescência de raios-x (FRX) da composição da fibra de *Calotropis Procera*. FC1 e FC2

	AMOSTRA (%) - C_3H_6 100.000 % - Layer 1 5.000 µm	
Material	**FC1**	**FC2**
K_2O	75.947	75.985
Na_2O	6.336	6.895
SO_3	5.963	6.159
Fe_2O_3	5.132	4.498
P_2O_5	4.215	4.414
MgO	1.922	2.049
SiO_2	0.485	N/D

Fonte: Autor.

4.1.5. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

Comparando o gráfico da fibra de *Calotropis Procera* visualizado na Figura 30 com os da literatura referente a celulose nativa, cânhamo, e kapok, observa-se os dois picos, um menos intenso na região 2θ = 16,203º representando a fase amorfa da fibra celulósica e ou outro mais acentuado na região 2θ = 22,339º indicando a fase cristalina e amorfa. O grau de cristalinidade da fibra foi em torno de 62% ratificando a comparação de outras fibras celulósicas, sendo calculado através da Equação 6 [86]:

$$\mathbf{I_c}(\%) = \left(\mathbf{1} - \frac{\mathbf{A_a}}{\mathbf{A_t}}\right) \mathbf{x\ 100} \qquad \text{Equação 6}$$

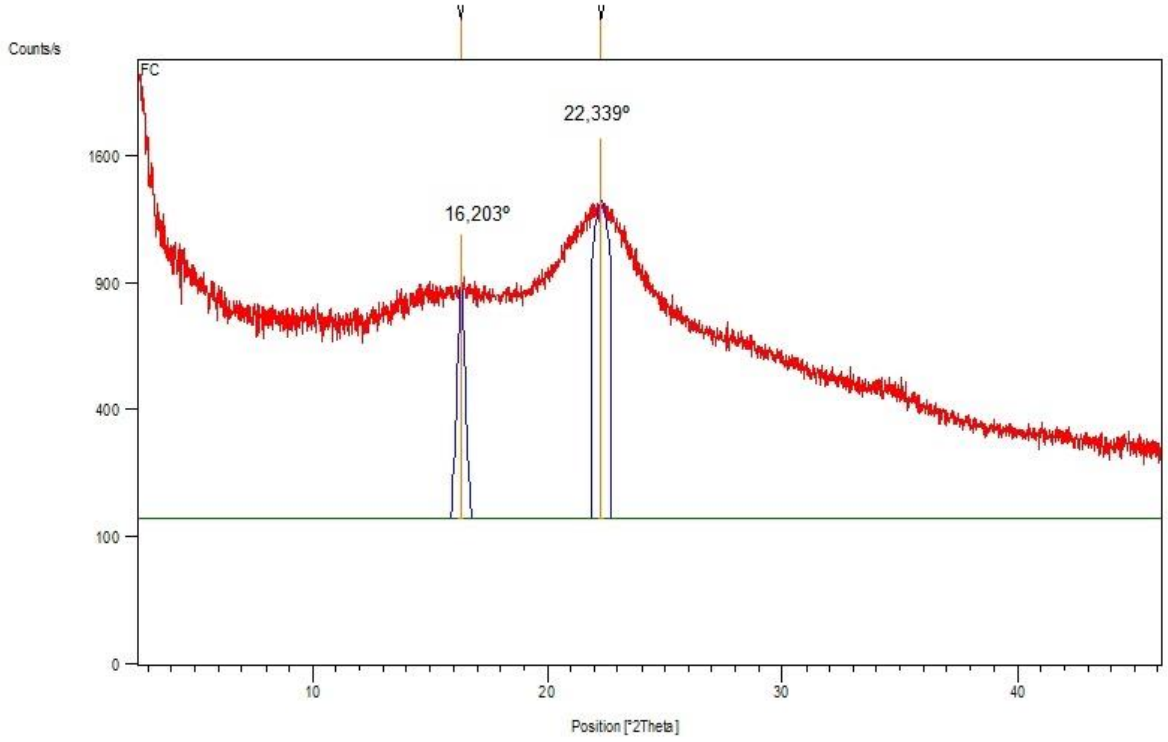
Onde:

I_c = Índice de cristalinidade

A_a = Área da curva referente a fase amorfa

A_t = Soma das áreas de todos os picos, inclusive a curva da fase amorfa

Figura 30 - Gráfico de Difração de Rios-X (DRX) da fibra de *Calotropis Procera* crua.



Fonte: Autor.

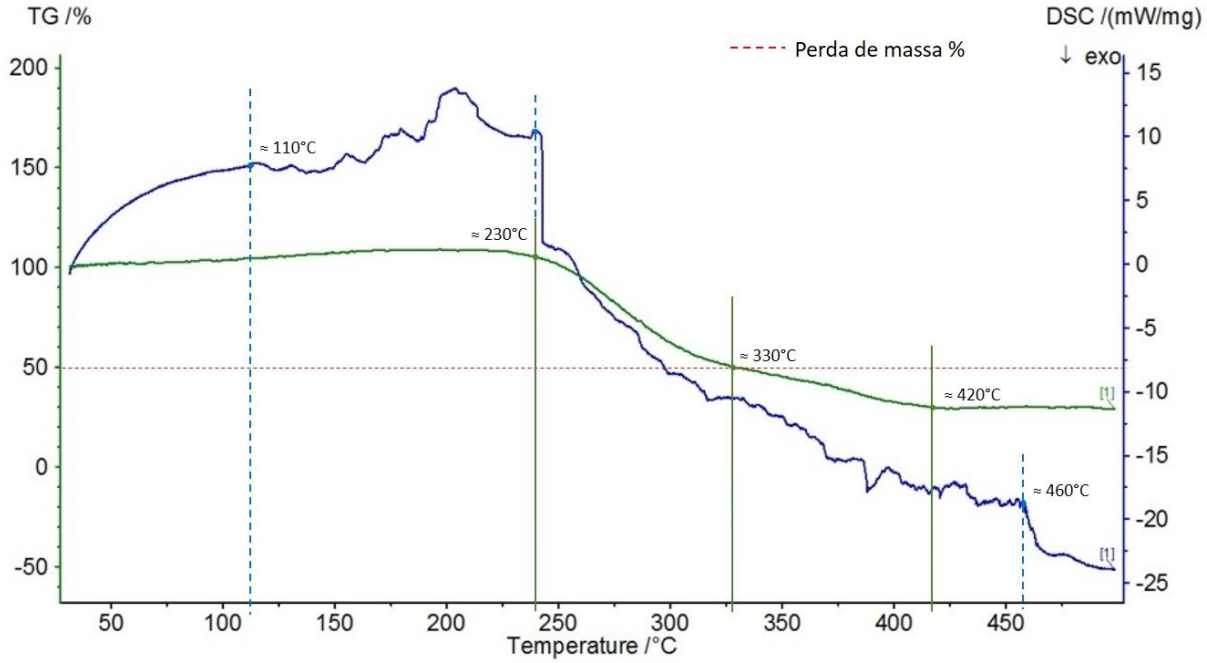
4.1.6. TERMOGRAVIMETRIA E CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (TG/DSC)

A termogravimetria observada na Figura 31 apresenta uma posição da fibra de *Calotropis Procera* termicamente estável até a temperatura de aproximadamente 230ºC onde se inicia uma perda de massa devido a desidratação da fibra. Entre cerca de 230ºC e 420ºC está o intervalo de reação térmica ocorrendo o processo de decomposição da fibra. Na temperatura aproximadamente de 330ºC a fibra perdeu cerca de 50% de sua composição total. Após 420ºC inicia o processo de carbonização, ocorrendo a segunda estabilidade térmica da amostra, ocasionando a degradação total da fibra de *Calotropis Procera*.

Na calorimetria, visualizamos um desvio endotérmico de linha de base até a temperatura de aproximadamente 110ºC, onde ocorre a liberação de energia, sem comprometer significativamente sua composição fibrosa. No intervalo entre 110ºC até

230ºC acontecem vários picos endotérmicos característicos de perda de massa da amostra, vaporização de água, desorção de fluídos e reações de redução, porém, ao atingir o pico em torno de 230ºC, há um desvio de linha de base onde a partir deste ponto na Figura 31, pode-se perceber uma variação exotérmica de instabilidade e vários picos indicando possíveis cristalizações e recristalizações associadas com a degradação oxidativa da fibra. Ao ultrapassar a temperatura de 460ºC, observa-se um desvio exotérmico de linha de base apresentando um pico característico de recristalização, entretanto a fibra já se encontra em sua degradação total, havendo somente matéria inorgânica nesta fase de carbonização [87].

Figura 31 - Gráfico de resultados de TG/DSC da fibra de *Calotropis Procera*.

