

**FUNDAÇÃO OSWALDO ARANHA  
CENTRO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA  
MESTRADO PROFISSIONAL EM MATERIAIS**

**ALEXANDRE LUIZ SANTOS BOTELHO**

**DESENVOLVIMENTO DE FLAKES PARA SORÇÃO DE PETRÓLEO A  
PARTIR DA RECICLAGEM DE SACOLAS PLÁSTICAS**

**VOLTA REDONDA**

**2013**

**FUNDAÇÃO OSWALDO ARANHA  
CENTRO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA  
MESTRADO PROFISSIONAL EM MATERIAIS**

**DESENVOLVIMENTO DE FLAKES PARA SORÇÃO DE PETRÓLEO A  
PARTIR DA RECICLAGEM DE SACOLAS PLÁSTICAS**

Dissertação apresentada à Fundação  
Oswaldo Aranha do Campus Aterrado,  
Centro Universitário de Volta Redonda, para  
a obtenção do título de Mestre em Materiais.

Orientado:

Alexandre Luiz Santos Botelho

Orientadora:

Prof. Dr<sup>a</sup>. Daniella Regina Mulinari

**VOLTA REDONDA  
2013**

### FICHA CATALOGRÁFICA

Bibliotecária: Alice Tacão Wagner - CRB 7/RJ 4316

B748d Botelho, Alexandre Luiz Santos.  
Desenvolvimento de flakes para sorção de petróleo a partir da reciclagem de sacolas plásticas. /Alexandre Luiz Santos Botelho. – Volta Redonda: UniFOA, 2013.

63 p. : II

Orientadora: Daniella Regina Mulinari  
Dissertação (mestrado) – UniFOA / Mestrado profissional em materiais, 2013.

1. Plástico - reciclagem - dissertação. 2. Reciclagem. 3. Flakes - desenvolvimento. I. Mulinari, Daniella Regina. II. Centro Universitário de Volta Redonda. III. Título.

CDD – 668.4

## FOLHA DE APROVAÇÃO

Aluno:

Alexandre Luiz Santos Botelho

Título:

Desenvolvimento de Flakes para Sorção de Petróleo a partir de sacolas plásticas

Orientadora:

Prof. Dr<sup>a</sup>. Daniella Regina Mulinari

Banca Examinadora:



---

Daniella Regina Mulinari



---

Simone de Fátima Medeiros Sampaio (USP)



---

Claudinei dos Santos (UniFOA)

**VOLTA REDONDA**

**2013**

Embora ninguém possa voltar atrás e fazer um novo começo, qualquer um pode começar agora e fazer um novo fim.

Chico Xavier

## **AGRADECIMENTOS**

A meu Deus, por guiar meus passos e pensamentos, estabelecendo limites do certo e errado, e por não deixar eu desistir nunca, mesmo nos momentos mais difíceis,

À minha família, por ser meu porto seguro, quando eu volto para casa e tenho certeza que estou indo para o lugar mais seguro, onde está toda a origem da minha existência e principalmente minhas referências de moral e civismo. Em especial, minha mãe e amiga Anália dos Santos Botelho, minha irmã e irmão Valéria dos Santos Botelho e Anderson dos Santos Botelho, sempre me incentivaram e acreditaram em mim, juntos fazem de mim o que hoje sou;

À minha orientadora Professora Daniella R. Mulinari, pela paciência, e se permitir a troca de experiências e conceitos durante a realização deste trabalho, e principalmente a confiança em mim depositada, acreditando no projeto, dando importantíssimas orientações acadêmicas, na busca da melhoria constante.

Ao Prof. Claudinei dos Santos, pela contribuição a todo momento em nossa pesquisa.

As técnicas dos laboratórios da UniFOA, Renata Coutinho dos Santos e Thaise Boechat T. dos Reis, por ajudarem na viabilidade experimental deste trabalho.

Ao Biólogo Wagner M. Florentino, pelo apoio e contribuição neste trabalho.

Ao INPE, na pessoa do Prof. José Vitor C. Souza, pela possibilidade de realizar as microscopias eletrônicas de varredura e contribuição com valiosa dedicação.

**BOTELHO, A. L. S, DESENVOLVIMENTO DE FLAKES PARA SORÇÃO DE PETRÓLEO A PARTIR DE SACOLAS PLÁSTICAS** 2013. 64f. Dissertação (Mestrado Profissional em Materiais) – Fundação Oswaldo Aranha do Campus Três Poços, Centro Universitário de Volta Redonda, Volta Redonda.

