

**TESTE DE ADSORÇÃO DO PETRÓLEO UTILIZANDO A QUITINA,  
QUITOSANA E OUTRAS FIBRAS NATURAIS**

**KAROLINE AZERÊDO CAMPELO**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY**

**RIBEIRO**

**CAMPOS DOS GOYTACAZES**

**ABRIL-2013**

# **TESTE DE ADSORÇÃO DO PETRÓLEO UTILIZANDO A QUITINA, QUITOSANA E OUTRAS FIBRAS NATURAIS**

**KAROLINE AZERÊDO CAMPELO**

“Monografia apresentada ao Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção do título de Licenciatura em Química.”

Orientador: Dr. Edmilson José Maria

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY  
RIBEIRO**

**CAMPOS DOS GOYTACAZES  
ABRIL-2013**

## Banca Examinadora

“Monografia apresentada à banca examinadora no dia 01/04/2013 para obtenção do título de Licenciatura em Química pela Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro”.

---

M. Sc. Marco Antônio Guimarães Barbosa Gomes

---

Prof. Dr. José Glauco Ribeiro Tostes

---

Prof. Dr. Edmilson José Maria

## AGRADECIMENTOS

Ao Deus que creio e sei que está no controle de minha vida e me conduziu até este presente momento.

A Fátima, ao Helio, ao Davi, a Maria, ao Zé Pedro, a Madalena que constituem minha família e que me deram suporte necessário para estar aqui, à eles todo o meu amor e agradecimento pelos momentos difíceis e alegres que passaram do meu lado.

A Laudilane, Camila, Leonardo, Vinícios, Clayane e Eliana que são amigos de longa data e que estavam sempre presentes em minha caminhada.

Ao meu namorado Renato Jonas por seu amor e compreensão em todos os momentos, além do companheirismo sempre.

A minha companheira de estudos Hellen que está comigo desde o início da faculdade e grande amiga para todos os momentos.

Aos meus amigos de laboratório, Paula, Marco, Bruno, Bárbara, Eline, Flávia, por compartilharem suas idéias e amizade durante todo tempo de trabalho.

A minha colega de laboratório Amanda por me ajudar nos experimentos do laboratório.

As minhas amigas de turma Queitilane, Isabela, Nathalia, kamila, Fernanda que fizeram de minha vida acadêmica mais feliz.

A todos os meus professores e em especial meu coordenador Edmilson José Maria.

A UENF por ter me concedido à bolsa de extensão, incentivando esta pesquisa.

“Escolha um trabalho que você ame e não terá  
que trabalhar um único dia em sua vida.”  
**Confúcio**

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOS</b>	iv
<b>LISTA DE FIGURAS</b>	xii
<b>LISTA DE ESQUEMA</b>	xiv
<b>LISTA DE EQUAÇÕES</b>	xv
<b>LISTA DE TABELAS</b>	xvi
<b>RESUMO</b>	xvii
<b>ABSTRACT</b>	xviii
<b>1. INTRODUÇÃO</b>	1
1.1 Quitina	2
1.2 Quitosana	5
1.3 A propriedade de adsorção da quitina e quitosana e suas aplicações	7
1.4 O Petróleo	11
1.5 Problemas relacionados com o Petróleo	12
1.6 Processos de materiais utilizados na retirada de óleo no mar	15
<b>2. OBJETIVOS</b>	20

2.1 Objetivos Gerais	20
2.2 Objetivos Específicos	20
<b>3. MATERIAIS E METÓDOS</b>	<b>21</b>
3.1 Materiais	21
3.1.1 Aparelhos para análise das Fibras	21
3.2 Métodos	22
3.2.1 Teste de adsorção do Petróleo	22
3.2.1 Análise das fibras por Microscopia Eletrônica de Varredura	24
3.2.2 Caracterização por Infravermelho da quitina e quitosana	24
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>25</b>
4.1 Análises de sorção do Petróleo	25
4.2 Análise das fibras por Microscopia Eletrônica de Varredura	27
4.3 Caracterização da quitina e quitosana por Infravermelho	29
4.3.1 Caracterização da quitina por Infravermelho	29
4.3.2 Caracterização da quitosana por Infravermelho	29
<b>5. CONCLUSÃO</b>	<b>32</b>

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

33

## LISTAS DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

**ABS.** Absorbância

**ANP.** Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

**Cd.** Cádmio

**CETESB.** Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental

**CGAF.** Cromatografia Gasosa de Alta Eficiência

**CIAE.** Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

**Cr.** Cromo

**Cu.** Cobre

**FPE.** Fundo de Participação aos estados

**FRM.** Fundo de Participação dos Municípios

**GD.** Grau de Desacetilação

**$g_{\text{FLUIDO}}$ .** Massa da amostra de fibra embebida com o fluido

**$g_{\text{Fibra}}$ .** Massa da amostra de fibra antes do contato com o fluido

**GS.** Grau de Sorção de Petróleo

**HCl.** Ácido Clorídrico

**Hg.** Mercúrio

**H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.** Peróxido de Hidrogênio

**IMA.** Instituto de Macromoléculas

**ITOPF.** *International Tanker Owners Pollution Federation*

**IV.** Espectrofotometria de Infravermelho

**KBr.** Brometo de Potássio

**MEV.** Microscopia Eletrônica de Varredura

**N.** Números das observações

**NaOH.** Hidróxido de sódio

**Ni .**Níquel

**NTU.** Nefelometria

**Pb.** Chumbo

**PH.** Potencial Hidrogeniônico

**RMN.** Ressonância Magnética Nuclear

**S.** Desvio Padrão

**S $\bar{x}$ .** Desvio Padrão da Média

**t.** Tonelada

**TG.** Análise Térmica

**U.** Urânio

**UFRJ.** Universidade Federal do Rio de Janeiro

**UO- BC.** Unidade de Operações de Exploração de Produção da Bacia de Campos

**UV.** Espectrofotometria do Ultravioleta

**V .**Vanádio

**x.** Observação

$\bar{x}$ . Média Aritmética

**Zn.** Zinco

$\alpha$ . Letra grega alfa

$\beta$ . Letra grega beta

$\gamma$ . Letra grega gama

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Estrutura primária da quitina (CAMPANA- FILHO *et al.*, 2007) 3
- Figura 2.** Representação esquemática das estruturas polimórficas da quitina (ANTONINO, 2007) 4
- Figura 3.** Camarão em lixão (LIVROS E CIDADES 2010) 5
- Figura 4.** Representação esquemática da unidade repetitiva de quitosana (CAMPANA- FILHO *et al.*, 2007) 6
- Figura 5.** Concentração dos corantes Azul de Remazol e Preto Remazol após adsorção em coluna preenchida com quitina e quitosana (SIMIONATO, 2005) 9
- Figura 6.** Variação da concentração em relação ao tempo em processo de adsorção com quitosana em suspensão aquosa e em coluna, dos corantes Azul Remazol e Preto Remazol (SIMIONATO, 2005) 9
- Figura 7.** Atração eletrostática entrelaçamento de óleo e gordura por quitina e quitosana (CARVALHO,2006) 10
- Figura 8.** Aspecto de uma amostra de petróleo antes e após a adição de solução de quitosana (CARVALHO,2006) 10
- Figura 9 -** Distribuição de petróleo por estado no Brasil (ANP, 2011) 12
- Figura 10.** Classificação das ocorrências de acidentes quanto às causas (POFFO; XAVIER; SOUZA, 2001) 14

<b>Figura 11.</b> Ave marinha atingida por mancha de óleo em vazamento (BLOG SOS RIOS DO BRASIL)	15
<b>Figura 12.</b> Capacidade de absorção de óleo mineral nujol para as diferentes amostras de absorventes ( FOLETTTO, et al., 2009)	18
<b>Figura 13.</b> Grau de sorção médio de petróleo por diferentes fibras	26
<b>Figura 14.</b> MEV da quitina	28
<b>Figura 15.</b> MEV da quitosana	28
<b>Figura 16.</b> Fotos em microscopia eletrônica de varredura (MEV)	28
<b>Figura 17.</b> Espectro de absorção de Infravermelho da quitina	30
<b>Figura 18.</b> Espectro de absorção do Infravermelho da quitosana	31

## LISTA DE ESQUEMA

**Esquema 1.** A ordem de sorção das fibras

26

## LISTA DE EQUAÇÕES

<b>Equação 1.</b> Grau de sorção de petróleo pela fibra (FERREIRA, 2009)	23
<b>Equação 2.</b> Média Aritmética (BACCAN <i>et al.</i> ,2001)	23
<b>Equação 3.</b> Desvio Padrão (BACCAN <i>et al.</i> ,2001)	23
<b>Equação 4.</b> Desvio Padrão da Média (BACCAN <i>et al.</i> ,2001)	23
<b>Equação 5.</b> Grau de desacetilação (BORGES, 2002)	29

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Áreas atuantes da quitina e quitosana (KUMAR, 2000)	8
<b>Tabela 2.</b> Resultados dos ensaios técnicos de densidade e absorção de água (BAYER; RIEGE, 2009)	19
<b>Tabela 3.</b> Grau de sorção médio de petróleo por diferentes fibras	25
<b>Tabela 4.</b> Relação de gruposquímicos e suas respectivas bandas ativas na região do infravermelho para a quitosana (FERNANDES, 2009)	31

## RESUMO

Os vazamentos de Petróleo ocorrem em todo mundo com muita frequência e se tornam um grande problema para o meio ambiente. Assim materiais como sorventes são necessários para a retirada deste óleo nas águas. Esses sorventes são classificados em: inorgânicos naturais, sintéticos e orgânicos naturais. Geralmente materiais sintéticos necessitam de grandes períodos de tempo para serem biodegradados e se tornam vilões do meio ambiente. Em vista disso, a substituição deles por materiais de origem natural tem sido fonte de grande estudo. Para este trabalho foram testados materiais naturais como a quitina, quitosana, paina, fibra de coco, casca de arroz, serragem, bucha vegetal e a turfa orgânica. A paina, quitina e quitosana obtiveram os melhores resultados no teste de sorção do óleo e foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura. A quitina e quitosana por sua vez foram caracterizadas por análise de Infravermelho.

## ABSTRACT

Oil leaks occur around the world with high frequency and become a major problem for the environment, as well as sorbent materials are needed for the removal of this oil in the waters. These sorbents are classified as natural inorganic, synthetic organic and natural. Synthetic materials generally require large periods of time to be biodegraded and become villains in the environment. Thus, replacing them with materials of natural origin has been a source of great study. For this work were tested for natural materials like chitin, chitosan\*, kapok, coconut fiber, rice husk, sawdust, peat and organic vegetable loofah. The kapok, chitin and chitosan\* obtained the best results in the test oil sorption and were analyzed by Scanning Electron Microscopy. Chitin and chitosan\* turn were characterized by infrared analysis and it was found that chitosan\* is not considered to be sufficiently deacetylated chitosan.

## 1. INTRODUÇÃO

Os oceanos cobrem 70% do globo e são responsáveis pela manutenção do clima da terra, por ter a capacidade de armazenar enorme quantidade de energia solar e libera-la lenta e progressivamente, além de conter uma infinidade de espécies animais e vegetais. Porém, desde a antiguidade o homem vem lançando seus detritos nos corpos d' água que vão desde os esgotos das cidades e indústrias até compostos orgânicos, como o petróleo e seus derivados (FERRÃO, 2005).

As atividades referentes à exploração, produção, transporte e armazenamento de petróleo envolvem grandes riscos de acidentes como derramamentos, vazamentos ou despejos ilegais deste óleo no mar (FERREIRA, 2009). Que por sua vez, causa efeitos nocivos à fauna e flora. Além disso, o derrame de poucos gramas de óleo em água acarreta a inutilização de dezenas, ou até centenas de metros cúbicos utilizados para consumo humano (ROSA; RUBIO, 2003; CORESUIL; MARTINS, 1997).

Os materiais sorventes são bastante úteis na limpeza de óleo visto que causam prejuízos mínimos ao ambiente. Uma análise ampla dos diferentes tipos de sorventes disponíveis para remediação de óleo abrange os minerais inorgânicos, sintéticos e orgânicos como as fibras vegetais (CARDOSO, 2007).