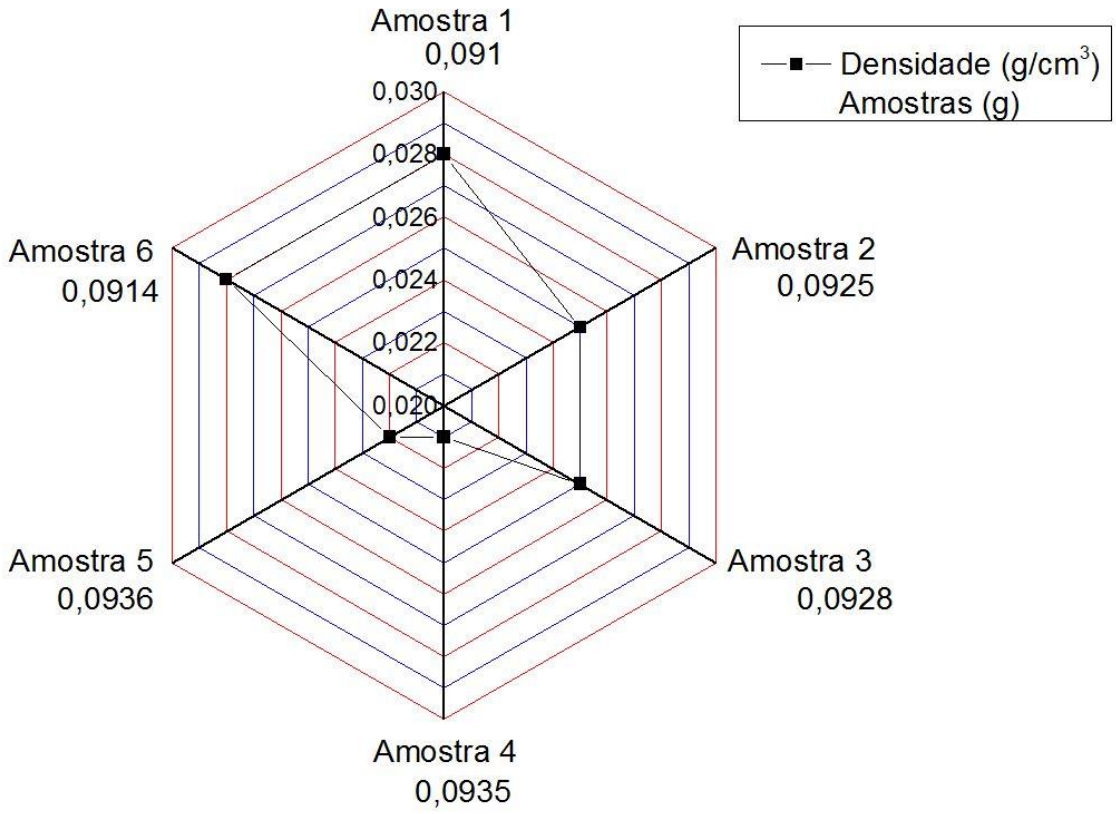


Fonte: Autor.

4.1.7. DENSIDADE DA FIBRA

As 6 amostras submetidas ao teste de densidade apresentaram uma média de 0,024 g/cm^3 em sua concentração em função da massa da fibra conforme gráfico constante na Figura 32.

Figura 32 - Gráfico de intensidade da fibra de *Calotropis Procera*.

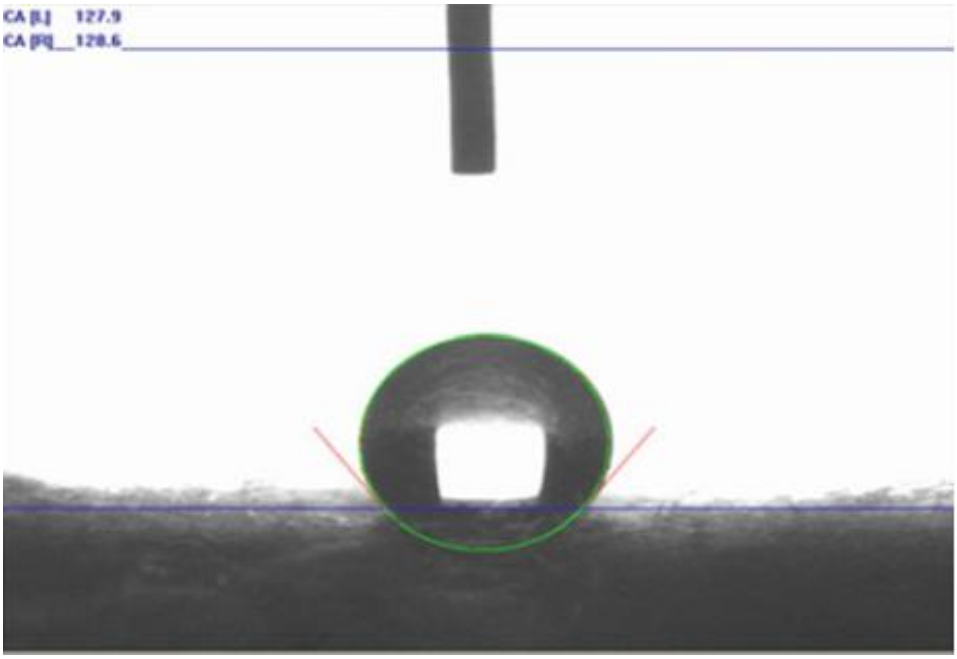


Fonte: Autor.

4.1.8. ÂNGULO DE CONTATO

Utilizando a metodologia estudada e aplicada para obtenção do ângulo de contato através da gota séssil e análise da superfície da gota [88,89], conforme modelo de Young [26], foi encontrado o resultado de aproximadamente 123º, caracterizando a fibra de *Calotropis Procera* como hidrofóbica, conforme visualizado na Figura 33.

Figura 33 - Análise gráfica do ângulo de contato da fibra de *Calotropis Procera*.



Fonte: Autor.

4.2. PETRÓLEO

O Petróleo foi caracterizado pelo seu grau API de 33º, densidade de 0,86 g/cm3 na temperatura de 15,55ºC e sua viscosidade abordado na sequência [7].

4.2.1. VISCOSIDADE

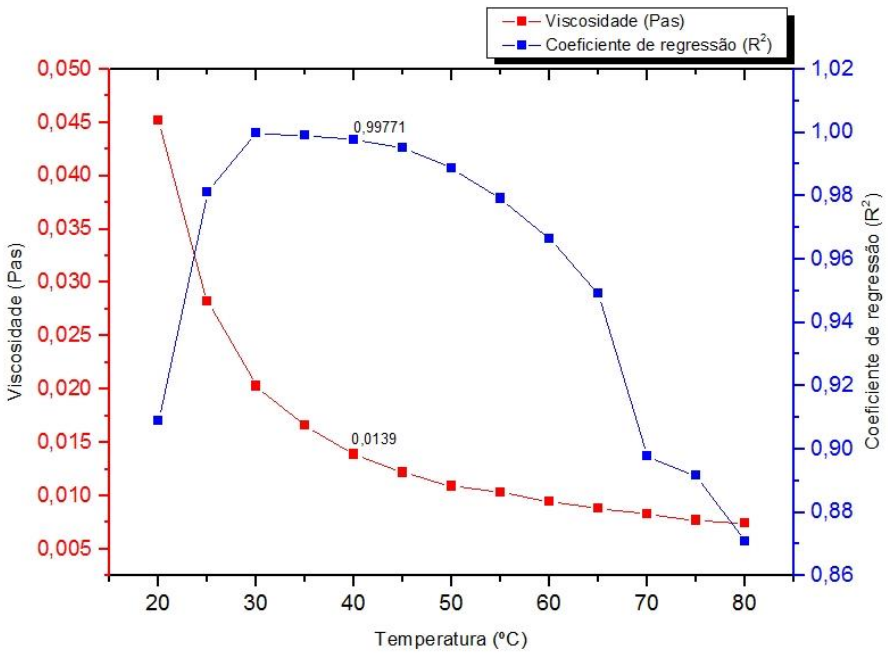
Conforme observado na Tabela 14, houve uma queda de viscosidade significativa conforme aumento da temperatura. No gráfico ilustrado pela Figura 34, pode se observar as variações de viscosidade e coeficiente de regressão linear (R^2) em relação a temperatura e a faixa de melhor coeficiente em relação a viscosidade e temperatura do óleo que está entre 30ºC e 45ºC.

Tabela 14 - Viscosidade do petróleo em relação a temperatura.

TEMPERATURA (ºC)	VISCOSIDADE (Pa-s)	COEFICIENTE DE REGRESSÃO (R^2)
20	0,0452	0,90884
25	0,0282	0,98125
30	0,0203	0,99971
35	0,0166	0,99898
40	0,0139	0,99771
45	0,0122	0,99503
50	0,0109	0,98874
55	0,0103	0,97917
60	0,0095	0,96641
65	0,0088	0,94908
70	0,0083	0,89787
75	0,0077	0,89169
80	0,0074	0,87091

Fonte: Autor.

Figura 34 - Gráfico de viscosidade e coeficiente de regressão em função da temperatura na análise de viscosidade do óleo.



Fonte: Autor.

4.3. ÁGUA SALINA

Na Tabela 15 encontra-se a caracterização realizada pelo Departamento de Oceanografia em seis pontos de coleta da água salina no reservatório em parâmetros ambientais com seus respectivos valores médios, a saber: temperatura (29,97 ºC), pH (7,72), condutividade elétrica (29,45 mS/cm), oxigênio dissolvido (7,48 mg/L), sólidos totais dissolvidos (18,27 g/L) e o percentual de Na^+ na composição da salinidade (1,82 %). A salinidade das águas costeiras possui níveis mais baixos em comparação aos oceanos que possuem uma média de 35 ‰ [90].