## **RESUMO**

A iniciativa por institutos de pesquisa em buscar meios alternativos e eficientes para recuperação de locais afetados e para minimizar os efeitos causados pela poluição tem aumentado a cada dia. Acidentes ocorridos na extração, transporte ou armazenamento do petróleo, são preocupações constantes para todos os países. O método mais comum de contenção é a utilização de barreiras com materiais poliméricos. E dentre os diversos materiais poliméricos, as sacolas plásticas oriundas de reciclagem, são alternativas de sorventes porosos. Portanto, o objetivo deste trabalho foi avaliar o desenvolvimento de materiais a partir da reciclagem de sacolas plásticas para sorção de óleo cru. Os flakes foram obtidos provenientes das sacolas plásticas da cidade de Volta Redonda-RJ. Após a seleção das sacolas, as mesmas foram trituradas, lavadas, secas e aglutinadas, transformando-se em flakes. Posteriormente os materiais obtidos foram peneirados, caracterizados por espectroscopia de infravermelho (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), porosometria por intrusão de mercúrio, densidade e ângulo de contato, para estudar a influência da granulometria na sorção do óleo. Para avaliar a capacidade de sorção foram retiradas amostras em triplicatas dos flakes. O material foi imerso em um sistema com recipientes de vidro nos quais foram adicionados 75 mL de petróleo sobre os corpos de prova idênticos por 10 minutos. Em seguida foram retirados e drenados por 60 segundos, onde foram medidas as massas de óleo sorvidas pelos flakes. Os resultados obtidos revelaram que a granulometria influenciou diretamente na capacidade de sorção.

Este material apresenta custo baixíssimo de produção, promovendo socialmente aos grupos de cooperativas com maior rentabilidade, devido ao processo de segregação mais simplificado que torna o processo mais produtivo, além da contribuição na retirada destas sacolinhas do meio ambiente, considerada como um grande passivo ambiental.

**Palavra chave:** reciclagem, flakes, sorção.

BOTELHO, A. L. S., **DEVELOPMENT OF FLAKES FOR OIL SORPTION FROM**  
..... 64f. Dissertação (Mestrado Profissional em Materiais) – Fundação Oswaldo  
Aranha do Campus Três Poços, Centro Universitário de Volta Redonda, Volta  
Redonda.

### **ABSTRACT**

The initiative by research institutes to seek alternative and efficient recovery of affected areas, to minimize the effects caused by pollution is increasing every day. Accidents in the extraction, transport or storage of oil, are constant concerns for all countries. The most common method is the use of containment barriers with polymeric materials. And among the various polymeric materials, plastic bags, is an alternative porous sorbent. Therefore, the objective of this study was to evaluate the development of materials from recycled plastic bags for sorption of crude oil. The flakes were obtained from plastic bags by city of Volta Redonda, Rio de Janeiro. After selection of bags, they were crushed, washed, dried and glued together, turning into flakes. Later the materials were sieved, characterized by fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), mercury intrusion porosimetry, density and contact angle, to study the influence of particle size on the sorption of oil. To evaluate the sorption capacity of samples were withdrawn in triplicate of flakes. The material was immersed in a system in which glass containers were added 75 ml of oil on the identical specimens for 10 minutes. They were then removed and drained for 60 seconds, where masses were measured by the sorbed oil flakes. Results showed the particle size influenced directly in the sorption capacity.

**Keywords:** recycling, flakes, sorption.

## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	13
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
2.1.	Petróleo.....	15
2.1.1.	Petróleo e o meio ambiente.....	17
2.2.	Materiais sorventes.....	17
2.2.1.	Cinética da sorção.....	20
2.2.2.	Tipos e características de materiais sorventes.....	24
2.3.	Importância da reciclagem de sacolas plásticas.....	26
2.4.	Caracterização de materiais poliméricos reciclados.....	31
2.4.1.	Microscopia eletrônica de varredura.....	31
3.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	36
3.1.	Obtenção dos flakes.....	36
3.1.1.	Avaliação granulométrica.....	39
3.1.2.	Caracterização espectroscópica.....	39
3.1.3.	Análise morfológica dos flakes.....	40
3.1.4.	Determinação da densidade.....	40
3.1.5.	Determinação da porosidade por intrusão de mercúrio.....	41
3.1.6.	Determinação do ângulo de contato.....	41
3.1.7.	Capacidade de sorção dos flakes.....	42
3.2.	Caracterização dos óleos.....	44
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
4.1.	Análise granulométrica.....	45
4.2.	Análise espectroscópica.....	46
4.3.	Análise morfológica dos flakes.....	47
4.4.	Determinação da densidade.....	50
4.5.	Determinação da porosimetria por intrusão de mercúrio.....	51
4.6.	Análise da sorção do óleo cru.....	54
5.	CONCLUSÕES.....	58
6.	REFERÊNCIAS.....	59