As fibras vegetais são deste modo, ecologicamente mais amigáveis, podendo apresentar maior capacidade de sorção a um baixo custo (OLIVEIRA, 2010).

Portanto, diversos estudos sobre a propriedade adsorvente de materiais naturais e baratos como os derivados agrícolas, vêm crescendo; Anunciado (2005) testou o sisal, paina, rejeitos, folhosos, a serragem, bucha vegetal, fibra de coco e o sisal; Oliveira, *et al* (2011) testaram a turfa e fibra de coco; Oliveira (2010) analisou a turfa, casca de coco, curauá, aguapé, taboa, a paina e a flor de taboa na adsorção de óleo diesel; Foletto *et al.* (2009) pesquisaram o uso de biomassa para a contenção do petróleo; Ribeiro; Smith; Rubio (2000) estudaram a sorção de óleo livre ou emulsificado em folhas de *Salvinia sp.*

A paina obteve melhores resultados, em Anunciado (2005) e Oliveira (2010), o que pode ser explicado pelo seu alto teor de cera se comparado às outras fibras apresentadas na literatura.

Além dos rejeitos agrícolas, as fibras provenientes de resíduos das atividades pesqueiras como quitina e quitosana também são muito utilizadas, pois possuem grande propriedade de adsorção e são indicadas para remoção de íons metálicos, corantes e petróleo (FERNANDES, 2009; STOPA; YAMAURA, 2006; BORGES, 2002).

O termo sorção inclui como mecanismos, tanto a adsorção quanto absorção. A adsorção envolve a acumulação entre fases ou a concentração de substâncias em uma superfície ou interface, e baseia-se numa grande área específica e afinidade química entre a superfície do material sorvente e o sorvato. Já a absorção é um processo em que as moléculas ou átomos de uma fase interpenetram quase uniformemente com átomos de uma outra fase para formar uma solução com esta segunda fase. Na absorção a operação de remoção de óleo ocorre basicamente por ação da capilaridade (RIBEIRO, 2000).

### **1.1 Quitina**

A quitina foi descoberta por Braconnot em 1811, porém suas aplicações industriais foram limitadas até o início de 1970 por falta de conhecimento básico e fundamental sobre suas propriedades e reatividade química. O termo “quitina” é derivado da palavra grega “khitón”, que significa carapaça ou caixa de revestimento (SANTOS, 2004).

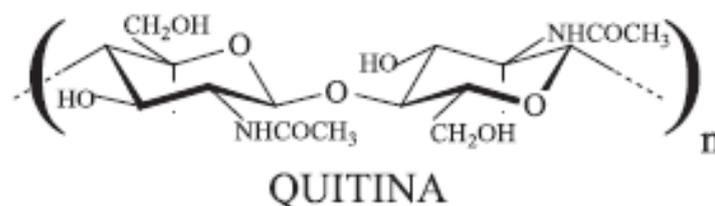
Várias companhias produzem quitina e quitosana em escala comercial, a maioria delas estão localizadas no Japão, onde mais de 100 bilhões de toneladas de quitosana é produzida anualmente a partir de exoesqueletos de caranguejos e camarões, quantidade correspondente a aproximadamente 90% da quitosana produzida no mundo. Além do Japão, os EUA também é um país que vêm se destacando como os maiores produtores e consumidores deste polissacarídeo (TSIGOS; MARTINOU; KAFETZOPOULOS, 2000; CRAVEIRO; CRAVEIRO; QUEIROZ, 1999).

No Brasil, não existem dados referentes à produção de carapaças como resíduo da indústria pesqueira, porém, ele é o 8º produtor mundial de camarão em

cativeiro com 60% de sua produção voltada para o mercado externo. A piscicultura nordestina responde 90 a 95% da produção nacional, que em 2004 chegou a 75.000 t segundo dados da Associação Brasileira dos Criadores de Camarão. Dados atuais relatam à exportação do pescado em 2012 foi de 42.746 t e a importação no Brasil foi de 363.019 t (ASSIS, 2008; ABCC, 2012).

A Quitina é um polímero linear no qual a unidade repetitiva é o dissacarídeo formado por duas estruturas de 2-acetamido-2-desoxi-D-glicopirranose unidas por ligação glicosídica como observado na Figura 1 (CAMPANA- FILHO *et al.*, 2007).

Ela tem a forma de uma matriz hidratada sólida feita de regiões amorfas onde estruturas cristalinas coexistem de modo a formar conjuntos de fortes fibras estendidas. Essas fibras fornecem suporte para o exoesqueleto de crustáceos e insetos, bem como para a parede celular dos fungos. Suas ligações são do tipo  $\beta(1\rightarrow4)$ , definindo-se assim os terminais redutor e não-redutor das cadeias poliméricas, os quais correspondem às extremidades que contêm grupo hidroxila livre ligado ao carbono 1 (terminal redutor) e carbono 4 (terminal não-redutor) do anel de glicopirranose (GOYCOOLEA *et al.*, 2000).



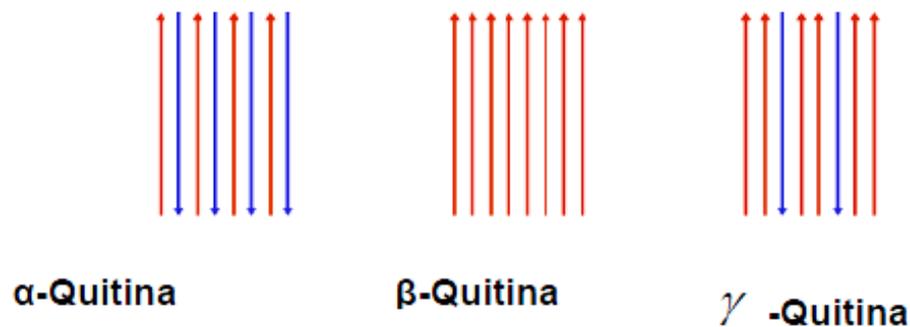
**Figura 1:** Estrutura primária da quitina onde  $n$  é o grau de polimerização.

Fonte: CAMPANA- FILHO *et al.*, 2007.

As formas de quitina correspondem a diferentes arranjos no estado sólido, decorrentes de disposições distintas das cadeias do polímero nas lamelas ou folhas que constituem os domínios cristalinos (Figura 2). A  $\alpha$ -quitina corresponde a um empacotamento denso resultante da disposição antiparalela das cadeias poliméricas em diferentes lamelas ou folhas, o que favorece a existência de numerosas ligações de hidrogênio inter e intra cadeias da mesma lamela e de lamelas vizinhas. Na  $\beta$ -quitina as cadeias pertencentes a diferentes lamelas dispõem-se de forma paralela uma a outra, o que dificulta o estabelecimento de ligações de hidrogênios intermoleculares

envolvendo cadeias de lamelas adjacentes e resulta em material menos densamente empacotado. Em  $\gamma$ -quitina parece ocorrer uma combinação tanto da  $\alpha$ -e  $\beta$ -quitina, pois as cadeias de duas lamelas em disposição paralela são intercaladas por lamela em que as cadeias se dispõem antiparalelamente. Esta estrutura é pouco estudada, sugerindo assim que possa ter uma distorção das duas estruturas anteriores (ANTONINO, 2007).

A quitina é encontrada na matriz da estrutura interna dos invertebrados como artrópodes, anelídeos, moluscos e centerados, em algas diatóáceas, e também na parede celular de alguns fungos, como astomicetos, zigomicetes, basidiomisetes e deuteromicetos. Porém, as principais fontes comerciais de quitina são as carapaças de camarão e de caranguejo descartadas pela indústria da pesca (CAMPANA-FILHO *et al.*, 2007).



**Figura 2:** Representação esquemática das estruturas polimórficas de quitina, sendo que as setas representam as cadeias poliméricas no sentido do terminal não- redutor para o redutor.

Fonte: ANTONINO, 2007.

Tais carapaças não sendo aproveitadas podem se tornar um grande problema de poluição (Figura 3). Como a biodegradação da quitina é lenta nos resíduos de crustáceos a acumulação desses resíduos provenientes de indústrias de processamento de pescado tem se tornado uma das preocupações em relação ao meio ambiente, pois pode atrair roedores, mau cheiro e doenças. Assim, os resíduos pesqueiros geram uma preocupação para que estes tenham utilização economicamente viável, o que justifica o estudo de um produto de alto valor agregado como a quitosana a partir da quitina (CAMPANA-FILHO, *et al.*, 2007; FERNANDES, 2009).

A quitina está fortemente associada com proteínas, material inorgânico, pigmentos e lipídios. E são várias as condições usadas para remover essas impurezas e ainda não existe um processo padrão. O isolamento da quitina se dá nas seguintes etapas: desproteinização; desmineralização; despigmentação. As proteínas podem ser eliminadas utilizando um grande número de solventes, tais como soluções aquosas, sendo o NaOH, o mais utilizado. A desmineralização ocorre através do tratamento com HCl em diferentes concentrações. E por último ocorre a desmineralização, que é a retirada dos pigmentos que não parecem estar complexados com materiais inorgânicos ou proteínas, eles podem ser eliminados pela extração com etanol ou acetona, depois do tratamento de desmineralização ou por branqueamento com uso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. (CANELLA; GARCIA, 2001; RINALDO, 2006; MOURA *et al.*, 2006).



**Figura 3:** Camarão em lixo. Fonte: LIVROS E CIDADES, 2010.

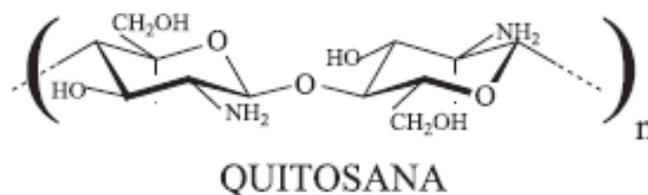
## 1.2 Quitosana

A quitosana, por sua vez, foi descoberta em 1859 por Rouget quando submetia a quitina a um tratamento com solução de hidróxido de potássio a quente. Atualmente é conhecida por muitos como a fibra do futuro por ser um polímero muito versátil e possuir uma variedade de aplicações tais como na indústria cosmética, alimentícia, além de aplicabilidade na área médica, odontológica, formulações

farmacêuticas, tratamento de águas e efluentes, clareamento de óleos e vinhos e quelação de íons metálicos (CAMPANA- FILHO, *et al*, 2007).

Assim, a quitosana é produzida pela desacetilação da quitina e possui sua estrutura primária idêntica a ela, exceto que em quitosana predominam as unidades 2-amino-2-desoxi-D-glicopiranosose, como mostrado na Figura 4. Entretanto, o conteúdo das unidades 2- acetoamido-2- desoxi-D-glicopiranosose remanescentes da quitina é uma importante característica da quitosana que é definido como grau médio de acetilação (GOOSEN,1997; GOYCOOLEA *et al.*, 2000).

A completa desacetilação da quitina raramente é realizada, pois são necessárias muitas reações consecutivas, que favorecem a despolimerização. Essa desacetilação é geralmente realizada quando a quitina é submetida a um tratamento com NaOH 42,3% a 45°C. Assim, o termo quitosana abrange o conjunto de copolímeros que contém ao menos 50-60% de unidades 2- amino-2-desoxi-D-glicopiranosose. O grau médio de acetilação define a porcentagem de unidades 2-acetamino-2-desoxi-D- glicopiranosose presentes, em média, nas cadeias do polímero ( MOURA *et al.*, 2006).



**Figura 4:** Representação esquemática da unidade repetitiva de quitosana, em que “n” é o grau médio de polimerização. Fonte: CAMPANA- FILHO *et al.*, 2007.

No estado sólido a quitosana é um polímero semicristalino e sua morfologia tem sido muito investigada, muitos poliformismos são mencionados na literatura (AZEVEDO *et al.*,2007).

Ela é insolúvel em água, bases, álcool e acetona sendo completamente solúvel em soluções de alguns ácidos orgânicos (PH<6), soluções de ácidos inorgânicos também podem ser utilizados para este fim depois de prolongada agitação e aquecimento. Sua solubilidade também depende de vários parâmetros, tais como grau de desacetilação, massa molar, concentração do ácido e do biopolímero e da força iônica (JANEGITZ, 2007).