Tabela 15 - Parâmetros de caracterização da água salina.

Descrição da amostra	P1	P2	P3	P4	P5	P6	Média Obtida	Desvio Padrão
Data	20/11/2015							
Hora	09:46	09:47	09:49	09:50	09:53	10:00		
Temperatura (T) ºC	29,88	29,88	29,91	29,95	30,03	30,15	29,97	0,097
pH	7,15	7,17	7,83	8,13	7,95	8,07	7,72	0,405
Condutividade Elétrica (CE) (mS/cm)	29,5	29,5	29,5	29,4	29,4	29,4	29,45	0,050
Oxigênio Dissolvido (OD) (mg/L)	7,45	7,42	7,42	7,49	7,56	7,54	7,48	0,055
Sólidos Totais Dissolvidos (SDT) (g/L)	18,3	18,3	18,3	18,3	18,2	18,2	18,27	0,047
(%) de Na^+ na salinidade	1,82	1,82	1,82	1,82	1,82	1,82	1,82	0,000

Fonte: Autor.

De acordo com o valor médio de CE [91] em 29,45 mS/cm e STD em 18,27 g/L, podemos constatar a classificação da água como salina conforme valores dispostos na Tabela 16 [92].

Tabela 16 - Faixas de condutividade elétrica e sólidos totais dissolvidos de águas.

TIPO DE ÁGUA	C. E. (CE) (µs/cm)	S. T. D. g/L
Doce	< 100	< 0,06
Baixa a média salinidade	100 à 750	0,06 à 0,5
Alta salinidade	750 à 2250	0,5 à 1,4
Salinidade extremamente alta	2250 à 5000	1,4 à 3,1
Hipersalinas	> 5000	> 3,1

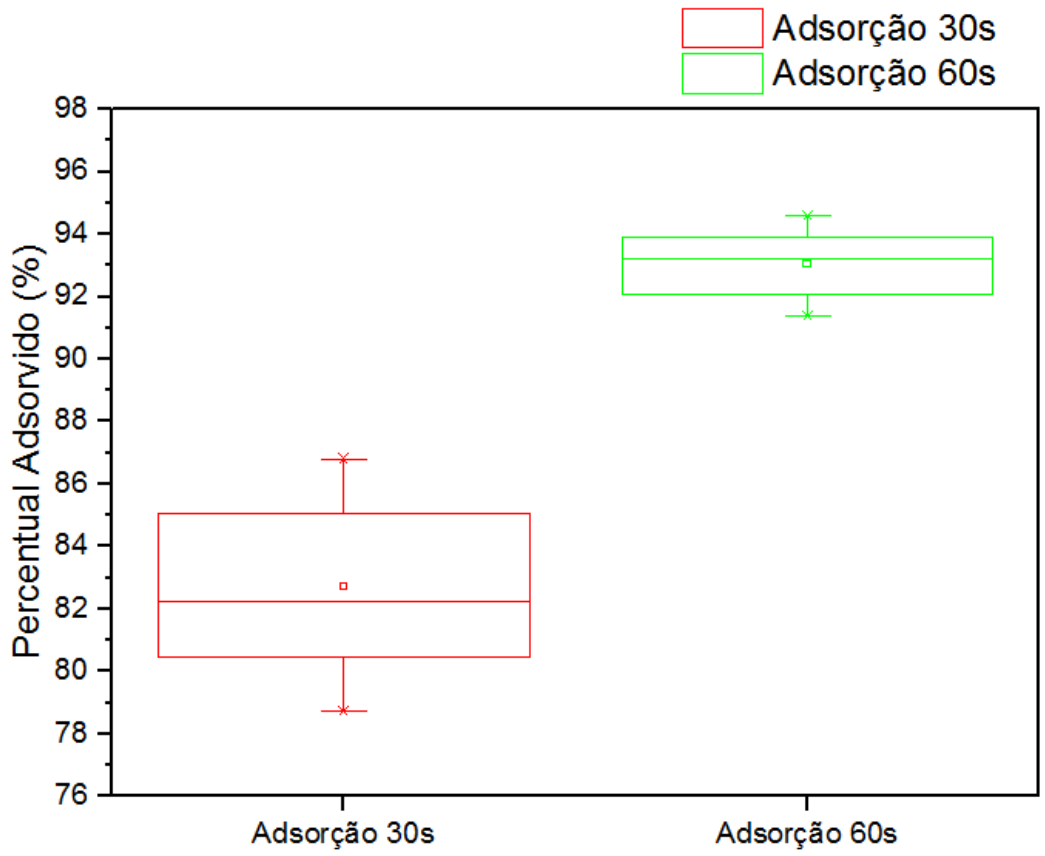
Fonte: [93].

4.4. ANÁLISE AMBIENTAL

4.4.1. PROCESSO DE ADSORÇÃO

As amostras submetidas ao ensaio de adsorção em meio dinâmico pelo tempo de 30 e 60 segundos apresentaram resultados conforme Tabela 24 e Tabela 25 dispostas no anexo A, respectivamente, e de acordo com tais resultados, pode-se observar que nos ensaios de adsorção em meio dinâmico no tempo de 60 segundos encontrou-se o percentual médio de retenção de óleo em torno de 93,29%, enquanto que no tempo de 30 segundos foi de 82,23%, conforme visualizado na Figura 35.

Figura 35 - Gráfico de percentual de adsorção da fibra de *Calotropis Procera* em meio dinâmico.



Fonte: Autor.

4.4.2. TEOR DE ÓLEOS E GRAXAS (TOG)

Nas águas naturais, os óleos e graxas acumulam-se nas superfícies, podendo trazer sérios problemas ecológicos por dificultar as trocas gasosas que ocorrem entre a massa líquida e a atmosfera, especialmente a de oxigênio. Os hidrocarbonetos, quando estão na natureza, são geradores de diversos problemas ambientais. Por serem substâncias apolares, não possuem afinidade com água e, por isso, não se diluem, acumulam-se em praias e margens de rios, se aderem às guelras de alguns peixes causando asfixia, encrostam na penugem de aves impedindo de voar, prejudicam a penetração da luz na superfície dos corpos d`água, trazendo inúmeros problemas ecológicos e estéticos [94].

A análise de teor de óleos e graxas (TOG) é amplamente utilizada como parâmetro de qualidade da água. O controle dos descartes de óleos e graxas na água produzida, por exemplo, originada na produção de óleo é de grande importância na indústria de petróleo, pois trata-se de um parâmetro requerido pela legislação, e é um componente importante no controle do processo.

A legislação federal representada pela Resolução no 430/2011 do CONAMA, por sua vez, estabelece os limites máximos de 50 mg/L para óleos de origem vegetal e gorduras animais, e 20 mg/L para óleos minerais. Cabe ressaltar que, para o atendimento desta determinação, o método analítico atualmente empregado de extração com solvente, não possui capacidade de diferenciar os diversos tipos de materiais oleosos, sendo necessário o emprego de espectrofotometria na região ultravioleta (UV) visível (região abaixo de 400 nm). O atendimento ao padrão de apenas 20 mg/L para óleos minerais pode ser muito difícil em diversos casos, embora em termos ambientais seja benéfico por ser bastante restritivo [95].

De acordo com a média aritmética aplicada as análises de TOG (mg/L) temos que:

a. Efluente Bruto (amostras não submetidas ao processo de adsorção com os discos fibrosos de *Calotropis Procera*) – Valor médio de TOG igual a 92 mg/L. Neste resultado evidenciamos o não atendimento aos padrões definidos pela Resolução N. 430/2011 – CONAMA;
b. As amostras tratadas no processo de adsorção dinâmica com os discos fibrosos de *Calotropis Procera* no tempo de 30 segundos - Valor médio de TOG de 22,5 mg/L. De acordo com a Resolução N. 430/2011, também não atende aos padrões estabelecidos;
c. Já as amostras tratadas no processo de adsorção dinâmica com os discos fibrosos de *Calotropis Procera* no tempo de 60 segundos tiveram um valor médio de TOG abaixo de 20mg/L, atendendo o que se estabelece na referida resolução.

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSÃO

A fibra de *Calotropis Procera, c*omo bioadsorvente, pode ser considerada eficiente para remoção dos hidrocarbonetos em meio salino apresentando uma taxa de adsorção significativa por ser hidrofóbica, oleofílica e biodegradável, além de estar disponível para aquisição em abundância nas regiões de vegetação semiáridas do Brasil.

A microscopia ótica (MO) exibiu as características translúcidas peculiares das fibras de origem vegetal e pelas micrografias obtidas na microscopia eletrônica de varredura (MEV) das fibras cortadas, visualizou-se os tamanhos e os diâmetros variados das fibras, caracterizando também sua distribuição aleatória. Indicações da hidrofobicidade pela estrutura oca e pelos vazios no interior da fibra e a cristalinidade devido a sua superfície muito lisa e sem formato rugoso, também puderam ser constatadas.

Nos espectros de infravermelho (FTIR), por ser uma fibra celulósica, foram destacados os picos na região entre 1423cm^{-1} e 896cm^{-1}, correspondendo respectivamente à estrutura cristalina e amorfa da fibra de *Calotropis Procera*, onde a intensidade da cristalinidade nestes picos obteve o valor de aproximadamente 37% ratificada pela difração de raios-x (DRX) através dos picos, sendo um brando na região próxima de 2θ = 16º representando a fase amorfa, e por volta de 2θ = 22º a fase cristalina e amorfa com grau de cristalinidade em torno de 62%.