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 Capacidade e sorção de produtos de diferentes sorventes aplicados a petroquímicos (ADEBAJO et al., 2003).....	26
Tabela 2.2 Etapas do processo de reciclagem mecânica (LONTRA, 2011).....	29
Tabela 3.1: Caracterização do Petróleo REPAR/PETROBRÁS .....	44
Tabela 1.1 Principais vibrações na região do FTIR observados nos flakes.....	46
Tabela 4.2: Resultados obtidos por picnometria de gás Hélio.....	51
Tabela 4.3: Capacidade de sorção nos flakes.....	56

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Produção de petróleo no Brasil 2010-2011 (ANP, 2011).....	16
Figura 2.2: Diferentes tipos de poros em um sólido à forma: (T) poro de transporte, (A) poro aberto, (F) poro fechado e (G) poro tipo gaiola (LOPES, 2006).....	20
Figura 2.3: Esquema do processo de adsorção em grandes e pequenos (SCHWANKE & SIDDARRAMIAH, 2003).....	21
Figura 2.4: Processo de reciclagem completo do plástico (PLASTIVIDA, 2010).....	30
Figura 2.5: Definição de ângulo de contato (RANGEL, 2008).....	34
Figura 2.6: Interação entre átomos ou moléculas no interior e na superfície de um material (RANGEL, 2008).....	34
Figura 2.7: Interação gota-superfície (RANGEL, 2008).....	35
Figura 3.1: Fluxograma de obtenção dos flakes.....	36
Figura 3.2: Moinho de facas.....	37
Figura 3.3: Lavadora e secadora.....	37
Figura 3.4: Aglutinador Kie.....	38
Figura 3.5: Produção dos flakes.....	38
Figura 3.6: Granulador Marca Helvan.....	39
Figura 3.7: Goniômetro Ramè-Hart.....	42
Figura 3.8 Fixação das amostras no recipiente para o ensaio de sorção.....	43
Figura 3.9: Drenagem dos flakes sorvidos com petróleo por 1 min.....	43
Figura 4.1 Flakes com diferentes faixas granulométricas.....	45
Figura 4.2 Espectros de FTIR dos flakes.....	46
Figura 4.3: MEV dos flakes peneirado (4 mesh). ....	47
Figura 4.4: MEV dos flakes peneirado (9 mesh). ....	48
Figura 4.5: MEV dos flakes peneirado (20 mesh).....	49
Figura 4.6: Ângulo de contato dos flakes.....	50
Figura 4.7: Derivada das curvas cumulativa(dV/dP) x diâmetro dos poros dos flakes (4 mesh). ....	52
Figura 4.8: Derivada das curvas cumulativa(dV/dP) x diâmetro dos poros dos flakes (9 mesh). ....	52
Figura 4.9: Derivada das curvas cumulativa(dV/dP) x diâmetro dos poros dos flakes (20 mesh).....	53

Figura 4.10: Área específica dos flakes (AM1: flakes peneirado (4 mesh); AM2: flakes peneirado (9 mesh); AM3: flakes peneirado (20 mesh)).....	54
Figura 4.11: Capacidade de sorção do óleo-cru versus faixas granulométricas.....	56
Figura 4.12: Falha de Sorção do Material.....	56

## LISTA DE SIGLAS

AM – amostra

ANP – Agência Nacional do Petróleo

BET- Métodos de Brunauer, Emmett e Teller

Cs – Capacidade de sorção

cP – Centipoise

DRX – Difração de Raios x

g/cm<sup>3</sup> - grama por centímetro cúbico

g/g – grama por grama

Hp – cavalo-vapor

IUPAC – União Internacional de química pura e aplicada

INPE – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais.

IR – Infravermelho

Kg – Quilograma

KOH – Hidróxido de Potássio

mL – mililitros

min - minutos

Mi – massa inicial

Mf – massa final

M<sup>3</sup> - metro cúbico

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

NaCl – Cloreto de Sódio

nm – nanômetro

PEAD – Polietileno de alta densidade

PEBD – Polietileno de baixa densidade

MO – Microscopia ótica

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

Rpm – rotações por minuto

THF – Tetrahidrofurano

## 1. INTRODUÇÃO

A utilização do petróleo traz grandes riscos para o meio ambiente desde o processo de extração, transporte, refino, até o consumo, com a produção de gases que poluem a atmosfera (ABDULLAH; RAHMAH; MAN, 2010; ANNUNCIADO; SYDENSTRICKER; AMICO, 2005; FOLETTTO et al., 2009;).