Atualmente existem diversas técnicas para quantificar o grau de desacetilação, como a espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN), espectrofotometria do ultravioleta (UV) e infravermelho (IV), análise elementar, titulação condutimétrica e potenciométrica, cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e gasosa (CGAE), análise Térmica (TG E DTG), entre outras. A técnica utilizada vai depender da pureza, solubilidade e equipamento disponível (SOBRINHO, 2007).

### **1.3 A propriedade de adsorção da quitina e quitosana e suas aplicações**

Muitas são as aplicações destes biopolímeros como mostra a Tabela 1, que por possuírem propriedades de adsorção, contemplam em especial, a área ambiental. São indicados como agente floculante e coagulante nos tratamentos de efluentes industriais, na remoção de íons metálicos tóxicos, corantes e petróleo em ambientes marinhos (STOPA; YAMAURA, 2006; BORGES, 2002).

O sulfato de alumínio é muito usado como coagulante no tratamento de água potável, pois apresenta um baixo custo e uma boa eficiência na coagulação das partículas coloidais. Contudo, ele não é biodegradável e pode trazer sérios riscos à saúde humana se estiver presente na água com uma concentração maior que 0,2 mg/L. Recentemente muitos países como Japão, China, Índia e Estados Unidos, têm adotado o uso de polímeros naturais para o tratamento de água potável. Um trabalho realizado por Spinelli; Sens; Fávere (2001) teve como objetivo estudar o uso da quitosana como coagulante para o tratamento de água potável. Ela mostrou ser um eficiente coagulante para o tratamento de água potável de baixa turbidez através dos processos de coagulação, floculação, decantação e filtração. Normalmente uma água bem coagulada/floculada e decantada usando sulfato de alumínio apresenta uma turbidez remanescente entre 2 a 1,5 NTU, entretanto com a quitosana foi de 0,50 NTU.

A quitosana também reage prontamente com substâncias carregadas negativamente como proteínas, polissacarídeos, ácidos graxos, vitaminas e sais minerais além de absorver metais pesados [Cd (II), Cu (II), Cr(III), Pb(II), Zn (II), Ni

(II), Hg (II), U (VI), V (IV)] a partir de resíduos industriais que são altamente prejudiciais a saúde (CARVALHO, 2006).

Portanto, outra grande dificuldade encontrada pela indústria têxtil está relacionada com o controle e remoção dos corantes de efluentes residuários. A remoção desses corantes por adsorção tem sido relatada em vários trabalhos tendo como a quitina e quitosana os mais recentes produtos utilizados para esse fim. Tais trabalhos exploram os fatores que podem aumentar capacidade de adsorção da quitina e quitosana, como: PH, grau de desacetilação (GD) e tempo de contato (KIMURA *et al.*, 1999).

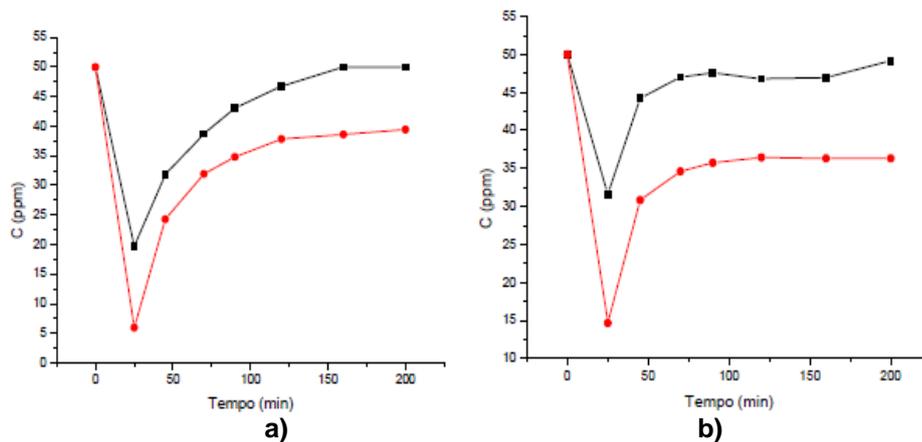
**Tabela 1:** Áreas atuantes da quitina e quitosana. Fonte: KUMAR, 2000.

<b>Área</b>	<b>Emprego</b>
Biomédica	Biomembranas artificiais Sutura cirúrgica
Farmacêutica	Agente cicatrizante Aditivo de medicamentos Liberação controlada de drogas Controle de colesterol
Oftalmológica Cosmética	Lente de contato Umectante Fungicida Bactericida
Indústria de Alimentos	Aditivos Alimentares Nutrição Animal Embalagem biodegradável para Alimentos
Agricultura	Fertilizantes Liberação Controlada de agroquímicos Defensivos agrícola
Biotecnologia	Imobilização de enzimas e de células Separação de proteínas Cromatografia Agente Antimicrobiano
Indústria Têxtil de Papel Indústria Fotográfica Tratamento de Efluentes	Tratamento de Superfície Filmes Remoção de íons metálicos Remoção de corantes Floculante e coagulante

As substâncias quitina e quitosana foram testadas para a adsorção de dois corantes; o corante Azul Brillhante Remazol (Figura 5 a) e o corante Preto Remazol

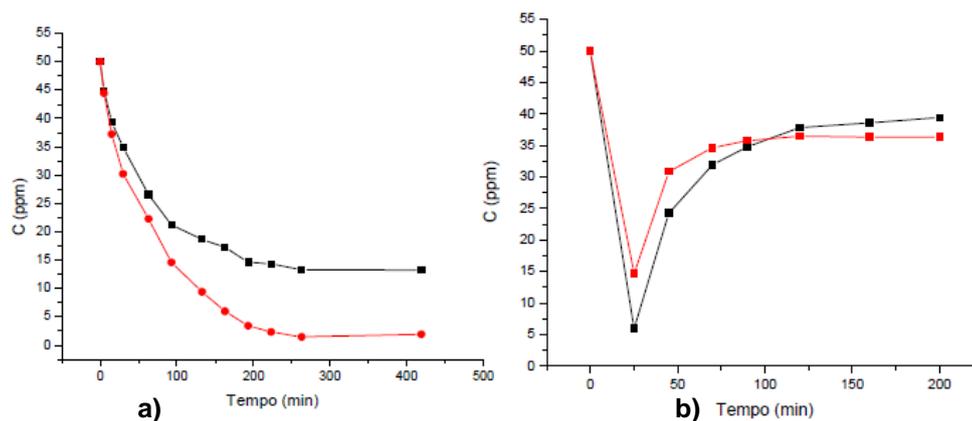
(Figura 5 b). Em colunas preenchidas com quitina e quitosana foi verificado que a adsorção em quitosana foi superior (SIMIONATO, 2005).

Quando o processo de adsorção dos corantes em suspensão é comparado com o processo de adsorção em colunas preenchidas com a quitosana, fica nítida a diferença entre ambos, como representado na Figura 6.



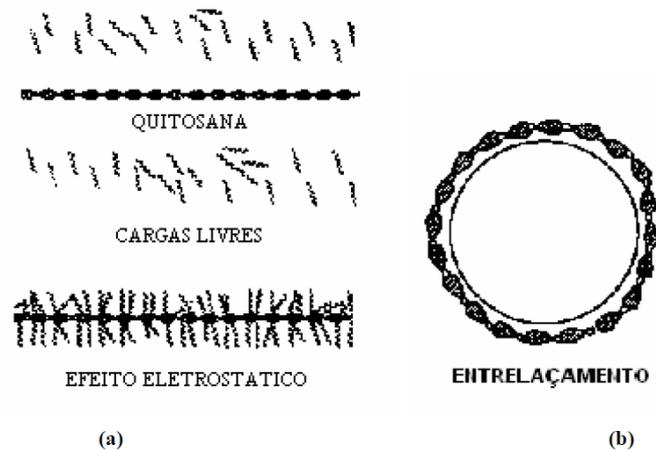
**Figura 5:** Concentração dos Corantes Azul Remazol (a) e Preto Remazol (b) após adsorção em coluna preenchida com quitina (■) e quitosana (●). Fonte: SIMIONATO, 2005

A adsorção dos corantes em quitosana feita em solução aquosa com agitação retém muito mais as partículas poluentes, uma vez que o tempo de contato entre adsorvente/adsorvato é muito maior na adsorção em suspensão aquosa (SIMIONATO, 2005).



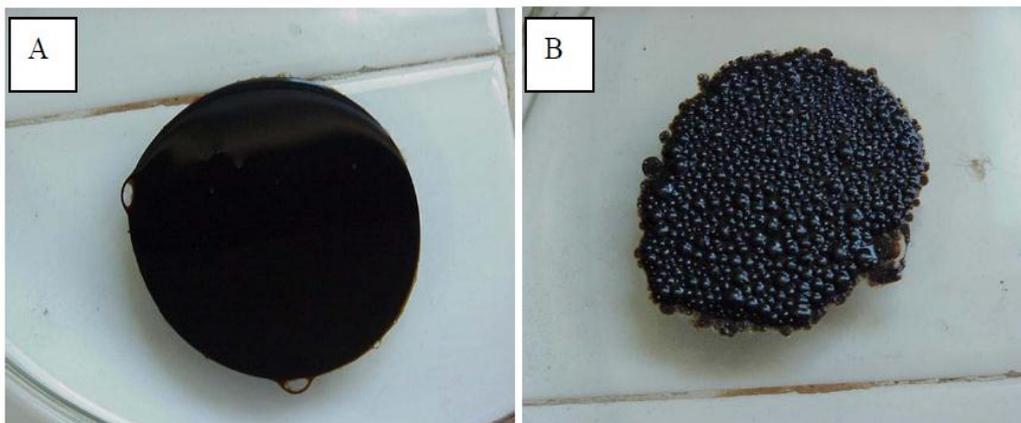
**Figura 6:** Variação da concentração em relação ao tempo em processo de adsorção com quitosana (a) em suspensão aquosa e (b) em coluna, dos corantes Azul Remazol (■) e Preto Remazol (●), 50 mg L<sup>-1</sup> cada. Fonte: SIMIONATO, 2005.

Além da adsorção de metais e corantes a quitina e quitosana também atuam adsorvendo óleos e gorduras. Entretanto esse processo não é totalmente compreendido. Sendo explicados por um número de observações experimentais que sugerem dois tipos de mecanismos: o primeiro envolve a atração eletrostática que pode ser comparada à atração de pólos magnéticos inversos; o segundo sugere um tipo de entrelaçamento que pode ser comparado ao efeito de uma rede que sugere o envolvimento do composto ao redor das gotas de óleo e gordura, aprisionando-as, como observado na Figura 7 (CARVALHO, 2006).



**Figura 7:** Atracção eletrostática (a); Entrelaçamento (b). Fonte: CARVALHO, 2006.

Carvalho (2006) também testou a adsorção do petróleo por quitosana e observou que o hidrogel de quitosana foi capaz de absorver 90% do petróleo em água doce e 89% em água do mar, ver Figura 8.



**Figura 8:** Aspecto de uma amostra de petróleo antes (A) e após adição de solução de quitosana (B).

Fonte: CARVALHO, 2006.

## 1.4 O petróleo

O petróleo bruto é constituído por uma complexa mistura de compostos orgânicos e em alguns casos possuem mais de 10000 componentes, variando desde o metano até as grandes moléculas de asfaltenos. Sua aparência pode variar de um líquido completamente fluido e de cor amarelada, até um material pastoso ou semi-sólido (GREEN *et al.*, 1989).

A composição química do petróleo depende, entre outros fatores, da matéria viva geradora e, logo, do local de ocorrência, assim o petróleo produzido por diferentes países tem composições químicas diferentes. O petróleo brasileiro tem, no entanto, um teor considerado alto de substâncias ácidas e de enxofre já o petróleo do oriente médio é rico em hidrocarbonetos alifáticos que têm um ótimo desempenho como combustível automobilístico (ROQUE, 2011).