Na fluorescência de raios-x (FRX) foi quantificada a composição da fibra de *Calotropis Procera* com aproximadamente 75,9% de K_2O, destacando-se como o maior índice de sua composição, seguido de 6,8% Na_2O, 6,1% SO_3, 4,4% Fe_2O_3, 4,4% P_2O_5 e 2% de MgO.

A termogravimetria (TG) aborda o comportamento termicamente estável da fibra com baixo índice de perda de massa até a temperatura média de 230ºC, onde se inicia o processo de decomposição da fibra até aproximadamente 420ºC, ocorrendo a degradação total da fibra por carbonização. Na temperatura de 330ºC, temos a

perda de 50% de massa da composição total da fibra. Até a temperatura de 110ºC não foi identificado degradações significativas da fibra, ocorrendo apenas um desvio endotérmico discreto de linha de base. As perdas de massa intensivas só foram constatadas a partir da temperatura de 230ºC.

Foi encontrada a densidade média da fibra de *Calotropis Procera* em 0,024 g/cm^3 em função de sua massa confirmando as características de boa estabilidade da fibra.

O ângulo de contato foi encontrado rudimentarmente na faixa média de 161º caracterizando que a fibra de *Calotropis Procera* é super hidrofóbica, pela retração em relação à análise feita com água destilada.

O petróleo foi caracterizado com o grau API de 33º, densidade de 0,86 g/cm^3 e suas viscosidades nas temperaturas entre 20ºC e 80ºC.

Os ensaios de adsorção foram realizados na viscosidade de 0,0139 Pas, equivalente a temperatura de 40ºC e coeficiente de regressão linear de 0,99771.

A água salina foi caracterizada com os valores médios de pH 7,72, temperatura 29,97ºC, condutividade elétrica 29,45 mS/cm, oxigênio dissolvido 7,48 mg/L, sólidos totais dissolvidos 18,27 g/L e percentual do íon Na^+ na composição da salinidade de 1,82%. De acordo com os dados do ensaio de CE foi confirmado e classificada a água como salina.

No processo de adsorção em meio dinâmico, os melhores resultados foram no tempo de 60 segundos, onde as membranas ficaram dispostas no efluente com a média de 93% de petróleo adsorvido, mostrando ser mais eficiente na remoção de hidrocarbonetos em meio salino, em comparação com 82% de petróleo adsorvido para as membranas utilizadas nos ensaios de adsorção no tempo de 30 segundos.

Tais resultados também são confirmados pelas membranas de fibra de *Calotropis Procera* nas análises de teor de óleos e graxas (TOG) onde o processo de

adsorção no tempo de 60 segundos apresentou uma média menor que 20 mg/L, atendendo os limites estabelecidos pela resolução 430/2011 do CONAMA.

Os resultados de TOG do processo de adsorção realizado com as membranas de fibra de *Calotropis Procera* em um tempo de 30 segundos, obtiveram resultados acima dos valores permitidos de óleos e graxas de origem mineral definidos pela referida resolução.

Diante de todos os ensaios e caracterizações realizadas na fibra de *Calotropis Procera*, com o objetivo de remover hidrocarboneto através do processo de adsorção em meio salino pelo sistema dinâmico, constata-se a eficiência e viabilidade no tratamento de efluentes da indústria petrolífera em maio salino, contribuindo para a preservação ambiental.

TRABALHOS PUBLICADOS COMO CO-AUTORIA

1. 2nd International Conference on Natural Fibers. Removal of crude oil using a new natural fiber – *Calotropis Procera*, Azores, Portugal, ICNF 2015.

2. International Conference on Chemical and Biochemical Engineering. New application of natural fiber *Calotropis Procera* for treatment of oil industry efluent, Paris, France, 2015.

3. Nascimento J. H. O. Et al – Natural Fibres: Advances in Science and Technology Towards Industrial Applications. Spring, 12, 2016. DOI 10.1007/978-94-017-7515-1_9, ISBN: 978-94-017-7513-7

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Analisar a cinética de Adsorção do processo adsorvente/adsorbato na relação da fibra de Calotropis Procera e o petróleo no meio salino;
- ✓ Desenvolvimento de um material têxtil (produto) de contenção de petróleo baseado em fibras naturais adsorventes.
- ✓ Analisar o processo de adsorção de hidrocarbonetos em diferentes padrões de viscosidade do petróleo;
- ✓ Analisar o processo de adsorção em outros derivados do petróleo;
- ✓ Analisar o processo de adsorção de metais na água produzida da indústria do petróleo;
- ✓ Analisar o processo de desorção para reaproveitamento da fibra.

REFERÊNCIAS

1. MIRANDA; ET AL. Avaliação de tecnologias de remediação em zonas costeiras impactadas pela indústria de petróleo. **Revista Eletrônica de Energia**, v. 4, n. 1, 2014.
2. CANTAGALLO; ET AL. Limpeza de ambientes costeiros brasileiros contaminados por petróleo: uma revisão. **Pan-American Journal of Aquatic Sciences**, v. 2, p. 1-12, 2007.
3. SANTOS, F. S.; ET AL. Avaliação da eficiência do processo de coagulação/floculação aplicado ao tratamento primário de efluente da indústria petroquímica. **Engevista**, v. 16, p. 404-413, 2014.
4. MARTINS, S. S. S.; ET AL. PRODUÇÃO DE PETRÓLEO E IMPACTOS AMBIENTAIS: ALGUMAS CONSIDERAÇÕES. **HOLOS**, v. 6, p. 54-76, 2015.
5. CARDOSO, L. C. Petróleo do poço ao posto. **Qualitymark Editora Ltda**, 2005.
6. THOMAS, J. E. Fundamentos de engenharia de petróleo. **Interciência: Petrobrás**, Rio de Janeiro, RJ - Brazil, 2004.
7. COELHO, M. P. G. Estudo do potencial das fibras de Ceiba Pentandra (Kapok) e Calotropis Procera como adsorventes de petróleo. **DISSERTAÇÃO DE MESTRADO - UFRN - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica**, 2015.
8. MILANI, E. J.; ET AL. Petróleo na margem continental brasileira: geologia, exploração, resultados e perspectivas. **Brazilian Journal of Geophysics**, v. 18, n. 3, p. 351-396, 2000.
9. MILANI, E. J.; ET AL. Recursos minerais energéticos: petróleo. Geologia, tectônica e recursos minerais do Brasil. **Brazilian Journal of Geophysics**, Brasília, DF - Brasil, v. 18, n. 3, p. 541-576, 2003.
10. ZÍLIO, E. L.; PINTO, U. B. Identificação e distribuição dos principais grupos de compostos presentes nos petróleos brasileiros. **Bol. Téc. PETROBRAS**, Rio de Janeiro, RJ - Brasil, v. 1, n. 45, p. 21-25, 2002.
11. ARAÚJO, P. A.; ET AL. Diferentes tipos de reservatórios e as melhores características de exploração em alagoas. Engenharia de Petróleo. **Cadernos de Graduação. Ciências exatas e tecnológicas**, Maceió, AL - Brasil, v. 2, n. 3, p. 31-45, 2015. ISSN 1980-1777 [Impresso] - 2357-9919 [Digital].

12. TISSOT, B.; WELTE, D. Petroleum formation and occurrence: a new approach to oil and gas exploration. **Springer Science & Business Media**, p. 538, 2012.
13. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). ASTM D287-92 - Standard Test Method for API Gravity of Crude Petroleum and Petroleum Products (Hydrometer Method), 1995.
14. SZKLO, A.; ULLER, V. C.; BONFÁ, H. P. Fundamentos do Refino de Petróleo– Tecnologia e Economia Interciência, Rio de Janeiro, 2012.
15. SPEIGHT, J.; EXALL, D. I. Refining Used Lubricating Oils. **CRC Press**, p. 466, 2014.
16. JONES, D. S. J.; ET AL. Process Equipment for Petroleum Processing. Handbook of Petroleum Processing, p. 1439-1684, 2015.
17. SPEIGHT, J. G. Handbook of petroleum product analysis. **John Wiley & Sons**, p. 1356, 2015.
18. STANDING, M. B.; ET AL. Density of crude oils saturated with natural gas. **Transactions of the AIME**, v. 146, n. 1, p. 159-165, 1942.
19. TAVARES, M. E. E. Análise do refino no Brasil: estado e perspectivas-uma análise "cross-section". **Tese de Doutorado. UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO - COPPE/UFRJ**, Rio de Janeiro, RJ - Brasil, p. 384, 2005.
20. GOMES, C. F. S.; ET AL. Estudo de Caso de Um Novo Entrante no Mercado Brasileiro de Perfurações de Petróleo. **Revista Aquila**, n. 8, 2013.
21. AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO (ANP). Anuário Estatístico Brasileiro Do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Agência Nacional do Petróleo, Superintendência de Desenvolvimento e Produção - SDP, 2013.
22. AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO (ANP). Boletim da Produção de Petróleo e Gás Natural, Agência Nacional do Petróleo, Superintendência de Desenvolvimento e Produção - SDP, 2015.
23. URURAHY, A. F. P.; ET AL. Desempenho de um bioreator do tipo CSTR no processo de degradação de borra oleosa. **Boletim Técnico da Petrobras**, Rio de Janeiro, n. 41, p. 125-132, 1998.
24. MANSUROV, Z. A.; ET AL. ontamination of soil by crude oil and drilling muds. Use of wastes by production of road construction materials. **Chemistry and technology of fuels and oils**, v. 37, n. 6, p. 441-443, 2001.