Os piores danos acontecem durante o transporte de combustível, com vazamentos em grande escala de oleodutos e navios petroleiros. O mais recente vazamento de petróleo com graves consequências ambientais aconteceu no Campo do Frade, na Bacia de Campos (RJ) onde foram despejados pelo menos três mil barris (G1, 2011). Em 2010, também houve o vazamento no Golfo do México, onde foram despejados cinco mil barris de petróleo por dia, o qual atingiu a costa do estado americano da Louisiana, chegando a uma ilha perto do Delta do Rio Mississippi e ameaçando a fauna e a flora da região (O GLOBO, 2010). Por isso a preocupação com vazamentos de óleo no mar tem despertado o interesse de vários pesquisadores brasileiros para desenvolver materiais capazes de absorver esse material.

As estratégias para contenção em um derramamento são dispostas em três grandes categorias: a recuperação mecânica, o uso de agentes de tratamentos químicos e a queima *in situ* (TANOBE, 2007). O método mais comum de contenção é a utilização de barreiras contendo materiais sorventes poliméricos, com características de alta resistência mecânica e propriedades físico-químicas adequadas. Além disso, podem ser utilizadas coberturas (*skimmers*) ou remoção manual, e até mesmo agentes dispersantes (TANOBE, 2007). Entretanto estas categorias são limitadas às condições de operacionalidade, que resultam das condições ambientais globais do sistema em situação de derramamento (TANOBE, 2007).

Polímeros orgânicos porosos são largamente utilizados nas tecnologias de sorção modernas. Uma das vantagens das macromoléculas quando comparados aos sorventes minerais é a possibilidade de ajuste da estrutura geométrica e dos seus poros (WEI et al., 2003; FARIN; AVNIR, 1989). Um outro fator importante para

a utilização de polímeros porosos é a vantagem da possibilidade da modificação química de sua superfície.

Sacolas plásticas são sorventes porosos com matriz polimérica hidrofóbica, que possui grupos funcionais polares. Devido à essa combinação de propriedades, estes materiais são utilizados com sucesso na sorção efetiva de moléculas polares e não-polares (SANTOS et al., 2004).

Dentro deste contexto, o objetivo deste projeto foi avaliar o desenvolvimento de materiais sorventes a partir da reciclagem de sacolas plásticas. O material será adequado para recuperar não apenas derramamentos de petróleo, mas também óleos de origens vegetais, animais e sintéticos..

Para a obtenção do material foram utilizados os processos de seleção, lavagem, moagem e formação de partículas das sacolas, utilizando um aglutinador, de acordo com as seguintes etapas de desenvolvimento e caracterização:

- 1) Análise dos flakes: Porosimetria por intrusão de mercúrio; Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV); Ângulo de Contato; Densidade real;
- 2) Sorção nos flakes: Capacidade de retenção estática; Capacidade de sorção estática;
- 3) Caracterização do petróleo: Determinação da viscosidade.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Petróleo

O petróleo tem origem a partir da decomposição da matéria orgânica resultante de restos de animais e plantas juntamente com rochas sedimentares, que após longo tempo sofrendo ações bacterianas e químicas, ativadas pelo aumento de pressão e temperatura, acabam por se transformar em hidrocarbonetos (CARDOSO, 2008).

No estado líquido, o petróleo (óleo-cru) é uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, com cheiro característico, em uma coloração que pode variar do preto ao castanho-claro. Estas duas últimas características variam em função dos diferentes reservatórios em que os óleos são obtidos. Alguns podem ser escuros, densos e viscosos, com pouco gás, enquanto outros podem apresentar tonalidades claras, baixa densidade e viscosidade, com quantidade expressiva de gás (CARDOSO, 2008).

Os óleos obtidos de diferentes reservatórios de petróleo possuem características diferentes, conforme cor, viscosidade, densidade, acidez, teor de enxofre, etc. Os principais constituintes do óleo são hidrocarbonetos, que são orgânicos formados por carbono e hidrogênio (SZKLO; ULLER, 2008).

Os constituintes de petróleo são separados por técnicas diversas, uma das mais simples é a utilização de diferentes solventes. Cada eluente (solvente puro ou mistura de solventes orgânicos) tem a capacidade de separar um tipo diferenciado de componentes do petróleo. O hexano arrasta os hidrocarbonetos saturados. A mistura hexano-tolueno tem a capacidade de separar os hidrocarbonetos aromáticos. Misturas contendo solventes de maior polaridade como tetrahydrofurano (THF), propanona e metanol separam compostos progressivamente mais complexos. Esses compostos complexos representam estruturas com maior massa molar e contribuem para o aumento da viscosidade do óleo. Os asfaltenos representam um conjunto de substâncias de composição química complexa,

contendo hidrocarbonetos polinucleares condensados, compostos contendo heteroátomos (TANOBI, 2007).