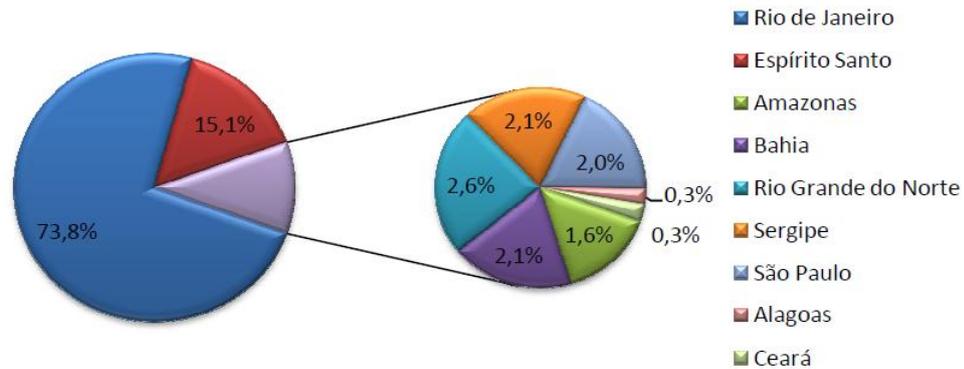
Sua origem se dá a partir de matéria orgânica soterrada juntamente com sedimentos lacustres ou marinhos. Nesses ambientes a oxidação da matéria orgânica é impedida ou possuem restrito teor de oxigênio. O ambiente anaeróbico permite o aprisionamento de matéria orgânica não oxidada que vai sofrendo a perda dos componentes voláteis e se transformando quimicamente em hidrocarbonetos (TEIXEIRA *et al.*, 2001).

O petróleo, o asfalto e betume já eram conhecidos pelos povos antigos. A Bíblia, por exemplo, traz referências sobre a existência de lagos de asfalto que Nabucodonosor usava para pavimentar as estradas. Porém, a obtenção do petróleo em grande quantidade só ocorreu nos meados do século XIX, após a perfuração do primeiro poço nos Estados Unidos. A partir daí, ele tornou-se fonte de energia e principal fonte de substâncias orgânicas (TEIXEIRA *et al.*, 2001).

No Brasil, o petróleo foi descoberto na Bahia em 1939, e sua exploração é motivo de grande polêmica com relação à privatização desse processo. Atualmente, o petróleo brasileiro é extraído predominantemente de poços marítimos no litoral do rio de janeiro como mostra a Figura 9 (ROQUE, 2011).

A distribuição conhecida de hidrocarbonetos no mundo é extremamente irregular, ocorrendo uma grande concentração de petróleo no Oriente Médio e de

gás natural na Europa Oriental, isto se deve ao fato de que tal distribuição não guarda qualquer relação com geografia e sim com a geologia do subsolo e com a distribuição de bacias sedimentares formadas há milhões de anos. (TEIXEIRA *et al.*, 2001).



**Figura 9:** Distribuição de petróleo por estado no Brasil. Fonte: ANP, 2011.

O petróleo fornece grande parte da energia mundial utilizada no transporte e tornou-se fonte de milhares de produtos petroquímicos e riquezas para muitos países e estados que o possuem. No Brasil o lucro do petróleo é representado em royalties que é o partilhamento deste lucro e segue conforme as regras do Fundo de Participação dos Municípios (FRM) e do Fundo de Participação aos estados (FRE). Em 2011, estima-se que os royalties do petróleo somaram R\$ 9,2 bilhões. Em 2020, devem chegar a R\$ 21,6 bilhões (FELLETT, 2011).

### 1.5 Problemas relacionados com o Petróleo

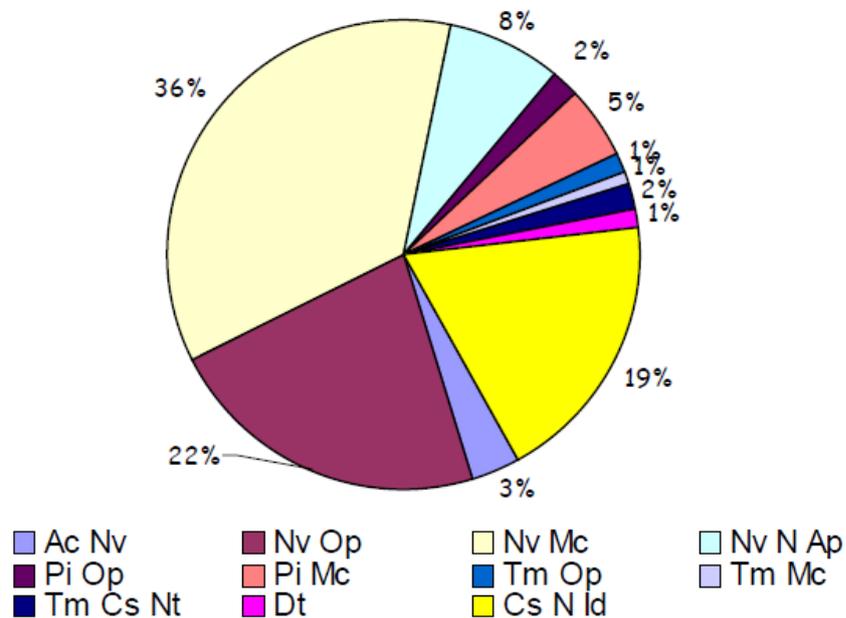
Apesar de trazer muito lucro para o país o petróleo também traz sérios problemas ambientais com os vazamentos de óleo no mar que ocorrem com demasiada frequência no mundo. As medidas de prevenção adotadas ainda não têm sido suficientes para evitá-los e a negligência humana continua a ser o fator predominante para estes desastres (SCHAEFFER-NOVELLI, 1990).

Atualmente existem mais de 3.500 navios petroleiros em operação que incluem os maiores navios do mundo carregando mais de meio milhão de toneladas de óleo cru. Dados citados da ITOPF sigla do *International Tanker Owners Pollution Federation*, organização que presta assistência técnica em casos de derramamento deixam claro que: A maioria dos vazamentos de navios-tanque resulta de operações de rotina como carga, descarga e abastecimento, que normalmente ocorre em portos ou terminais; A maioria dos vazamentos operacionais é pequeno, com 91% deles envolvendo quantidades menores que 7 toneladas; Acidentes envolvendo colisões e encalhes geralmente representam risco de derramamento de grande porte, com quase a metade deles envolvendo quantidades maiores que 7 toneladas. (FERRÃO, 2005).

Os autores Poffo; Xavier; Souza (2001) realizaram uma pesquisa relatando historicamente os vazamentos de óleo ocorridos no Litoral Norte do Estado de São Paulo, abrangendo: número de ocorrências, tipo de produto envolvido, estimativa de volume vazado, causas e conseqüências dos eventos registrados pelo banco de dados da CETESB e da PETROBRAS (Gerência de São Sebastião). Os resultados estão dispostos na Figura 10 e identificaram que os acidentes de navegação foram às causas mais freqüentes das ocorrências (36%), seguidos pelas falhas operacionais e mecânicas nos navios (22% e 19%, respectivamente). O litoral norte foi escolhido para este trabalho por ser considerado o mais impactado pelos vazamentos de óleo nas regiões sudeste e sul do Brasil, basicamente em função da presença do terminal marítimo Almirante Barroso da PETROBRAS, o qual recebe cerca de 55% de todo petróleo que chega ao país.

Analisando tais trabalhos relacionados com vazamentos de petróleo e os comparando em âmbito mundial e nacional entende-se melhor as conseqüências e a gravidade da situação. Os desastres estão mais freqüentes e cada vez em maiores proporções, com toneladas de óleo sendo jogadas nas águas. Uma tonelada de petróleo pode se espalhar sobre a superfície de 112 km<sup>2</sup> de oceano e os hidrocarbonetos podem persistir no meio por até uma década, dependendo do volume derramado, das características físico-químicas do óleo, das proporções das manchas de óleo formadas, do hidrodinamismo e da sensibilidade dos ecossistemas atingidos entre outros fatores. A gravidade dos danos ambientais resultantes destas

ocorrências também depende da toxicidade do produto, do grau de vulnerabilidade dos ecossistemas atingidos (SCHAEFFER-NOVELLI, 1990).



**Figura 10:** Classificação das ocorrências de acidentes quanto às causas Ac Nv = Acidente de navegação; Nv Op = Falha operacional em navios; Pi Op = Falha operacional no píer; Pi Mc = Falha mecânica no píer; Nv Mc = Falha mecânica em navios; Tm Op = Falha operacional no terminal; Tm Mc = Falha mecânica no terminal; Tm Cs Nt = Causa natural no terminal; Cs N Id = Causa não apurada, sem identificar a fonte; Dt = oleodutos; Nv N Ap = Causas não apuradas envolvendo navios. Fonte: POFFO; XAVIER; SOUZA, 2001.

Os acidentes no mar podem causar danos à vida marinha e um impacto negativo na economia e atividades costeiras. Empreendimentos que exploram recursos marinhos como indústrias, redes hoteleiras, portos e estaleiros quando atingidos sofrem grandes prejuízos. Os danos são causados tanto pela composição química do petróleo ou por ações de limpeza desse óleo que podem ser prejudiciais e destrutivas para animais e seus *habitats*. O óleo recobre as penas e o pelo dos animais, sufoca os peixes, mata o plâncton e os pequenos crustáceos, algas e plantas na orla marítima. Nos mangues, o petróleo mata as plantas ao recobrir suas raízes, impedindo sua nutrição. Além da baixa velocidade das águas e o emaranhado vegetal nesses locais que dificulta a limpeza. O petróleo é insolúvel em água e tem uma mistura corrosiva venenosa com efeitos difíceis de combater (FOLETTTO *et al.* 2009).

A contaminação das águas por óleos prejudica a aeração e iluminação natural de cursos d'água devido à formação de um filme insolúvel na superfície, causando

danos à fauna e flora, levando a inutilização dessas águas para o consumo humano (SRINIVASA *et al.*,1997).

As aves são as espécies mais vulneráveis quando o derrame se dá em ambiente costeiro, sendo estas, totalmente recobertas pelo óleo o que pode resultar em perda de temperatura do corpo, perturbações na locomoção, ou em morte por asfixia. O contato físico é a principal causa de morte das aves, porém a inalação de compostos voláteis também as prejudica. As aves que mergulham para se alimentar ou as que passam grande parte do tempo sobrevoando o mar são as mais afetadas. O combate aos efeitos do óleo nas aves é bastante difícil e requer grande infraestrutura e o envolvimento de várias pessoas, como biólogos e veterinários, que devem tentar combater vários itens, tais como stress, hipotermia, desidratação e anemia. Para isso é necessária a mobilização de diversas áreas para lavar, abrigar, examinar e acomodar os animais, além de equipamentos como aquecedores de água, bacias, detergentes e freezers. Uma equipe de apoio também deve estar disponível com medicamentos e alimentação. A Figura 11 mostra uma ave marinha afetada pelo derramamento de óleo (FERRÃO, 2005).



**Figura 11:** Ave marinha atingida por mancha de óleo em vazamento. Fonte: BLOG SOS RIOS DO BRASIL

## 1.6 Processos e materiais utilizados na retirada de óleo no mar

Diversos processos físicos, químicos e biológicos vêm sendo desenvolvidos para recuperar, remover e degradar o óleo poluente em águas. As técnicas para controle de vazamento são diferentes entre si e variam em função de tamanho do vazamento, localização, condição climática e tipo de óleo. Os métodos físicos são utilizados na limpeza mais profunda com emprego de lavagem sob pressão ou remoção da camada superficial do terreno atingido. Assim métodos químicos e biológicos podem ser empregados em conjunto com os métodos de contenção mecânica. Nessas técnicas são empregados os agentes dispersantes, geleificantes e surfactantes ou microorganismo que podem degradar o óleo (SRINIVASA *et al.*, 1997, NORDVIK, 1995).