25. CALIXTO, E. Contribuições para o Plano de Contingência para derramamento de petróleo e derivado no Brasil. **TESE DE DOUTORADO. Universidade Federal do Rio de Janeio - UFRJ/COPPE**, 2011.

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

27. BARBOSA, V. Os 10 maiores acidentes petrolíferos da história. **EXAME.com**, 2010. Disponivel em: <http://exame.abril.com.br/mundo/noticias/10-maiores-acidentes-petroliferos-historia-556774>. Acesso em: 21 out. 2015.

28. HÖRNKE, F. Top 5 - Piores vazamentos de petróleo da história. **Deutsche Welle (DW)**, 2013. Disponivel em: <http://dw.com/p/17jcr>. Acesso em: 21 out. 2015.

29. RIEHM, D. A.; ET AL. Efficient dispersion of crude oil by blends of food-grade surfactants: Toward greener oil-spill treatments. **Marine pollution bulletin**, v. 101, n. 1, p. 92-97, 2015.

30. SIMONS, K. L.; ET AL. Investigating the effectiveness of economically sustainable carrier material complexes for marine oil remediation. **Bioresource technology**, v. 126, p. 202-207, 2012.

31. AL-MAJED, A. A.; ET AL. A sustainable approach to controlling oil spills. **Journal of environmental management**, 2012, v. 113, p. 213-227.

32. MINTER, T. G.; ET AL. Tidal Flat and Sand Beach Remediation: Choosing Remediation Techniques to Speed Ecological Recovery of Habitats Still Impacted 20 Years after the Gulf War Oil Spill. **In: International Oil Spill Conference Proceedings. American Petroleum Institute**, p. 1719-1733, 2014.

33. GONG, Y.; ET AL. A review of oil, dispersed oil and sediment interactions in the aquatic environment: Influence on the fate, transport and remediation of oil spills. **Marine pollution bulletin**, v. 79, n. 1, p. 16-33, 2014.

34. BASAK, S.; ET AL. A new aromatic amino acid based organogel for oil spill recovery. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 23, p. 11658-11664, 2012.

35. A., B.; ET AL. Chemical Engeneering Technology, v. 28, n. 12, p. 1525-1528, 2005.

36. ARAÚJO, M. DE; CASTRO, E. M. DE M. Manual de Engenharia Têxtil. **Fundação Calouste Gulbenkian**, v. 1, 1984.

37. LADCHUMANANANDASIVAM, R. Ciência dos Polímeros e Engenharia das Fibras. **Apostila - Departamento de Engenharia Têxtil - UFRN**, Natal, RN - Brasil, p. 198, 2006.

38. CARVALHO, R.; FANGUEIRO, R.; NEVES, J. Durability of Natural Fibers for Geotechinical Engineering. **Key Engineering Materials**, v. 634, p. 447-454, 2015.

39. LU, X.; ET AL. Fibrous and composite materials for civil engineering applications. **Woodhead Publishing Textiles, Lda.**, p. 271 - 298, 2011. ISSN 978-0-85709-255-6. Cap. 10.

40. FERREIRA, I. L.; ET AL. APLICAÇÃO DE MATERIAIS TÊXTEIS NA ÁREA DA SAÚDE. **2º Congresso Científico de Têxtil e Moda - CONTEXMOD**, São Paulo, SP - Brasil, p. 15, 2014.

41. FANGUEIRO, R.; ET AL. Análise da influência da matéria-prima e dos parâmetros de produção nas propriedades mecânicas de não-tecidos agulhados para geotêxteis. **CLME2011**, 2011.

42. REBELO, R.; ET AL. Influence of Design Parameters on the Mechanical Behavior and Porosity of Braided Fibrous Stents. **Materials & Desing**, 2015.

43. SILVA, J. P. C.; ET AL. Influência da Torção nas Propriedades Mecânicas de Fios de Alta Performance. **2º CONTEXMOD**, v. 1, p. 13, 2014.

44. BERN G. LOTTEMOSER. Colonisation of the rehabilitated Mary Kathleen uranium mine site (Australia) by Calotropis Procera: Toxicity risk to grazing animals. **Journal of Geochemical Exploration**, v. III, p. 39–46, 2011.

45. RANGEL, E. D. S.; ET AL. Ocorrência de Calotropis Procera (Ait.) R. Br. (Apocynaceae) como espécie invasora de restinga. **Acta Bot. Bras. [Online]**, v. 25, n. 3, p. 657-663, 2011. ISSN ISSN 0102-3306.

46. SILVA, M.; ET AL. Therapeutic and biological activities of Calotropis Procera (Ait.) R. Br. **Asian Pacific Journal of Tropical Medicine**, v. 3, p. 332–336, 2010.

47. MURTI, Y.; YOGI, B.; PATHAK, D. Pharmacognostic standardization of leaves of Calotropis Procera (Ait.) R. Br. (Asclepiadaceae), p. 14–17, 2010.

48. FABRICANTE, J. R.; ET AL. Aspectos da ecologia de Calotropis Procera (Apocynaceae) em uma área de Caatinga alterada pelas obras do Projeto de Integração

do Rio São Francisco em Mauriti, CE. **Revista Jardim Botânico do Rio de Janeiro**, v. 64, 2013.

49. SCHRADER, E. L. Remediation of floating, open water oil spills: Comparactive efficacy of commercially available polypropylene sorbent. **Environment Geology Water Science**, v. 17, n. 2, p. 156-166, 1991.
50. 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.
51. SOUTO, K. M.; ET AL. Estudo Granulométrico de Pós de PEUAPM Destinadas à Fabricação de Membranas Visando Aplicação na Indústria Petrolífera. **Anais do XVI CBECIMAT**, Porto Alegre – RS, 2004.
52. LIN, J.; ET AL. Nanoporous polystyrene fibers for oil spill cleanup. **Marine pollution bulletin**, v. 64, n. 2, p. 347-352, 2012.
53. WU, D.; ET AL. Oil sorbents with high sorption capacity, oil/water selectivity and reusability for oil spill cleanup. **Marine pollution bulletin**, v. 84, n. 1, p. 263-267, 2014.
54. JOHNSON, R. F.; ET AL. Removal of oil from water surfaces by sorption on unstructured fibers. **Environmental science & technology**, v. 7, n. 5, p. 439-443, 1973.
55. CHOI, H. M.; CLOUD, R. M. Natural sorbents in oil spill cleanup. **Environmental science & technology**, v. 26, n. 4, p. 772-776, 1992.
56. ANTHONY, W. S. Absorption of oil with cotton products and kenaf. **Applied engineering in agriculture**, U.S.A., 1994.
57. LIM, T. T.; ET AL. Evaluation of kapok (Ceiba pentandra (L.) Gaertn.) as a natural hollow hydrophobic–oleophilic fibrous sorbent for oil spill cleanup. **Chemosphere**, v. 66, n. 5, p. 955-963, 2007.
58. HINDI, S. S. Z. Characteristics of Some Natural Fibrous Assemblies for Efficient Oil Spill Cleanup. **Scienc e and Engineering Investigations**, v. 2, n. 16, p. 89-96, 2013. ISSN 2251-8843.
59. NASCIMENTO, R. F. D.; ET AL. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. **Fortaleza: Imprensa Universitária**, 2014.

60. ALI, N.; ET AL. Characteristics and oil sorption effectiveness of kapok fibre, sugarcane bagasse and rice husks: oil removal suitability matrix. **Environmental technology**, v. 33, n. 4, p. 481-486, 2012.

61. RUTHVEN, D. M. Principles of adsorption and adsorption processes. **John Wiley & Sons**, U.S.A., 1984.

62. WAHI, R.; ET AL. Oil removal from aqueous state by natural fibrous sorbent: an overview. **Separation and Purification Technology**, v. 113, p. 51-63, 2013.

63. ADAMSON, A. W. . G. A. P. Physical Chemistry of Surfaces, New York, 1997.

64. DO, D. D. Adsorption analysis: equilibria and kinetics. **Imperial College Press**, Lodon, 1998.

65. YANG, R. T. Adsorbents: fundamentals and applications. **John Wiley & Sons**, 2003.

66. CANEVAROLO JR. S. V. Técnicas de Caracterização de Polímeros. **Artiliber Editora**, São Paulo, 2003. ISSN 85-88098-10-9.

67. GOLDSTEIN, J.; ET AL. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis: a text for biologists, materials scientists, and geologists. **Springer Science & Business Media**, p. 1-67, 2012.

68. BELL, R. Introductory Fourier transform spectroscopy. **Elsevier**, p. 1-15, 2012.

69. SHI, X.; ET AL. Utilization of hollow kapok fiber for the fabrication of a pH-sensitive superabsorbent composite with improved gel strength and swelling properties. **The Royal Society of Chemistry Journal, RSC Adv**, p. 50478-50485, 2014.