A produção de petróleo e gás natural no Brasil em janeiro de 2011 foi de aproximadamente 2.122 mil barris e 66 milhões de m<sup>3</sup> por dia, respectivamente, totalizando em torno de 2.539 mil barris de óleo equivalente por dia (ANP, 2011).

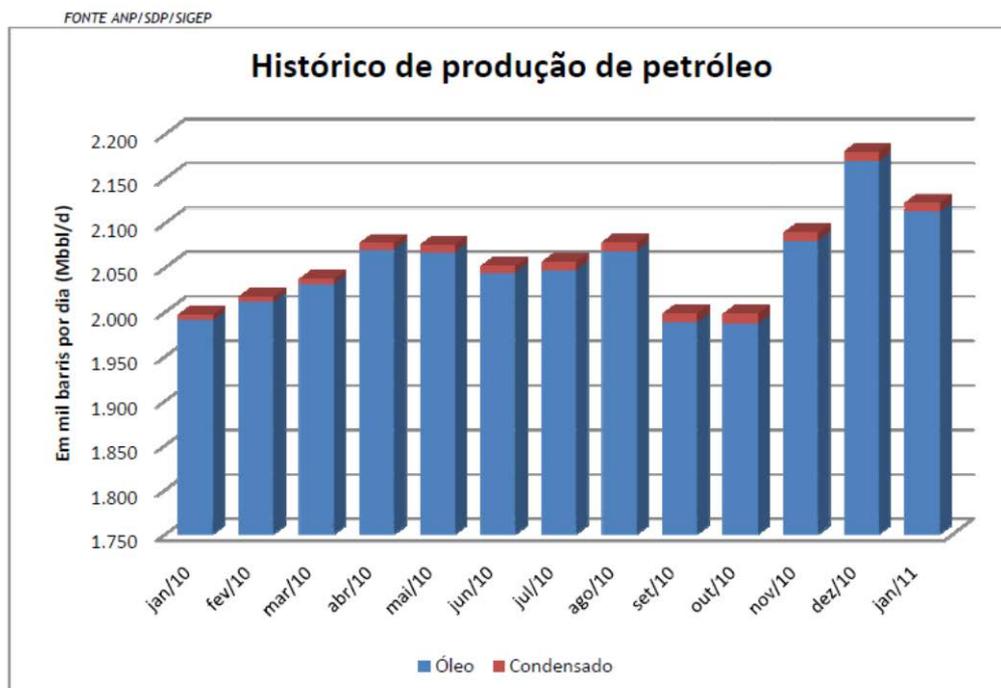


Figura 2.2: Produção de petróleo no Brasil 2010-2011 (ANP, 2011).

As propriedades dos óleos-crus são importantes do ponto de vista do processo de refino. No entanto, serão abordadas somente as propriedades físico-químicas que poderão influenciar nas propriedades de sorção desses óleos em materiais provenientes da reciclagem de sacolas plásticas.

A viscosidade é uma propriedade muito importante na caracterização de óleos, pois seu manuseio, comercialização e transporte dependem diretamente desta propriedade. Os óleos possuem viscosidades diferenciadas de acordo com suas características físico-químicas.

O processo de sorção tem sua eficiência influenciada diretamente por esta propriedade, óleos com alta viscosidade possuem maior facilidade de ancoragem e

retenção em sistemas poliméricos porosos em comparação a óleos menos viscosos. A tensão superficial de um líquido está diretamente relacionada com a molhabilidade entre os diferentes substratos, do mesmo modo que a viscosidade.

### **2.1.1. Petróleo e o meio ambiente**

Os mais evidentes e frequentes impactos ambientais são os vazamentos de óleo. No Brasil, o último derramamento ocorreu em fevereiro de 2013, na Bacia de Campos. A quantidade de óleo vazado para o mar foi 50 litros. A mancha de óleo foi dispersa mecanicamente pelas embarcações especializadas, sem a necessidade de qualquer outro método de combate à poluição (TORRES, 2013).

Em 2011 grandes proporções de derramamento ocorreu em Campos de Frade, quando foram lançados três mil barris de petróleo na água da Bacia de Campos (G1, 2011). Os impactos produzidos pelos derramamentos de óleo na água são visíveis. Especialistas em poluição enfatizam que os acidentes deixam marcas por vinte anos ou mais e que a recuperação é sempre muito longa e difícil, mesmo com ajuda humana. O contato com o óleo cru causa efeitos gravíssimos principalmente em plantas e animais. 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 (OEI, 2011).