Os absorventes também são utilizados na limpeza do óleo e podem se apresentar sob diversas formas, como; particulados secos, empacotados, no formato de barreiras, travesseiros ou tapetes. Podem também ser classificados em inorgânicos naturais, sintéticos e orgânicos naturais (WIGGERS, 2004). Os absorventes do ponto de vista ecológico são bastante úteis visto que causam prejuízos mínimos ao ambiente, entretanto sua aplicação é limitada por sua natureza polar e hidrofiliidade relativa à presença dos grupos hidroxilas das moléculas da celulose que é seu maior constituinte, sendo indicado para a limpeza da costa na impossibilidade de um mecanismo de sucção (CARDOSO, 2007).

Verniculita, perlita, cinzas vulcânicas e lã de vidro são sorventes inorgânicos naturais, de baixo custo e abundantes, podendo absorver de 4 a 20 vezes seu peso em óleo (ANNUNCIADO, 2005).

Os poliuretanos, fibras de polipropilenos ou de poliamidas são exemplos de sorventes sintéticos que possuem um alto custo de obtenção e não são biodegradáveis, são utilizados pela vantagem de serem reaproveitados e absorver até 70 vezes seu peso em óleo (ANNUNCIADO, 2005).

Portanto, as mudanças nos padrões de consumo da sociedade nas últimas duas décadas foram refletidas no perfil do lixo tanto industrial quanto doméstico. A geração de resíduos aumentou em grande escala e assim o gerenciamento e a destinação de todo esse resíduo transformou-se em um dos maiores problemas enfrentados pelo homem moderno. Em vista disso, a substituição por materiais de origem natural tem sido fonte de grande estudo e desta forma até os adsorventes sintéticos vêm sendo substituídos por adsorventes naturais para retirar

contaminantes orgânicos das águas. Dentre produtos naturais utilizados estão às fibras naturais que podem ser obtidas a partir de rejeitos vegetais. Estes materiais devem apresentar características adequadas para sua utilização em escala industrial, tais como altas capacidades de sorção, abundância e baixo custo. Dentre as fibras vegetais que vêm sendo testadas e utilizadas para a recuperação de óleos em derramamentos estão à fibra de coco, turfa, a paina, cortiço de madeira (BAYER,2009, WIGGERS, 2004).

A utilização das fibras vegetais contribui para a geração de riquezas e reduz o impacto ambiental causado pela produção e descarte de bens de consumo já que são materiais abundantes, renováveis, biodegradáveis e de baixo custo (SILVA, 2010).

As fibras vegetais são compostas basicamente por celulose, hemicelulose, lignina e constituintes menores. Em geral, o teor de celulose varia entre 60-80%, o teor de lignina fica em torno de 5-20%, enquanto que outras misturas variam cerca de 20% . Os constituintes solúveis em solventes orgânicos, em água ou em ambos são normalmente denominados de extrativos. A escolha adequada de sorventes vegetais usados em tratamentos de derramamentos depende da hidrofobicidade, capacidade de sorção, flutuabilidade, biodegradabilidade, capacidade de recuperação etc, que varia em função da composição química e morfológica das fibras (ANNUNCIADO; AMICO; SYDENSTRICKER, 2005)

Trabalhos como o de RIBEIRO; SMITH; RUBIO (2000) estudaram a sorção de óleo livre ou emulsificado em folhas de *Salvinia* sp. e observaram que a alta porosidade do material é responsável pela adsorção e que a absorção do óleo no interior dos poros vazios da biomassa que acontece devido à capilaridade. Comercialmente, as turfas, *Salvinia* sp. e as celuloses são os sorventes vegetais mais usados devido à sua alta eficiência.

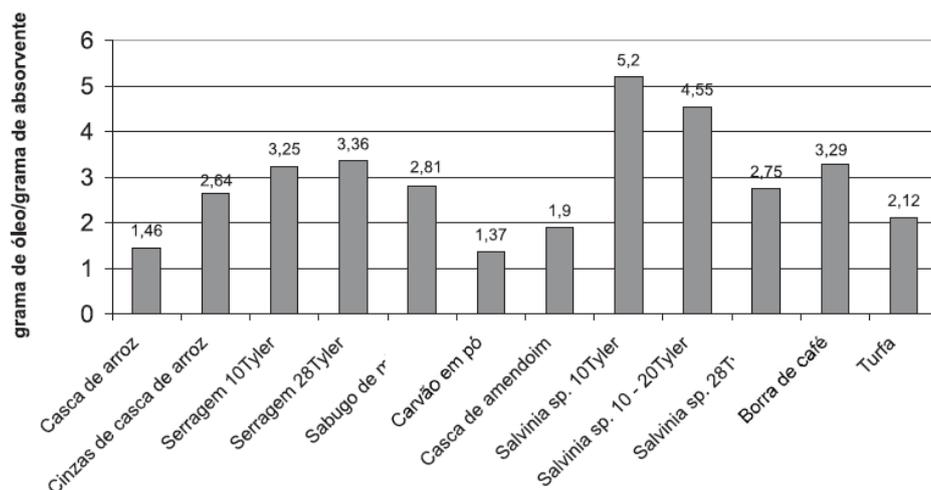
Testes de sorção de diesel e biodiesel utilizaram como biosorventes a turfa e fibra de coco. A turfa mostrou-se superior a fibra de coco na sorção média de diesel nos tempos investigados. No entanto, na sorção de biodiesel os valores foram semelhantes para os dois biosorventes. A maior sorção pela turfa se dá pelo fato de que ela é um material poroso (OLIVEIRA *et al.*, 2011).

Em pesquisas mais abrangentes como o de Annunciado (2005) a paina obteve melhores resultados, diante do sisal, rejeitos, folhosos, da serragem, bucha

vegetal, fibra de coco e o sisal. O teor de ceras apresentado pela paina é maior em relação às demais fibras apresentadas na literatura, o que explicou a afinidade que a paina teve pelo óleo e a impermeabilidade apresentada em meio aquoso.

Em outro estudo, a paina e a flor da taboa exibiram elevada capacidade de sorção quando comparadas com a turfa, casca de coco, curauá, aguapé e a taboa em três sistemas (seco, estático e dinâmico) na adsorção de óleo diesel. Embora, possuam menor disponibilidade no ambiente essas fibras são porosas e as duas são consideradas painas só que de origens diferentes, uma origina da paineira e a outra da taboa (OLIVEIRA, 2010).

Também pesquisaram o uso de biomassa para a contenção do petróleo Foletto *et al.* (2009), seus resultados estão dispostos em forma de gráfico na Figura 12. A salvinia sp. (Planta aquática) foi o material que apresentou maior absorção de óleo superando significativamente o absorvente comercial (Turfa).



**Figura 12:** Capacidade de absorção de óleo mineral nujol para as diferentes amostras de absorventes. Fonte: FOLETTTO *et al.*, 2009.

No intuito de desenvolver um material para substituir a madeira com matéria prima 100% reciclada Bayer; Riegel (2009) utilizaram a casca de arroz *in natura* e polipropileno descartado como resíduo, proveniente de sacolas de plástico. Através de um processo de intrusão, as matérias primas formaram uma família de perfis, conhecidos como perfis ecológicos. Os resultados dos ensaios técnicos de densidade e absorção de água estão dispostos na Tabela 2.

Analisando a tabela, nota-se que a casca de arroz aumenta a absorção de água e densidade do material fazendo com que isso influencie suas propriedades mecânicas.

**Tabela 2:** Resultados dos ensaios técnicos de densidade e absorção de água. Fonte: BAYER; RIEGEL, 2009.

Polipropileno/ Casca de Arroz	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Absorção de água (%)
100/0	0,992	1,36
80/20	1,016	1,73
60/40	1,056	2,17

Assim, a crescente preocupação mundial com o meio ambiente faz com que os recursos naturais renováveis sejam vistos como fontes alternativas de grande potencial econômico e muito significativo para sobrevivência de uma empresa em um mercado globalizado e competitivo. A escassez e altos preços de matérias-primas de fontes não renováveis levam à busca por alternativas que possam suprir a demanda por materiais sem comprometer a qualidade e o desempenho dos produtos como as fibras vegetais (SILVA, 2003).

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivos gerais**

Isolar a quitina e quitosana a partir de carapaças de camarão e realizar testes de adsorção do petróleo utilizando a quitina, quitosana, turfa, casca de coco, flor de taboa ou paina, casca de arroz, bucha vegetal, serragem.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Isolar a quitina e quitosana a partir de carapaças de camarão.
- Testar a adsorção do petróleo da quitina, quitosana, turfa, casca de coco, flor de taboa ou paina, casca de arroz, bucha vegetal e serragem.
- Caracterizar as fibras que obtiverem melhores resultados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).
- Caracterizar a quitina e quitosana\* produzidas a partir de carapaças de camarão através da análise de Infravermelho.

### **3. MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **3.1 Materiais**

- **Petróleo**

O petróleo foi doado pela Unidade de Operações de Exploração de Produção da Bacia de Campos- UO- BC, seu ponto de coleta foi o Oleduto de Exportação Barra do Furado, no dia 23/ 10/ 2012.

- **Fibras**

A quitina e quitosana foram produzidas no laboratório tendo como matéria prima os rejeitos de camarão obtidos no lixão em distrito de Campos dos Goytacazes, Farol de São Tomé.

As cascas de arroz foram doadas por funcionários da Máquina de arroz em Salgueiro, localizada no município Santo Antônio de Pádua.

A bucha Vegetal foi doada pelo Senhor Derli proprietário de uma loja de produtos rurais em Santo Antônio de Pádua.

As fibras de coco, serragem e as fibras de paina oriundas da taboa foram doadas por Eliana Pinheiro de uma propriedade rural no distrito de Monte Alegre, no município de Santo Antônio de Pádua.

A turfa orgânica foi doada por Paula Mazir da empresa Lupa Ambiental.

- **Balança Analítica Modelo AY 220, Shimadzu**

#### **3.1.1 Aparelhos para análise das fibras**

As análises das fibras foram realizadas no Instituto de Macromoléculas (IMA), UFRJ.

- **Microscopia eletrônica de Varredura (SEM) JEOL JSM, modelo 5610LV e metalizador DENTON VACUUM DESK II.**
- **Espectrômetro de absorção na região do infravermelho (FTIR) – Varian Excalibur 3100 FTIR.**

## **3.2 Métodos**

### **3.2.1 Teste de adsorção do petróleo**

Foi testada a sorção do petróleo pelas fibras selecionadas (quitina, quitosana, turfa, casca de coco, paina, casca de arroz, bucha vegetal e serragem) em diferentes intervalos de tempo. Na literatura não foram encontrados padrões quanto aos intervalos de tempo estudados, ficando a critério dos autores. Este procedimento foi adaptado de Ferreira (2009) e optou-se por avaliar as amostras de fibras em 20, 40 e 60 minutos de contato com o Petróleo.

Inicialmente cada amostra foi triturada no liquidificador e pesada ( $\pm 0,500\text{g}$ ) em uma balança digital com resolução de 0,001 g. Em seguida, em um Becker de 50 mL de petróleo contendo 30 mL de petróleo, colocou-se a fibra em contato com o fluido. A temperatura do ambiente laboratorial variava entre 24°C à 27°C.

Após o período de tempo proposto (20 min, 40min ou 60 min) a amostra era suspensa com o auxílio de um mini coador de suco e drenada por 1 à 2 minutos.

Imediatamente após a drenagem, a amostra foi colocada sobre uma placa de petri para determinar a massa final (massa inicial da fibra = massa do fluido retido) pesando-a novamente. Assim, Todo o procedimento foi repetido três vezes para cada tempo.

Definiu-se então, o parâmetro “grau de sorção de petróleo pela fibra” como sendo a razão entre massa de petróleo retido e a massa da fibra antes da imersão no fluido, de acordo com a equação 1:

$$\mathbf{GS = g_{FLUIDO} - g_{Fibra} / g_{Fibra}} \quad ( 1 )$$

Onde:

GS é o grau de sorção de petróleo pela fibra (adimensional),  $g_{Fluido}$  é a massa da amostra de fibra embebida com o fluidos (g),  $g_{Fibra}$  é a massa da amostra de fibra antes do contato com o fluido (g).

Após quantificar a adsorção de óleo pelas fibras, realizada em três repetições para cada tempo, realizou-se então, a média aritmética ( Equação 2) das adsorções nos tempos de 20, 40 e 60 min e o desvio padrão de cada média ( Equação 4).