70. SILVA, K. K. O. S. Desenvolvimento de membranas porosas de alumina para fins de tratamento de efluente industrial têxtil. **TESE DE DOUTORADO - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, UFRN, Natal-RN**, p. 195 f, 2013.

71. OLIVEIRA, B. D. M.; ET AL. A densidade e a evolução do densímetro. **Revista Brasileira de Ensino Físico [online]**, v. 35, n. 1, p. 1-10, 2013. ISSN 1806-1117.

72. MONTANHEIRO, M. N. S. Determinação da densidade de sólidos e líquidos pelo princípio de Arquimedes. **Caderno Brasileiro de Ensino de Física**, v. 21, p. 120-123, 2004.

73. RITSEMA, C. J.; ET AL. Soil water repellency: Occurrence, consequences, and amelioration. **Elsevier**, p. cap. 5-6, 2012.

74. LAMOUR, G.; ET AL. Contact angle measurements using a simplified experimental setup. **Journal of chemical education**, v. 87, n. 12, p. 1403-1407, 2010.

75. NOSSA, T. S. Estudo Comparativo das Tensões na Interface de Compósitos de Resina Epóxi Reforçados com Fibras de Carbono, Aramida e Vidro. **DISSERTAÇÃO DE MESTRADO - Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais - UFSCar**, São Carlos - SP, 2011.

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

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

78. TAMBUNAN, A. H.; ET AL. Yield and physicochemical properties of mechanically extracted crude Jatropha curcas L oil. **Biomass and Bioenergy**, v. 43, p. 12-17, 2012.

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

80. LIKON, M.; ET AL. Populus seed fibers as a natural source for production of oil super absorbents. **Journal of environmental management**, v. 114, p. 158-167, 2013.

81. ABDULLAH; ET AL. Physicochemical and sorption characteristics of Malaysian Ceiba pentandra (L.) Gaertn.as a natural oil sorbent. **J. Hazard. Mater**, v. 177, p. 683–691, 2010.

82. MIZI, F.; ET AL. Fourier Transform Infrared Spectroscopy for Natural Fibres, Fourier Transform - Materials Analysis. **Dr Salih Salih (Ed.), Intech**, p. 46-68, 2012. ISSN 978-953-51-0594-7.

83. MOHEBBY, B. Application of ATR infrared spectroscopy in wood acetylation. **J. Agric. Sci. Technol.**, v. 10, p. 253–259, 2008.

84. HERGERT, H. L.; ET AL. Lignins, Occurrence, Formation, Structure and Reaction. **Wiley-Interscience**, New York, 1971.

85. NADEZDA, S.; ET AL. Properties Characterization of Chemically Modified Hemp Hurds. **Materials**, v. 7, p. 8131-8150, 2014.

86. NAM, S.; ET AL. Segal crystallinity index revisited by the simulation of X-ray diffraction patterns of cotton cellulose Iβ and cellulose II. **Carbohydrate polymers**, v. 135, p. 1-9, 2016.

87. KIM, D. H.; ET AL. Rheological and thermal characteristics of three-phase eco-composites. **Carbohydrate polymers**, v. 92, n. 2, p. 1006-1011, 2013.

88. DRELICH, J. Guidelines to measurements of reproducible contact angles using a sessile-drop technique. **Surface Innovations**, v. 1, n. 4, p. 248-254, 2013.

89. BACHMANN, J.; ET AL. Development and application of a new sessile drop contact angle method to assess soil water repellency. **Journal of Hydrology**, v. 231, p. 66-75, 2000.

90. HATJE, V.; ET AL. Oceanografia e química: unindo conhecimentos em prol dos oceanos e da sociedade. **Quim. Nova**, v. 36, n. 10, p. 1497-1508, 2013.

91. ELDERFIELD, H.; ET AL. The oceans and marine geochemistry. **Elsevier**, p. 2-23, 2006.

92. SOUSA, T. P. D.; ET AL. Analise da qualidade da água de irrigação em função de sua condutividade elétrica (concentração total de sais solúveis). **AGROPECUÁRIA CIENTÍFICA NO SEMIÁRIDO**, v. 10, n. 3, p. 82-88, 2014.

93. ALMEIDA, T. I. R. D.; ET AL. Os diferentes graus de isolamento da água subterrânea como origem de sua variabilidade: evidências isotópicas, hidroquímicas e da variação sazonal do nível da água no Pantanal da Nhecolândia. **Geol. USP, Sér. cient. [online]**, v. 10, n. 3, p. 37-47, 2010. ISSN 1519-874X.

94. AVERSA, T. M.; ET AL. Synthesis and sulfonation of macroporous polymeric resins and their assessment for removal of oil and aniline from water. **Polímeros**, v. 24, n. 1, p. 45-51, 2014.

95. CONAMA. Resolução CONAMA Nº 430/2011 - "Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357 do Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Publicação DOU nº 92, de 16/05/2011, pág. 89.**, 2011.

96. AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO (ANP). Boletim da Produção de Petróleo e Gás Natural, Agência Nacional do Petróleo, Superintendência de Desenvolvimento e Produção - SDP, 2014.

97. TOLMASQUIM, M. T. Perspectivas e planejamento do setor energético no Brasil. **Estudos Avançados**, v. 26, n. 74, p. 247-260, 2012.

98. MOTTIN, A. C. DESIGN DE EMBALAGENS: Aplicação de Superfícies Super--hidrofóbicas na Redução de Resíduos. **11º P&D Design**, 2014.

99. B., M. Application of ATR infrared spectroscopy in wood acetylation. **J. Agric. Sci. Technol.**, v. 10, p. 253–259, 2008.

100. AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO (ANP). Boletim da Produção de Petróleo e Gás Natural, Agência Nacional do Petróleo, Superintendência de Desenvolvimento e Produção - SDP. **Anuário da Agência Nacional do Petróleo**, 2013.

101. ERNST & YOUNG TERCO BRASIL - FGV. Brasil sustentável. Perspectivas dos mercados de petróleo, etanol e gás, p. 19, 2014.

102. AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO (ANP). Portaria n° 206. AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, 2000.

103. ALMEIDA, J. Introdução à indústria do Petróleo - PROMINP. Fundação Universidade do Rio Grande - FURG. Colégio Técnico Industrial - CTI, 2006.

104. ANNUNCIADO T. R. Estudo da Chorisia Speciosa e outras fibras vegetais como sorventes para o setor de petróleo. **DISSERTAÇÃO DE MESTRADO. Programa de Pós-Graduação em Engenharia. Universidade Federal do Paraná – UFPR**, 2005.

105. APHA, AWWA, WEF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. **American Public Health Association**, n. ed. 20, 2000.

106. ARAÚJO, M.; FANGUEIRO, R.; HONG, H. Têxteis Técnicos – Materiais do Novo Milénio, Vol. III – Aplicações, Novos Processos e Novos Produtos. **Edição Williams/DGI, Lda**, v. 3, 2001.

107. BNDES. BNDES Setorial, n. 38, p. 87, 2013.

108. BRAUL, L.; KIRYCHUK, B. Water quality and cattle. **Agriculture and Agri-Food Canada**, v. 6, 2001.

109. BAGLEY, C. V.; ET AL. Analysis of water quality for livestock. Utah State University Extension., v. 7, 1997.

110. CALDERA, Y.; ET AL. Eficiencia del quitosano como coagulante durante el tratamiento de aguas de baja turbidez asociadas a la producción de petróleo/Efficiency

of chitosan as coagulant during treatment of low turbidity water associated crude oil production. **Revista Tecnocientífica URU**, p. 45-52, 2013.

111. CASTRO FILHO, B. M. D.; ET AL. Condições hidrográficas na plataforma continental ao largo de Ubatuba: variações sazonais e em média escala. **olm Inst. oceanogr.**, São Paulo, v. 35, n. 2, p. 135-151, 1987.
112. CHIA, S. RICKETTS. Basic techiniques and Experiments in Infrared an FTIR Spectroscopy, 1984.
113. CORRÊA J. S. Parque industrial de refino no brasil – características atuais e perspectivas futuras. **DISSERTAÇÃO DE MESTRAO. Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ**, 2009.
114. COSTA, R. G.; ET AL. Perspectivas de utilização da flor-de-seda (Calotropis Procera) na produção animal. **Revista Caatinga**, p. 1-9, 2009.
115. DE PAIVA, A. L. R.; ET AL. Problemas de salinização nos aqüíferos costeiros da região central da cidade de Recife. **II Congresso do Quaternário dos Países de Língua Ibéricas**, 2003.
116. G., M. R.; HARTHCOCK, M. A. Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications. **Marcel Dekker Inc.**, 1988.
117. GUIMARÃES, A. K. V. Extração do óleo e caracterização dos resíduos da borra de petróleo para fins de reuso. **DISSERTAÇÃOD DE MESTRADO, Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química**, 2007.
118. LADCHUMANANANDASIVAM, R. APOSTILA - Ciências dos Polímeros e Engenharia das Fibras, v. 2, p. 60, 2006.
119. LADCHUMANANANDASIVAM, R. Introdução a Engenharia Têxtil. **Apostila - Departamento de Engenharia Têxtil - UFRN**, Natal, RN - Brail, 2006.
120. LALY, C.M. & PARSONS, T. R. Biological Oceanography – An introduction. Eds. Butterworth Heinemann. **University of British Columbia, Vancouver, Canada,** 1993.
121. LERMAN, M. Marine Biology. Environment, diversity and ecology. The Benjamin/Cummings Publishing Company, Inc. Eds, 1986.
122. LIBES, S. M. An introduction to Marine Biogeochemistry. Eds. John Wiley & Sons. **University of South Carolina – Coastal Carolina College**, 1992.