A indústria do petróleo traz dano ao meio ambiente, mas se a exploração atendesse apenas às necessidades do país, os estragos seriam menores. E como o petróleo se manterá como a matriz energética mundial nos próximos anos, o ideal seria observar a forma de exploração, respeitar o meio ambiente, investir em sustentabilidade e adotar programas emergenciais para eventuais danos ambientais.

## **2.2. Materiais sorventes**

Vários processos mecânicos, físicos, químicos e biológicos podem ser usados para remover o óleo decorrente do derramamento de petróleo no mar.

O método de remediação mais apropriado dependerá do tipo de derramamento, da localização da área contaminada e do tempo. Dessa forma, vários tipos de materiais e métodos podem ser utilizados para sorver o derramamento de óleo (FERREIRA, 2009).

Sorventes (do latim “sorbere”) são materiais que têm a capacidade de se encharcar de líquido. Os mecanismos de sorção incluem a adsorção e a absorção, que podem atuar separadamente ou em conjunto. Absorventes são materiais em que o óleo penetra nos poros da sua estrutura. Adsorventes atraem o óleo para sua superfície, mas não permitem que penetrem no seu interior (ANNUNCIADO, 2005).

Adsorção é o termo utilizado para descrever o fenômeno no qual moléculas que estão presentes em um fluido, líquido ou gasoso, concentram-se espontaneamente sobre uma superfície sólida. Geralmente, a adsorção parece ocorrer como um resultado de forças não balanceadas na superfície do sólido e que atraem as moléculas de um fluido em contato por um tempo finito (MOREIRA, 2004).

Desta forma, a adsorção está intimamente ligada à tensão superficial das soluções e a intensidade deste fenômeno depende da temperatura, da natureza e a concentração da substância adsorvida (o adsorbato), da natureza e estado de agregação do adsorvente (o sólido finamente dividido) e do fluido em contato com o adsorvente (o adsorvente) (MOREIRA, 2004).

Considerando-se que a tensão superficial é um fenômeno de superfície, então a influência do soluto na tensão superficial de uma solução dependerá da maior ou menor concentração deste soluto na superfície da solução. Quanto maior a presença de soluto na superfície da solução, menor a tensão superficial da solução e mais facilmente o soluto será adsorvido pelo sólido. Se for o inverso, quanto menor a concentração do soluto na superfície da solução, maior a tensão superficial e dificilmente o soluto será adsorvido pelo sólido. Desta forma, quanto maior for a tendência de um soluto em diminuir a tensão superficial, maior será a tendência do mesmo em se dirigir a superfície da solução (DELIYANNI *et al.*, 2007).

Na prática, não se faz necessária a presença de um sólido adsorvente para que se possa dizer que está havendo adsorção. O fato de o soluto ter a capacidade de diminuir a tensão superficial da solução em relação à do solvente puro já faz com que ele possua tendência espontânea de dirigir-se para a superfície da solução, e só esse simples fato já caracteriza o fenômeno de adsorção. Classificam-se os fenômenos adsorptivos quanto às forças responsáveis, em dois tipos: adsorção química e adsorção física (COELHO, 2006).

A sorção de compostos orgânicos ocorre por meio dos dois mecanismos, sendo função do grau de hidrofobicidade, porosidade, estrutura molecular e do volume e área superficial do material sorvente. Desta forma, os bons sorventes são também caracterizados pela hidrofobicidade (aversão à água) e a oleofilia (afinidade ao óleo). Acrescentando a estas propriedades.

Estes fatores são determinantes na escolha de materiais sorventes de petróleo e derivados. Durante as operações de limpeza, quando os materiais são dispostos sobre a superfície contaminada, diferenças na polaridade dos sorvatos causam uma competição (seletividade) entre os mesmos. Desse modo, o sorvente deverá ser molhável pelo composto hidrofóbico e não molhável ou pouco molhável pela água (TANOBI, 2007).

Outras características relevantes ao processo são: o tempo de retenção dos compostos apolares, a cinética do processo, a flutuabilidade (em alguns casos), a recuperação do contaminante derramado, a capacidade de sorção, a possibilidade de reutilização do sorvente e a sua biodegradabilidade (GOKMEN & DU PREZ, 2012).

A porosidade é um aspecto importante para a avaliação do desempenho do adsorvente. As diferenças nas características de adsorção estão relacionadas com a estrutura dos poros do material. Além dessas características a IUPAC estabelece uma classificação porosa. Utiliza-se a expressão poro aberto ou poro fechado para designar buracos em materiais sólidos, o primeiro correspondendo a buracos que se comunicam com a superfície externa e o segundo correspondendo a um buraco isolado, evidenciado na Figura 2.2. Se um poro aberto é tal que permite o fluxo de

um fluido, o poro é dito ser poro de transporte, sendo que este pode apresentar braço que não contribui para o fenômeno de transporte (LOPES, 2006).