Média Aritmética:

$$\bar{x} = x_1 + x_2 + \dots + x_N / N \quad ( 2 )$$

$\bar{x}$ = Média Aritmética; x= Observação; N= números das observações (BACCAN *et al.*,2001).

Desvio Padrão:

$$S = \sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2 / (N - 1)} \quad ( 3 )$$

S = Desvio Padrão;  $x_i$ = Observação;  $\bar{x}$ = Média Aritmética; N= Número de Observações (BACCAN *et al.*,2001).

Desvio Padrão da média

$$S_{\bar{x}} = S / \sqrt{N} \quad ( 4 )$$

$S\bar{x}$ = Desvio Padrão da Média; S= Desvio Padrão; N= Número de observações (BACCAN *et al.*,2001).

### **3.2.2 Análise das fibras por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

O microscópio eletrônico de varredura é geralmente utilizado para o estudo de estruturas superficiais ou subsuperficiais de amostras com dimensões relativamente grandes. As imagens têm alta profundidade de foco, o que significa obter diferentes relevos da superfície da amostra simultaneamente em foco que é resultado de complexas interações elétron - amostra (CANEVAROLO, 2007).

As amostras foram recobertas por ouro e colocadas dentro do equipamento para análise.

### **3.2.3 Caracterização por infravermelho da quitina e quitosana\***

A espectroscopia de Infravermelho é capaz de determinar os grupos funcionais presentes na molécula a partir da energia na região do espectro nos comprimentos de onda de 2000 e 16000 nm que provocam vibrações correspondentes a estiramentos das ligações moleculares e deformação de seus ângulos (ROQUE, 2011).

As análises das amostras foram preparadas em forma de películas em pastilhas de KBr. As pastilhas foram preparadas, triturando pequena quantidade finamente dividida dos polímeros com o KBr. Em seguida as amostras foram prensadas obtendo-se assim as pastilhas de quitina e quitosana\*.

## 4 RESULTADO E DISCUSSÃO

Serão discutidos nesta seção os resultados obtidos nas análises de sorção de petróleo pelas fibras; análise da morfologia de superfície da paina, quitina e quitosana; e análise de Infravermelho da quitina e quitosana.

### 4.1 Análises de sorção de petróleo

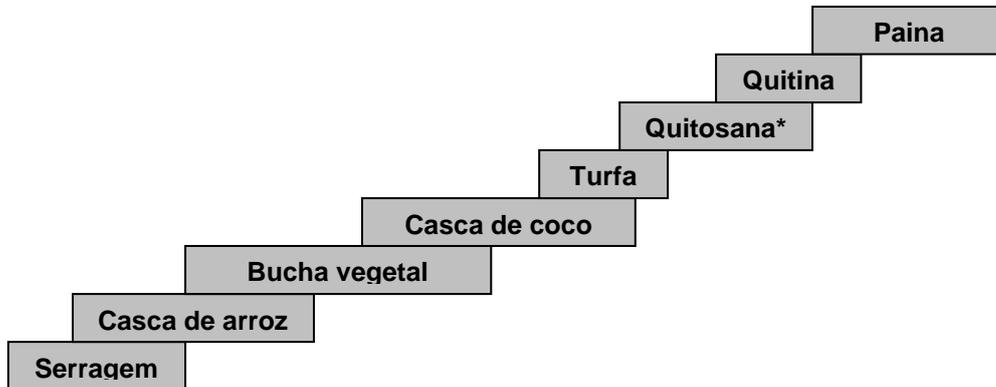
Na Tabela 3 foram apresentados os resultados obtidos nos experimentos realizados para análise de sorção de petróleo pelas fibras selecionadas em diferentes períodos.

**Tabela 3:** Grau de sorção médio de petróleo por diferentes fibras.

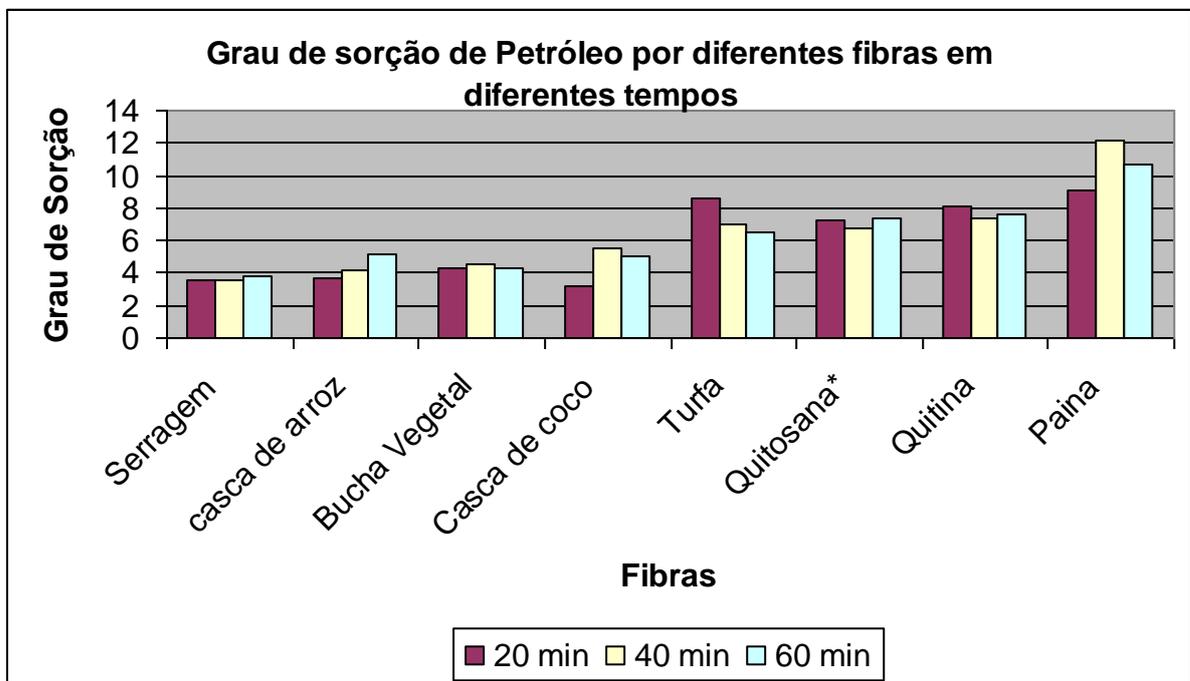
Fibras	Grau de Sorção Médio		
	20 min	40 min	60 min
<b>Casca de coco</b>	3,14 ± 0,28	5,51 ± 1,31	5,08 ± 1,67
<b>Serragem</b>	3,57 ± 0,29	3,62 ± 0,26	3,77 ± 0,16
<b>Bucha Vegetal</b>	4,35 ± 0,14	4,55 ± 0,25	4,28 ± 0,08
<b>Casca de Arroz</b>	3,69 ± 0,30	4,20 ± 0,12	5,12 ± 0,16
<b>Quitina</b>	8,16 ± 2,76	7,42 ± 1,19	7,56 ± 0,49
<b>Paina</b>	9,09 ± 0,79	12,18 ± 1,26	10,72 ± 0,60
<b>Turfa</b>	8,54 ± 0,65	7,05 ± 0,29	6,54 ± 0,17
<b>Quitosana</b>	7,30 ± 1,21	6,72 ± 0,96	7,42 ± 0,76

A sorção das fibras obedece a ordem representada no Esquema 1. Através dos dados da tabela 3 observou-se que o aumento do tempo não influenciou nos resultados, e que a paina, quitina e quitosana obtiveram os melhores adsorções.

**Esquema 1:**



Para uma melhor visualização utilizou-se o gráfico representado na Figura 13.



**Figura 13:** Graus de sorção de petróleo por diferentes fibras vegetais.

A paina se mostrou como um ótimo adsorvente, superando até a turfa orgânica que já é comercializada e muito utilizada na purificação de água por óleos.

Conforme as imagens de MEV, mostradas na seção 4.3, as fibras de paina são mais finamente divididas em relação à quitina e quitosana, o que pode ter dado a ela um efeito tipo rede na adsorção do petróleo.

Já o desempenho da quitina em relação à quitosana foi surpreendente, visto que a quanto maior à quantidade de grupamentos aminos nas cadeias poliméricas, maior é a capacidade de remoção dos poluentes. Isto porque os grupamentos amino e hidroxilas das cadeias poliméricas da quitosana servem como sítios de coordenação e de interação eletrostática, respectivamente, formando complexos estáveis (BORGES, 2002).

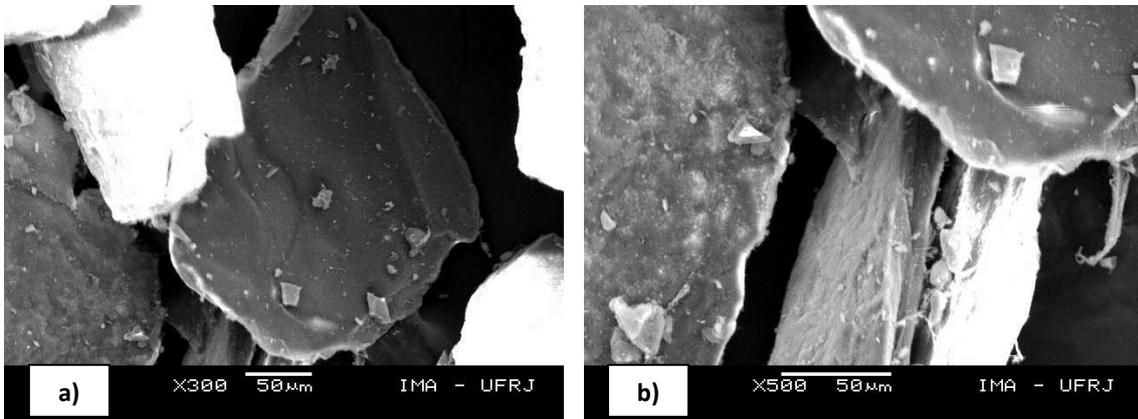
Além disso, as imagens de MEV, da seção 4.2 mostram que a superfície da quitosana\* é mais porosa em relação à quitina, o que possibilita maior adsorção do óleo.

## **4.2 Análise das fibras por Microscopia Eletrônica de Varredura**

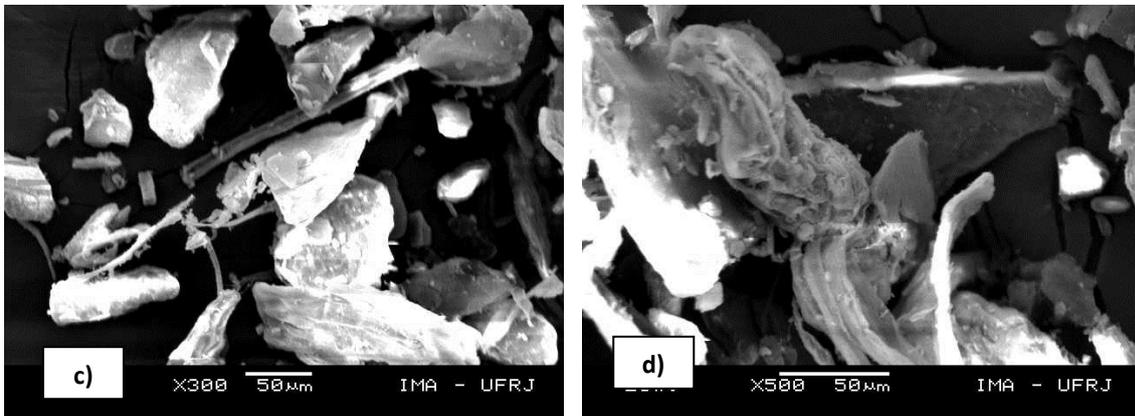
A partir da microscopia eletrônica de varredura foi possível relacionar os resultados dos testes de sorção com a morfologia das fibras.

Assim, observando as micrografias da Figura 14 foi constatado que ocorreu uma mudança na morfologia da quitina (Figura 14) em relação à quitina desacetilada, chamada de quitosana (Figura 15). A quitina apresentou uma superfície mais lisa quando comparada com a quitosana que apresentou partículas com estruturas lisas combinadas com estruturas rugosas.