123. K., M. G.; ET AL. Synthesis and Caracterization of Kapok Fibers and its Composites. **Journal of Applied Sciences 12**, p. 1661-1665, 2012.

124. KATZ, D. L.; ET AL. Predicting phase behavior of condensate/crude-oil systems using methane interaction coefficients. **Journal of Petroleum Technology**, v. 30, n. 11, p. 649-1,655, 1978.

125. LIMA, M. F. P. D.; ET AL. Emergência e crescimento inicial de plântulas de albízia submetidas à irrigação com água salina. **Rev. bras. eng. agríc. ambiente. [online]**, v. 19, n. 2, p. 106-112, 2015. ISSN 1807-1929.

126. MACIEL, M. P.; ET AL. Produção de girassol ornamental com uso de águas salobras em sistema hidropônico NFT. **Rev. bras. eng. agríc. ambient., Campina Grande**, v. 16, p. 165-172, 2012. Disponivel em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1415-43662012000200006>.

127. MAGALHÃES, E. R. B.; ET AL. Aplicação da técnica combinada floculação/flotação no tratamento da água produzida na indústria do petróleo: utilização de floculante natural à base de moringa oleifera. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, n. 2, p. 8095-8102, 2015. ISSN 2359-1757.

128. MEROUFEL, B. et al. Biosorptive Removal of Zinc from Aqueous Solution by Algerian Calotropis procera Roots. **Journal of Environmental Protection**, v. 6, p. 735-743, 2015.

129. METCALF & EDDY. Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, Reuse. **Mc Graw-Hill International Editions**, n. ed. 3, 1991.

130. NASCIMENTO, J. H. O. et al. Optimining the oil adsorption in kapok fibers by response surface methodology. Book of Abstracts. **2nd International Conference on Natural Fibers - From Nature to Market**, Azores, Portugal - PT, p. 371, 2015.

131. NICOLE, R. D.; ET AL. Comparação entre o Método da Gota Pendente e o Método da Gota Girante para Medida da Tensão Interfacial entre Polímeros. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p. 63-70, 1997.

132. OLIVEIRA, L. H.; ET AL. Aplicação de carvão ativado no tratamento da água produzida sintética na indústria petroquímica. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, n. 2, 2015. ISSN 15195-15203.

133. PETROBRAS. Bol. Téc. PETROBRAS, Rio de Janeiro, 45 (1): 21-25, 2002.

134. RODRIGUES, L. N.; ET AL. Germinação e formação de mudas de arroz irrigado sob estresse salino. **Rev. bras. eng. agríc. ambient., Campina Grande-PB**, v. 6, p. 397-403, 2002.

135. SÁNCHEZ, J. C. Têxteis inteligentes. **Revista Química Têxtil**, v. 82, 2006.

136. SANTANA, M. J. D.; ET AL. Efeitos da salinidade da água de irrigação na brotação e desenvolvimento inicial da cana-de-açúcar (Saccharum spp) e em solos com diferentes níveis texturais. **Ciênc. agrotec., Lavras**, v. 31, n. 5, p. 1470-1476, 2007.

137. SANTOS, E. S.; ET AL. Espectrometria de fluorescência de raios-x na determinação de espécies químicas, enciclopédia biosfera. **Centro Científico Conhecer - Goiânia**, v. 9, n. 17, p. 3413, 2013.

138. SEGAL, L.; ET AL. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. **Textile Research Journal**, v. 29, n. 10, p. 786-794, 1959.

139. SILVA JUNIOR, O. G. Produção e caracterização de compósitos à base de fibra de curauá, amido termoplástico e polietileno utilizando-se a termografia. **DISSERTAÇÃO DE MESTRADO - Escola de Design, Programa de PósGraduação em Design da Universidade do Estado de Minas Gerais - UEMG**, 2013.

140. STEWART, R. H. Introduction to physical Oceanography. **Ocean World**, 2012. Disponivel em: <www.oceanworld.tamu.edu/resources/ocng_textbook/contents.html>.

141. TEODORO, K. B. R.; ET AL. Whiskers de fibra de sisal obtidos sob diferentes condições de hidrólise ácida: efeito do tempo e da temperatura de extração. **Polímeros [online]**, v. 4, p. 280-285, 2011. ISSN 0104-1428.

142. THURMAN, H. V. Introductory Oceanography. **Eds. Prentice-Hall, Inc. Mt San Antonio College**, 1997.

143. YANG, R. T. Gas separation by adsorption processes. **Butterworth-Heinemann**, p. 347, 2013. ISSN 0-409-9004-4.

ANEXO A

Tabela 17 - Reservas de petróleo no mundo. Produção anual de 2012 por continente em milhões de barris e porcentagem.

2012		
Regiões Geográficas	**Produção (Bilhões de barris)**	**Produção Global %**
África	130,30	7,81
Américas	548,60	32,87
Ásia-Pacífico	41,50	2,49
Europa e ex-União Soviética	140,80	8,44
Oriente Médio	807,70	48,40

Fonte: Adaptado pelo autor [26].

Tabela 18 – Reservas de petróleo no mundo. Produção média diária em milhões de barris e porcentagem.

2012		
Regiões Geográficas	**Produção (Bilhões de barris)**	**Produção Global %**
África	9,40	10,90
Américas	23,00	26,68
Ásia-Pacífico	8,30	9,63
Europa e ex-União Soviética	17,20	19,95
Oriente Médio	28,30	32,83

Fonte: Adaptado pelo autor [26].

Tabela 19 - Reservas de petróleo no mundo. Produção anual de 2014 por continente em milhões de barris e porcentagem.

2014		
Regiões Geográficas	**Produção (Bilhões de barris)**	**Produção Global %**
África	129,20	7,60
Américas	562,70	33,10
Ásia-Pacífico	42,70	2,51
Europa e ex-União Soviética	154,80	9,11
Oriente Médio	810,70	47,69

Fonte: Adaptado pelo autor [28].

Tabela 20 - Reservas de petróleo no mundo. Produção média diária em milhões de barris e porcentagem.

2014		
Regiões Geográficas	**Produção (Bilhões de barris)**	**Produção Global %**
África	8,30	9,36
Américas	26,30	29,65
Ásia-Pacífico	8,30	9,36
Europa e ex-União Soviética	17,20	19,39
Oriente Médio	28,60	32,24

Fonte: Adaptado pelo autor [28].

Tabela 21 - poços com maior produção de petróleo (barris/dia).

Nº	Nome ANP do Poço	Campo	Bacia	Localização	Operador	Petróleo (bbl/d)
1	7SPH7DSPS	Sapinhoá	Santos	Mar	Petrobras	36.875
2	7SPH1SPS	Sapinhoá	Santos	Mar	Petrobras	35.541
3	7LL27RJS	Lula	Santos	Mar	Petrobras	34.120
4	7LL41DRJS	Lula	Santos	Mar	Petrobras	33.798
5	9LL2RJS	Lula	Santos	Mar	Petrobras	33.525
6	7SPH5SPS	Sapinhoá	Santos	Mar	Petrobras	32.834
7	4BRSA711RJS	Lula	Santos	Mar	Petrobras	31.765
8	7LL36ARJS	Lula	Santos	Mar	Petrobras	28.954
9	7LL22DRJS	Lula	Santos	Mar	Petrobras	28.834
10	7JUB34HESS	Jubarte	Campos	Mar	Petrobras	28.295
11	7LL28DRJS	Lula	Santos	Mar	Petrobras	27.642
12	9BRSA928SPS	Sapinhoá	Santos	Mar	Petrobras	26.661
13	3BRSA788SPS	Sapinhoá	Santos	Mar	Petrobras	25.203
14	7SPH8SPS	Sapinhoá	Santos	Mar	Petrobras	24.919
15	7LL17DRJS	Lula	Santos	Mar	Petrobras	24.805
16	1BRSA594SPS	Sapinhoá	Santos	Mar	Petrobras	24.758
17	7LL3DRJS	Lula	Santos	Mar	Petrobras	24.098
18	7JUB57DPAESS	Jubarte	Campos	Mar	Petrobras	22.772
19	3BRSA496RJS	Lula	Santos	Mar	Petrobras	21.772
20	7RO129HRJS	Roncador	Campos	Mar	Petrobras	21.087
21	7BFR12PAESS	Baleia Franca	Campos	Mar	Petrobras	20.827
22	9LL19RJS	Lula	Santos	Mar	Petrobras	20.817
23	7RO41DRJS	Roncador	Campos	Mar	Petrobras	20.316
24	7RO158HPRJS	Roncador	Campos	Mar	Petrobras	19.952
25	9BRSA716RJS	Lula	Santos	Mar	Petrobras	19.258
26	7JUB58DPAESS	Jubarte	Campos	Mar	Petrobras	19.219
27	7BAZ8ESS	Baleia Azul	Campos	Mar	Petrobras	18.488
28	7BFR7ESS	Baleia Franca	Campos	Mar	Petrobras	18.267
29	3BRSA821RJS	Lula	Santos	Mar	Petrobras	17.754
30	6BRSA639ESS	Jubarte	Campos	Mar	Petrobras	17.351

Fonte: [28].