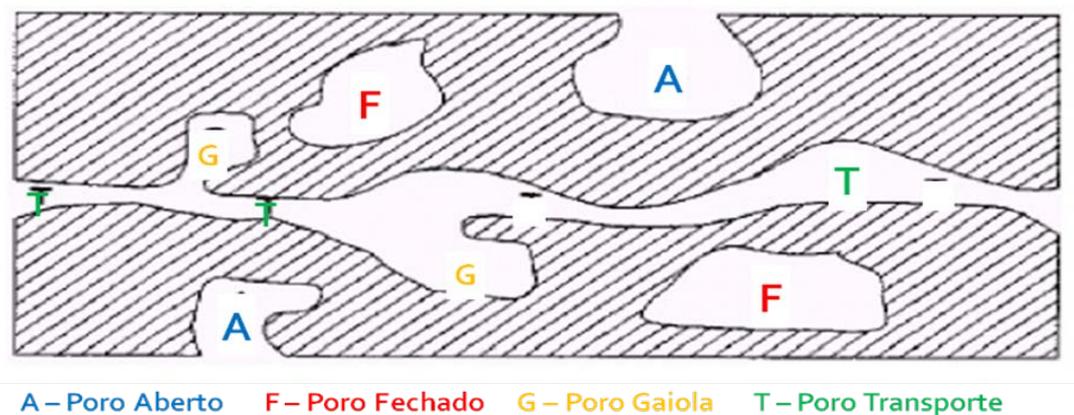


Figura 2.2: Diferentes tipos de poros em um sólido à forma: (T) poro de transporte, (A) poro aberto, (F) poro fechado e (G) poro tipo gaiola (LOPES, 2006).

### 2.2.1. Cinética da sorção

Na utilização industrial de sorvente, a dependência do tempo da sorção sobre superfícies sólidas é denominada cinética de sorção. A cinética de sorção é determinada pelos seguintes estágios:

- Difusão das moléculas a partir do interior da fase através dos espaços da interface, também chamada de difusão externa;
- Difusão de moléculas dentro dos poros, difusão interna;
- Difusão de moléculas na fase da superfície, difusão superficial;
- Processos elementares de adsorção/dessorção.

Nos **microporos** (poros que são ligeiramente maiores do que a molécula de adsorbato) a molécula nunca escapa do campo de forças da superfície sólida, mesmo quando está no centro do poro; desta forma considera-se que todas as moléculas encontram-se na fase adsorvida (CURBELO, 2002).

Os **mesoporos** contribuem para a capacidade adsortiva, mas seu principal papel é como canais para fornecer acesso aos microporos menores. A difusão nos mesoporos pode ocorrer por muitos mecanismos diferentes (CURBELO, 2002).

Os **macroporos** pouco contribuem para a capacidade adsortiva. Seu principal papel é facilitar o transporte das substâncias ao longo dos adsorventes até o sítio propriamente dito (CURBELO, 2002).

A classificação dos espaços porosos como macroporos, mesoporos e microporos apresentada pela IUPAC é função do diâmetro de poros e propõe a seguinte relação (MAGALHÃES, 2011):

Macroporos – poros de diâmetro superior a  $0,5 \mu\text{m}$ ;

Mesoporos – poros de diâmetro entre  $0,2 \mu\text{m}$  a  $0,5 \mu\text{m}$ ;

Microporos – poros menores que  $0,2 \mu\text{m}$ .

A Figura 2.3 mostra um esquema do processo de adsorção em sistemas porosos.

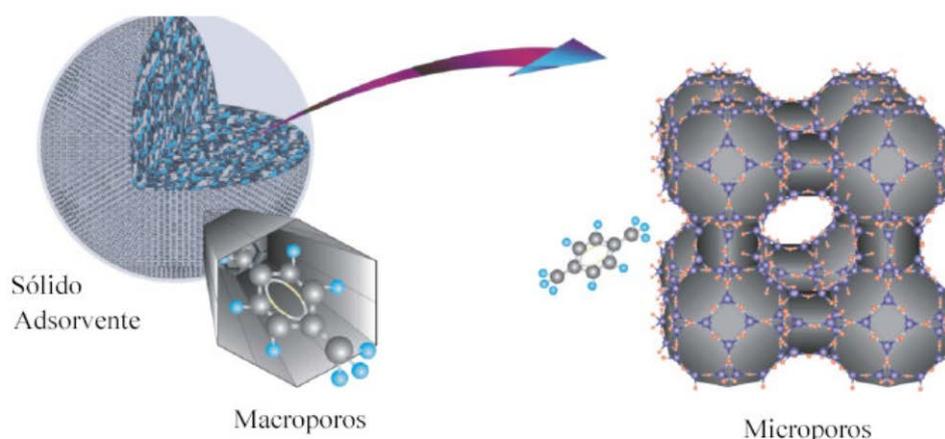


Figura 2.3: Esquema do processo de adsorção em grandes e pequenos poros (SCHWANKE & SIDDARRAMAIAH, 2003 apud TANOBE, 2007).