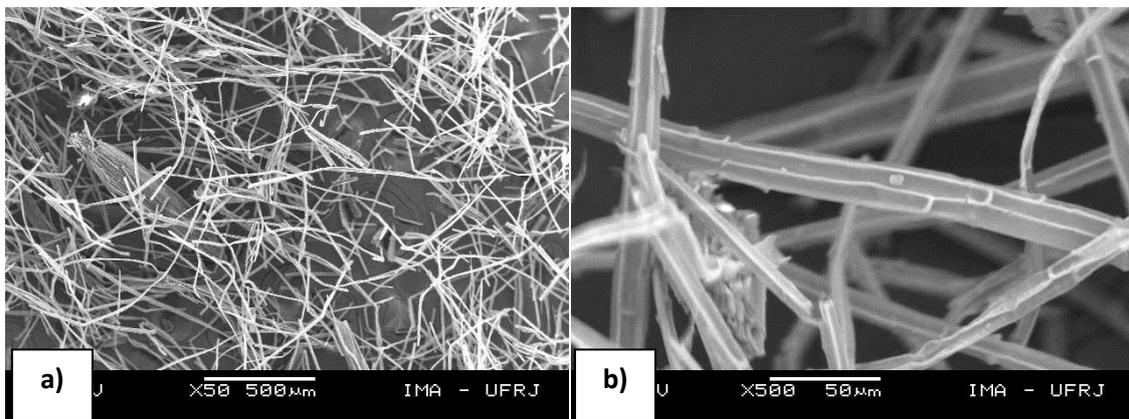
As fibras de paina (Figura 16), por sua vez, apresentaram distribuição homogênea de tamanho e forma o que pode ter proporcionado um efeito rede ao redor do petróleo. Vários filamentos da fibra favorecem a formação de vários filmes de óleos internos.



**Figura 14:** Fotos em microscopia eletrônica de varredura (MEV) das fibras de quitina(a) e (b).



**Figura 15:** Fotos em microscopia eletrônica de varredura (MEV) das fibras de quitosana\* (a) e (b).



**Figura 16:** Fotos em microscopia eletrônica de varredura (MEV) das fibras de paina (a) e (b).

## 4.2 Caracterização da quitina e quitosana por Infravermelho

As análises de espectroscopia no infravermelho foram realizadas com a finalidade de se determinar o grau de desacetilação da quitina e quitosana\*.

A técnica de infravermelho é útil para comprovar a hidrólise dos grupamentos acetil da estrutura da quitina, através da redução da banda de estiramento da carbonila do grupamento amida, a  $1655\text{ cm}^{-1}$ , utilizando-se a banda de hidroxila a  $3450\text{ cm}^{-1}$  como padrão interno (CANELLA; GARCIA, 2001).

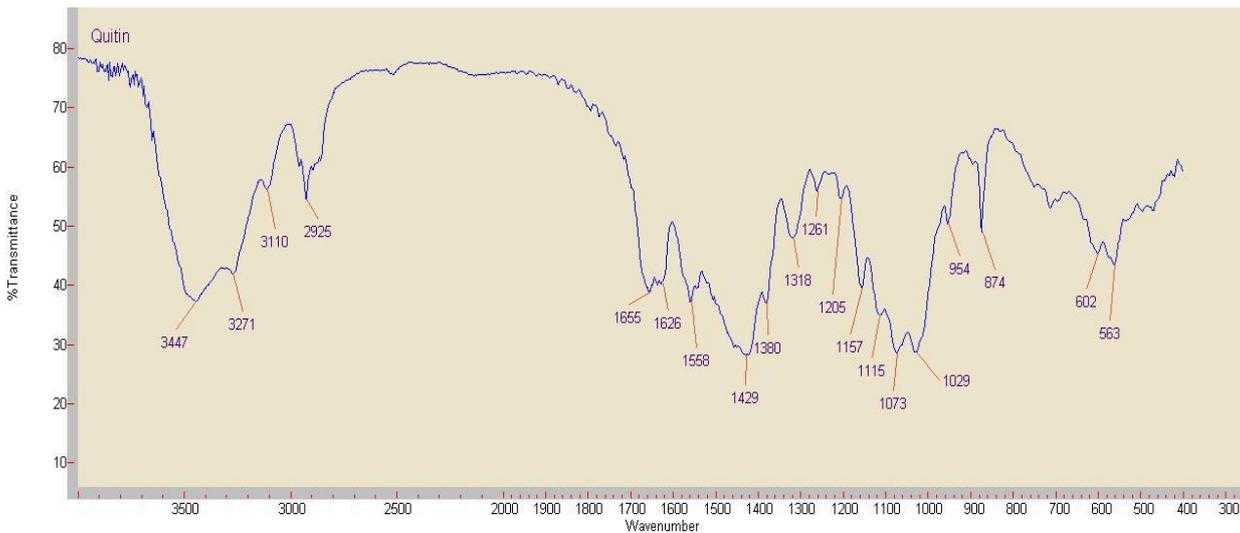
Os valores do grau de desacetilação (GD) foram obtidos de acordo com a Equação 5, onde ABS é a absorbância e 115 é o fator correspondente ao material completamente acetilado (BORGES, 2002).

$$\text{GD (\%)} = 100 - \left( \frac{\text{ABS}_{1655}}{\text{ABS}_{3450}} \right) * 115 \quad (5)$$

### 4.3.1 Caracterização da quitina por Infravermelho

O espectro de absorção no Infravermelho da quitina, mostrado na Figura 17, apresenta bandas de absorção características da amida, nas regiões de  $1655\text{ cm}^{-1}$  - estiramento C=O – conhecida como banda de amida I;  $1558\text{ cm}^{-1}$  - deformação N-H - banda de amida II e  $1318\text{ cm}^{-1}$  - atribuída à deformação CONH e ao grupo CH<sub>2</sub>, que acontecem à mesma frequência. Essa última banda tem sido denominada banda de amida III, devido à deformação do grupo CO-NH. A banda aguda a  $1380\text{ cm}^{-1}$  é atribuída à deformação simétrica do CH<sub>3</sub>. A banda em  $3271\text{ cm}^{-1}$  é atribuída à vibração de estiramento N-H, e a observada a  $3447\text{ cm}^{-1}$  ao estiramento O-H (CANELLA; GARCIA, 2001). Além destas bandas características, tem-se que as bandas de polissacarídeos na região entre  $874 - 1157\text{ cm}^{-1}$  (ANTONINO, 2007).

Assim, o espectro obtido neste trabalho apresenta os picos característicos da quitina e possui grau de desacetilação 1,47%.



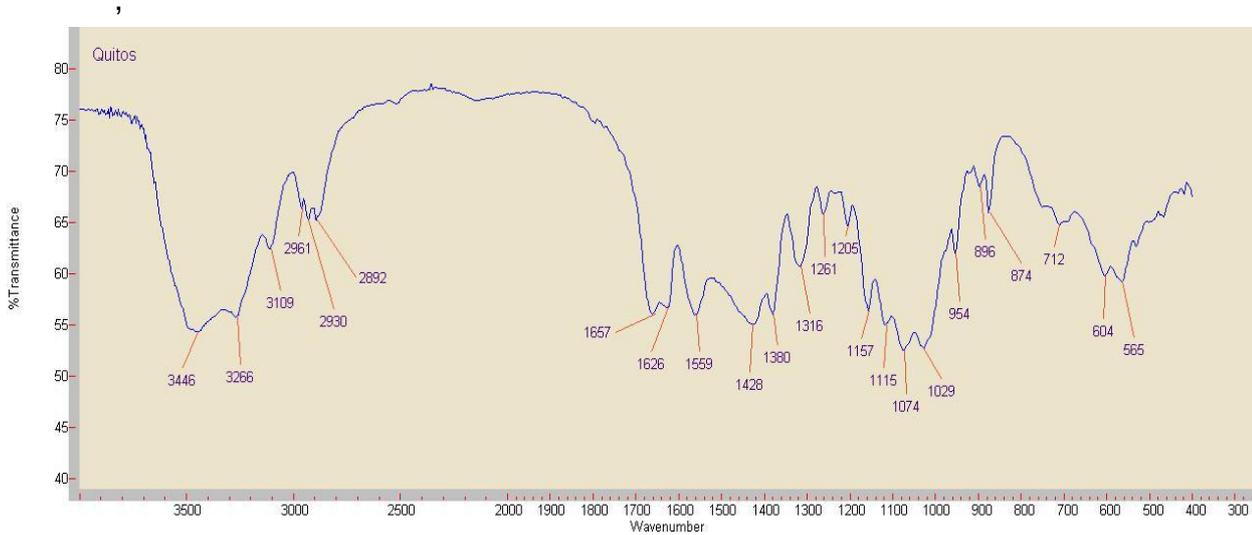
**Figura 17:** Espectro de absorção de Infravermelho da quitina

#### 4.3.2 Caracterização da quitosana por infravermelho

Apesar dos espectros de quitina e quitosana serem muito parecidos Antonino (2007) comparou seus espectros e identificou o desaparecimento da banda em  $1560\text{ cm}^{-1}$  devido à deformação  $\text{NH}_2$  que predomina sobre a banda em  $1655\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ ), que tende a diminuir, conforme vai aumentando o grau de desacetilação da quitosana.

Portanto, apesar do espectro de absorção no Infravermelho da Figura 18 ter obtido picos característicos da quitosana (a Tabela 4 apresenta as bandas ativas na região do Infravermelho para a molécula de quitosana) não houve mudança significativa nas bandas próximas de  $1560\text{ cm}^{-1}$  e  $1655\text{ cm}^{-1}$ .

O grau de desacetilação da quitosana foi de apenas 4, 26% conforme a Equação 5, o que não a considera quitosana, pois o termo quitosana abrange o conjunto de copolímeros que contém ao menos 50-60% de unidades de quitina desacetiladas.



**Figura 18:** Espectro de absorção do Infravermelho da quitosana.

**Tabela 4:** Relação de grupos químicos e suas respectivas bandas ativas na região do infravermelho para a quitosana (Fonte: Fernandes, 2009).

<b>Bandas (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Grupo químico</b>
3570- 3200 3450	OH ligado a NH <sub>2</sub>
2955- 2845 2922 2878	C-H (assimétrico)
2878	C-H (simétrico)
1900- 1500 1658	Amida I, C=O
1650- 1550 1658- 1630	N-H (I)
1570- 1515 1560	N-H (II)
1465- 1423	OH e CH <sub>2</sub>
1340- 1250 1379	C-N (terciária)
1321	C-N (primário)
1260	C-N (secundário)
1.154 e 896	COC (glicose-β- 1, 4)

## 5. CONCLUSÃO

Os vazamentos de Petróleo vêm se tornando um grande problema para o meio ambiente. Assim, materiais como as fibras vegetais são ecologicamente mais amigáveis, e podem ser utilizadas como adsorventes de petróleo. Através deste trabalho foi possível testar e caracterizar as fibras que são oriundas de rejeitos agrícolas e resíduos das atividades pesqueiras para esta função.

Foram feitas análises de sorção de petróleo pelas fibras, análise da morfologia de superfície da paina, quitina, quitosana e análise de Infravermelho da quitina e quitosana.

Para o teste de sorção do petróleo foram utilizadas as fibras de coco, serragem, bucha vegetal, casca de arroz, quitina, paina, turfa e quitosana. Os resultados mostraram que o aumento do tempo não influenciou na adsorção dessas fibras e que a paina quitina e quitosana obtiveram os melhores resultados.

Já a análise de microscopia eletrônica de varredura possibilitou relacionar os resultados dos testes de sorção com a morfologia da paina, quitina e quitosana. Observou-se que a paina é formada por filamentos das fibras que favorecem a formação de vários filmes de óleos internos. E que apesar da quitina ter obtido melhor resultado, a quitosana apresentou-se mais porosa.