Tabela 22 - 30 poços com maior produção de petróleo total (barris de óleo equivalentes/dia).

Nº	Nome ANP do Poço	Campo	Bacia	Localização	Operador	Produção (boe/d)
1	7LL27RJS	Lula	Santos	Mar	Petrobras	44.601
2	7SPH7DSPS	Sapinhoá	Santos	Mar	Petrobras	44.494
3	7LL41DRJS	Lula	Santos	Mar	Petrobras	44.273
4	9LL2RJS	Lula	Santos	Mar	Petrobras	43.979
5	7SPH1SPS	Sapinhoá	Santos	Mar	Petrobras	43.300
6	4BRSA711RJS	Lula	Santos	Mar	Petrobras	41.456
7	7SPH5SPS	Sapinhoá	Santos	Mar	Petrobras	39.602
8	7LL36ARJS	Lula	Santos	Mar	Petrobras	37.074
9	7LL22DRJS	Lula	Santos	Mar	Petrobras	35.393
10	7JUB34HESS	Jubarte	Campos	Mar	Petrobras	34.506
11	7LL28DRJS	Lula	Santos	Mar	Petrobras	33.654
12	9BRSA928SPS	Sapinhoá	Santos	Mar	Petrobras	32.576
13	3BRSA788SPS	Sapinhoá	Santos	Mar	Petrobras	30.930
14	7SPH8SPS	Sapinhoá	Santos	Mar	Petrobras	30.183
15	7LL17DRJS	Lula	Santos	Mar	Petrobras	30.156
16	1BRSA594SPS	Sapinhoá	Santos	Mar	Petrobras	30.126
17	7LL3DRJS	Lula	Santos	Mar	Petrobras	29.168
18	9BRSA716RJS	Lula	Santos	Mar	Petrobras	29.157
19	3BRSA496RJS	Lula	Santos	Mar	Petrobras	28.467
20	7JUB57DPAESS	Jubarte	Campos	Mar	Petrobras	27.743
21	7BFR12PAESS	Baleia Franca	Campos	Mar	Petrobras	25.734
22	9LL19RJS	Lula	Santos	Mar	Petrobras	24.968
23	3BRSA821RJS	Lula	Santos	Mar	Petrobras	24.591
24	7RO129HRJS	Roncador	Campos	Mar	Petrobras	24.473
25	7RO158HPRJS	Roncador	Campos	Mar	Petrobras	24.328
26	7JUB58DPAESS	Jubarte	Campos	Mar	Petrobras	22.931
27	7RO41DRJS	Roncador	Campos	Mar	Petrobras	22.482
28	7BFR7ESS	Baleia Franca	Campos	Mar	Petrobras	22.278
29	7BAZ8ESS	Baleia Azul	Campos	Mar	Petrobras	22.040
30	6BRSA639ESS	Jubarte	Campos	Mar	Petrobras	21.185

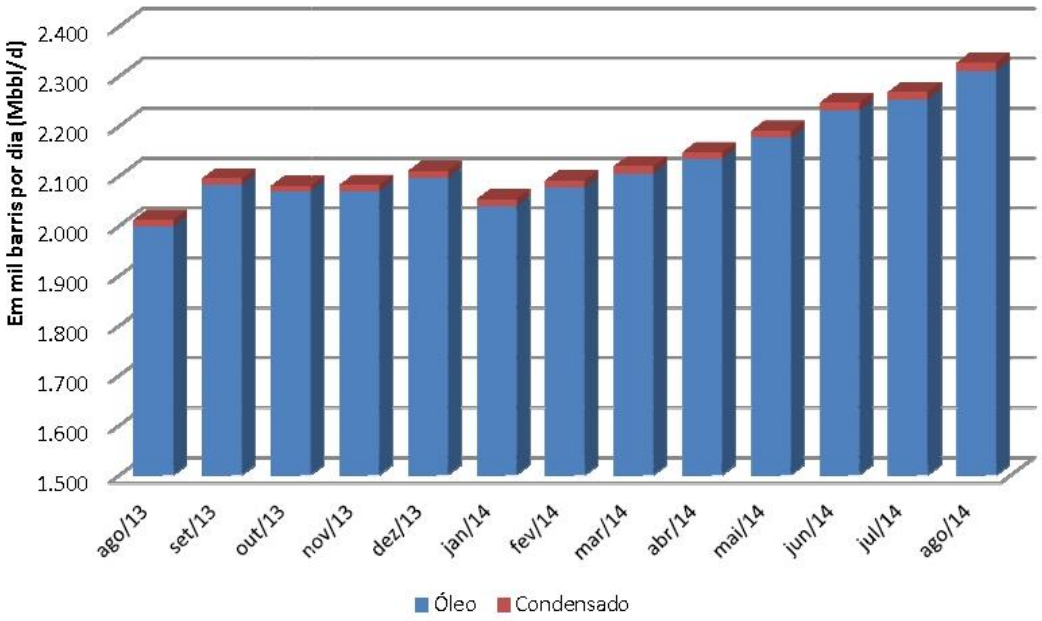
Fonte: [28].

Tabela 23 - 30 plataformas com maior produção de petróleo (barris/dia).

Plataforma	Petróleo (bbl/d)	Gás natural (Mm^3/d)	Produção (boe/d)	Nº poços produtores
FPSO CIDADE DE MANGARATIBA	133.208	6.534	174.310	4
PETROBRAS 58	134.233	3.964	159.167	10
PETROBRAS 52	141.274	2.694	158.222	17
FPSO CIDADE DE PARATY	119.851	4.597	148.763	5
FPSO CIDADE DE SÃO PAULO	119.794	4.103	145.603	4
FPSO CIDADE DE ANGRA DOS REIS	85.550	4.140	111.590	5
FPSO CIDADE DE ILHA BELA	86.997	2.959	105.607	3
PETROBRAS 57	93.219	715	97.717	17
PETROBRAS 55	81.116	1.734	92.021	10
PETROBRAS 62	74.248	2.605	90.633	11
PETROBRAS 53	77.344	1.455	86.494	14
FPSO CIDADE DE ANCHIETA	67.183	2.316	81.751	5
PETROBRAS 56	69.970	1.078	76.753	9
PETROBRAS 54	65.972	1.111	72.961	12
PETROBRAS 50	61.784	1.350	70.277	18
PETROBRAS 43	63.970	841	69.261	18
PETROBRAS 51	57.600	960	63.641	11
FPSO CIDADE DE ITAJAÍ	55.629	504	58.801	6
Plataforma de Mexilhão	6.898	8.044	57.494	7
FPSO ESPIRITO SANTO	53.211	512	56.434	16
PETROBRAS 48	48.884	798	53.905	13
FPSO CAPIXABA	42.920	983	49.100	5
PETROBRAS 19	41.480	511	44.693	9
PETROBRAS 40	39.222	704	43.651	11
PETROBRAS 18	38.151	430	40.854	9
Peregrino A	40.090	54	40.433	11
FPSO CIDADE DE ITAGUAÍ	28.954	1.291	37.074	1
Peregrino B	33.372	48	33.673	15
FPSO CIDADE DE VITÓRIA	21.710	1.652	32.103	8
PETROBRAS 35	29.502	376	31.866	10

Fonte: [28].

Figura 36 - Histórico de produção de petróleo no Brasil de agosto de 2013 a agosto de 2014.



Fonte: [96].

Tabela 24 - Resultados obtidos no ensaio de adsorção dinâmica em 30 segundos.

Descrição da amostra	Amostra (g)	Descrição da amostra após adsorvida	Amostra + Óleo (g)	Diferença de óleo (g)	Percentual adsorvido (%)	Desvio Padrão
A 30 1	0,0989	AFA 30 1	0,2719	0,1730	80,47	
A 30 2	0,0986	AFA 30 2	0,2815	0,1829	85,07	
A 30 3	0,0980	AFA 30 3	0,2727	0,1747	81,26	± 1,74
A 30 4	0,0970	AFA 30 4	0,2737	0,1767	82,19	
A 30 5	0,0980	AFA 30 5	0,2747	0,1767	82,19	
Média geral	0,0981		0,2749	0,1768	82,23	

Fonte: Autor.

Tabela 25 - Resultados obtidos no ensaio de adsorção dinâmica em 60 segundos.

Descrição da amostra	Amostra (g)	Descrição da amostra após adsorvida	Amostra + Óleo (g)	Diferença de óleo (g)	Percentual adsorvido (%)	Desvio Padrão
A 60 1	0,0931	AFA 60 1	0,2911	0,1980	92,09	
A 60 2	0,0944	AFA 60 2	0,2952	0,2008	93,40	
A 60 3	0,0931	AFA 60 3	0,2943	0,2012	93,58	± 0,70
A 60 4	0,0947	AFA 60 4	0,2966	0,2019	93,91	
A 60 5	0,0939	AFA 60 5	0,2949	0,2010	93,49	
Média geral	0,0938		0,2944	0,2006	93,29	

Fonte: Autor.