O espectro de absorção por Infravermelho da quitina apresentou picos característicos deste composto como o da amida, nas regiões de 1655  $\text{cm}^{-1}$ , deformação N-H em 1558  $\text{cm}^{-1}$  e 1318  $\text{cm}^{-1}$  que é atribuída à deformação CONH e ao grupo CH<sub>2</sub>, que acontecem à mesma frequência. Porém, o espectro de absorção no Infravermelho da quitosana não obteve mudança significativa com relação ao espectro de IV da quitina e grau de desacetilação de apenas 4,26%.

## 6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABCC - Associação Brasileira dos Criadores de Camarão. **Censo da Carcinicultura Nacional 2004**. Disponível em: <<http://www.abccam.com.br/abcc/images/stories/balana%20comercial%20abcc%20-%20dezembro%202012.pdf>>. Acesso em: 01 fev. 2013.

ANNUNCIADO, T. R.; AMICO, S. C.; SYDENSTRICKER, T. H. D. Utilização da fibra de paina (*chorisia speciosa*) como sorvente de óleo cru. Parte I: Avaliação da capacidade de sorção. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P E D EM PETRÓLEO E GÁS, 3, 2005, Salvador - BA. **Anais...** Natal: Associação Brasileira de P e D em Petróleo e gás, 2005.

ANNUNCIADO T. R. **Estudo da *Chorisia speciosa* e outras fibras vegetais como sorventes para o setor de petróleo**. 2005. 91. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

**ANP- Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. Boletim da Produção de Petróleo e Gás Natural. Disponível em: < [www.anp.gov.br/?dw=59164](http://www.anp.gov.br/?dw=59164)> . Acesso em: 1 mar. 2013.

ANTONINO, N. A. **OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DE QUITINA E QUITOSANA DE EXOESQUELETOS DE CAMARÕES ORIUNDOS DA INDÚSTRIA PESQUEIRA PARAIBANA**. 2007. 89f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.

ASSIS, O. B. G; BRITTO, D. Processo básico de extração de quitinas e produção de quitosana a partir de resíduos da carnicultura. **Revista de Agrociência**, Pelotas, v.14, p.91-100, 2008.

AZEVEDO, V. V. C. *et al.* Quitina e quitosana: aplicações como biomateriais. **REMAP- Revista Eletrônica de Materiais e processos**, v. 2. 3, p- 27- 34, 2007. Disponível em:

<<http://dema.ufcg.edu.br/revista/index.php/REMAP/article/viewFile/46/81>> Acesso em: 30 mai. de 2012.

BACCAN *et al.* **Química analítica quantitativa elementar**. São Paulo: Edgard Blücher, 2001.

BAYER D. R.; RIEGEL I C.; Estudo e Caracterização de Perfis Fabricados a Partir de Polipropileno Reciclado e Casca de Arroz. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 10, 2009, Foz do Iguaçu – PR. **Anais...** São Paulo: Associação Brasileira de polímero, 2009.

BLOG SOS RIOS DO BRASIL, **Ave marinha atingida por mancha de óleo em vazamento**. Disponível em: <<http://sosriosdobrasil.blogspot.com.br/2010/05/mais-de-600-especies-animais-ameacadas.html>>. Acesso em: 01 mar 2013.

BORGES, M. A. **Utilização do resíduo do processamento do camarão na adsorção de ânions**. 2002. 119f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

BRAILE, P.M., **Manual de tratamento de águas residuárias industriais**, CETESB, cap. 17, p. 443-474, 1979.

CAMPANA- FILHO, *et al.* Extração, Estruturas e Propriedades de  $\alpha$ - e  $\beta$ -QUITINA. **Química Nova**, São Paulo, v.30, p. 644-650, 2007.

CANELLA, K. M. N. C; GARCIA, R. B. Caracterização de quitosana por cromatografia de permeação em gel – Influência do método de preparação e do solvente, **Química Nova**, São Paulo, v. 24, p-13- 17, 2001.

CANEVAROLO, S. V. Técnicas de caracterização de polímeros. São Paulo: Artliber Editora, 2003.

CARDOSO, A. M. **Sistema de informações para planejamento e resposta a incidentes de poluição marítima por derramamento de petróleo e derivados**. 2007. 148f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

CARVALHO, T. V. **Biomateriais à base de quitosana de camarão e bactérias para remoção de metais traço e petróleo**. 2006. 117f. Dissertação (Mestrado em Ciências Marinhas Tropicais) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

CRAVEIRO, A. A.; CRAVEIRO, A. C.; QUEIROZ, D. C. **Quitosana a Fibra do Futuro**. Fortaleza: PADETEC (UFC), 1999.

CORESUIL, H. X.; MARTINS, M. D. Contaminação de águas subterrâneas por derramamentos de gasolina: O problema é grave? **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v.2, p. 50- 54, 1997.

FERNANDES, L. L. **Produção e caracterização de membranas de quitosana e quitosana com sulfato de condroina para aplicações biomédicas**. 2009. 63f. Monografia (conclusão de curso) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

FELLET. J. **Entenda as regras da divisão dos royalties do petróleo**. BBC. Disponível em: <Brasil,[http://www.bbc.co.uk/portuguese/noticias/2011/10/111019\\_royalties\\_q\\_a\\_jf.shtml](http://www.bbc.co.uk/portuguese/noticias/2011/10/111019_royalties_q_a_jf.shtml) >. Acesso em: 1 mar. 2013.

FERRÃO, C. M. **Derramamentos de óleo no mar por navios petrolíferos**. 2005. 36f. Monografia (conclusão do curso) - COPPE/ UFRJ, Pós-graduação Executiva em Meio Ambiente, Rio de Janeiro.

FERREIRA, T. R. **Sorção de petróleo por fibras vegetais**. 2005. 65f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

FOLETTTO, *et al.* Uso de biomassa como absorvente para a contenção de derramamento de óleo. **Ambiental catarinense**, Santa Maria, v.6, p. 58-61, 2009.

GAMZAZADE, A. I., NASIBOV, S. M.; ROGOZHIN, S. V. Study of lipoprotein sorption by some sulfoderivatives of chitosan. **Carbohydrate Polymers**, v. 34, p. 381-384, 1997.

GOOSEN M. F. A. (ed). **Application of Chitin and Chitosan**. Lancaster: Pennsylvania, 1997.

GOYCOOLEA, F.M. *et al.* Chitin and Chitosan, **Novel Macromolecules en food sytems**, v.41, p- 265-308, 2000.

GREEN, J.; TRETT, M. W. **The fate and effects of oil in freshwater**. Elsevier Science Publishers LTD. Published in association with the British Petroleum Company, England. 338p, 1989.

JANEGITZ, B. C. Desenvolvimento de um método empregando quitosana para remoção de íons metálicos de águas residuárias. **Química Nova**, São Paulo, v.30, n.4, p. 879-884, 2007.

LEITE, F, *et al.* Adsorção de Cd (II) de soluções aquosas com microesferas de N-Carboximetil- Quitosana, **Revista Iberoamericana de polímeros**, v.6, p.213236, 2005.

Livros e cidade, **Camarão no lixão de Joinville**. 2010. Disponível em: <<http://livrostecnicosul.blogspot.com.br/2010/07/camarao-no-lixo-de-joinville.html>>. Acesso em: 01 mar 2013.

MATOS, T. F. L.; SCHALCH, V. Composição dos resíduos poliméricos, pós consumo, gerados no município de São Carlos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v.17, p. 346-351, 2007.

KIMURA, I.Y, *et al.* Efeito do PH e do tempo de contato na Adsorção de corantes reativos por microesferas de quitosana, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.9, p- 51-57, 1999.

KUMAR, M. N. V. R. A review of chitin and chitosan applications. **Reactive and Functional Polymers**, v.46, p.1-27, 2000.

MOURA, C. *et al.*, Quitina e quitosana produzidas a partir de resíduos de camarão e siri: Avaliação do processo em escala piloto, **Vetor- Revista de ciências exatas e engenharias**, Rio grande, v. 16, p-37- 45, 2006.

NORDVIK, A. B. The technology window-of-opportunity for marine oil spill response as related to oil weathering and operations. **Spill Science e Technology Bulletin**, v.2, p.17-46, 1995.

OLIVEIRA, A. F. **Avaliação de desempenho de fibras lignocelulósicas na sorção de óleos diesel e biodiesel**. 2010. 123f. Tese (Doutor em Agronomia) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita” Faculdade de Ciências Agronômicas, Botucatu.

OLIVEIRA, *et al.* Características físico- químico, energética e desempenho da fibra de coco na sorção de óleos diesel e biodiesel. **Revista Energia na Agricultura**, Botucatu, v. 26, p. 1-13, 2011.

POFFO, I. R. F; XAVIER, J. C. M.; SOUZA, R. R. A história dos 27 anos de vazamento de óleo no litoral norte do estado de São Paulo (1974-200). **Meio Ambiente Industrial**, São Paulo, maio/junho 2001. Ano VI, edição 31, n. 30, p. 98-104.

RIBEIRO, T. M. H. **Sorção de Petróleo na Biomassa seca do Macrófito Aquático *salvinia herzogigi* dela sota**. 2000. 155f. Tese (Doutor em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

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

RINALDO, M. Chitin and chitosan: Properties and applications, **ScienceDirect**, v.31. p.603-632, 2006.

ROSA, J. J. Desenvolvimento de um Novo Processo de Tratamento de Águas Oleosas – Processo FF. XIX Prêmio Jovem Cientista - Água – Fonte da Vida. Porto Alegre. RS. 2003.

ROQUE, N.R. **Substâncias Orgânicas: ESTRUTURA E PROPRIEDADES**. São Paulo: Edusp, 2011.

SANTOS, J. E. **Preparação, caracterização e estudos termoanalíticos de bases de Schiff biopoliméricas e seus complexos de cobre**. 2004. 124f. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade federal de São Carlos, São Carlos.

SCHAEFFER-NOVELLI, Y. Vulnerabilidade do litoral norte do Estado de São Paulo a vazamentos de petróleo e derivados. In: SIMPÓSIO SOBRE ECOSSISTEMAS DA COSTA SUL E SUDESTE BRASILEIRA, 2, 1990, Águas de Lindóia- SP. **Anais...** São Paulo: Academia de Ciências do Estado, 1990.

SILVA, R.V. **Compósitos de resina poliuretano derivada de óleo de mamona e fibras vegetais**. 2003. 157f. Tese (doutorado em Ciências e Engenharia dos materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

SIMIONATO, J. I. **Extração e caracterização de quitina e quitosana a partir de crisálidas do bicho-da-seda e aplicação na remediação de efluentes têxteis**. 2005. 82f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá.

SOBRINHO, A. B. P. **Síntese e caracterização de quitina, quitosana e glucosamina a partir de carapaças de crustáceos**. 2007. Monografia (Licenciatura em Química) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, 2007.

SPINELLI, V.A.; SENS, M. L.; FÁVERE, V. T. Quitosana, polieletrólito natural para o tratamento de água potável. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 21, 2000, João Pessoa - PB. **Anais...** Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2000. Disponível em : <<http://www.bvsde.paho.org/bvsaidis/caliagua/brasil/i-097.pdf>> Acesso em: 1 mar. 2013.

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

STOPA, L. C.; YAMAURA, M. **Quitosana Magnética para Remoção de Urânio (VI)**. Instituto de pesquisa energéticas nucleares. Disponível em:

<<http://www.ipen.br/biblioteca/2006/eventos/15424.pdf> > Acesso em: 02 de dez. 2012.

TEIXEIRA, W, *et al.* **Decifrando a Terra**. São Paulo: Oficina de textos, 2001.

TSIGOS, I.; MARTINO, A. e KAFETZOPOULOS, V., Chitin deacetylases: new, versatile tools in biotechnology. **Trends in Biotechnology**, v.18, p-305-311, 2000.

WIGGERS, D. *et al.* Fibras vegetais utilizadas como sorvente no setor do petróleo. In: ENCONTRO DO PROGRAMA DE RECURSOS HUMANOS EM PETRÓLEO E GÁS NATURAL DA UFPR, 4, 2004, Curitiba - PR. **Anais...** Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2004.

Disponível em: <[http://demec.ufpr.br/grupo\\_de\\_polimeros/wiggers4raa.pdf](http://demec.ufpr.br/grupo_de_polimeros/wiggers4raa.pdf). > Acesso em: 1 mar. 2013