A difusão ativada ocorre quando a dimensão das moléculas do adsorvato é apenas ligeiramente menor que o diâmetro do poro. Desta forma, em baixas

temperaturas, as moléculas do adsorvato não têm a energia cinética suficiente para entrar nos poros.

Para sólidos não-porosos ou macroporos (poros  $>0,50\mu\text{m}$ ), a difusão interna pode ser negligenciada. Nesse caso, a cinética de adsorção é determinada pelo processo de difusão externa e adsorção e dessorção molecular. O modelo cinético de Langmuir baseado no modelo ideal de monocamada provou ser não-realístico para a maioria dos sólidos heterogêneos. Por outro lado, as teorias cinéticas de adsorção e dessorção são tecnologicamente extremamente importantes porque a difusão de partículas adsorvidas na superfície de sólidos é um fenômeno de grande importância em catálise, metalurgia, microeletrônica, ciência dos materiais, processos de separação e em outras aplicações tecnológicas.

Uma característica importante de sorventes industriais é a sua alta porosidade e geralmente grandes superfícies, assim como sítios específicos de sorção. É por isso que as suas principais características são o volume total de poros, a distribuição do tamanho de poros em relação ao diâmetro do mesmo e área específica (RENGASAMY, DAS; KARAN, 2011). A maioria dos sorventes sólidos de importante aplicação industrial tem uma estrutura complexa de poros que consiste em poros de diferentes tamanhos e formas.

Microporos proporcionam um aumento considerável na capacidade de adsorção porque o seu volume inteiramente acessível pode ser considerado como local de adsorção. A adsorção em microporos é essencialmente um processo de preenchimento do poro no qual o seu volume é o fator determinante (TANOBI, 2007).

Várias técnicas informam as propriedades físico-químicas desses sólidos (flake), tais como, Microscopia eletrônica de varredura (MEV), Difração de Raios X (DRX) e Ressonância magnética nuclear (RMN).

Duas técnicas bastante utilizadas para determinação do diâmetro dos poros são o método de Brunauer, Emmett e Teller (BET) e a porosimetria por intrusão de mercúrio.

O método de Brunauer, Emmett e Teller (BET) é utilizado para determinar a área específica e o diâmetro de poros, respectivamente, de materiais porosos (MACHADO, 2008). A técnica de BET consiste em medir a quantidade de gás adsorvido em um meio poroso em função da pressão relativa deste gás numa determinada temperatura, ou seja, (pressão relativa = pressão aplicada / pressão de saturação do gás na temperatura do experimento).

Vários métodos foram desenvolvidos para determinar a quantidade de gás adsorvido, diferenciando-se, principalmente, pelo fato de serem métodos volumétricos ou gravimétricos. Esta técnica (BET) é baseada na aplicação do adsorvato que recobre com uma monocamada o adsorvente a uma determinada temperatura para a determinação da área específica. O adsorvato é um gás que recobre a área do adsorvente que é o sólido ou a própria amostra de microesferas. À medida que aumenta a pressão do gás, aumenta a massa do sólido que adsorve este gás, com isso, pode-se medir a área específica à medida que a massa do sólido se estabiliza ou à medida que a pressão do gás se estabiliza. Os três autores da técnica de BET consideraram a hipótese de que as forças responsáveis pela condensação de um gás são também responsáveis pela atração de várias moléculas para a formação de multicamadas e que a velocidade de condensação da primeira camada é igual à velocidade de evaporação da segunda. Portanto, a formação de uma monocamada com N<sub>2</sub>, utilizado por ser um gás inerte, é aplicado para a determinação da área específica, pois um maior número de moléculas de N<sub>2</sub> é necessário numa área específica mais elevada, isto é, quanto mais elevada a área específica, maior será o número de moléculas de N<sub>2</sub> para cobrir a monocamada (MACHADO, 2008).

A porosimetria por intrusão de mercúrio caracteriza o espectro de dimensões de poros do material analisado por meio da penetração sob pressão de um líquido não-molhante nos poros do material (SANTOS, 2006). Neste ensaio, injeta-se mercúrio sob pressão crescente na amostra previamente seca e submetida a vácuo e mede-se o volume do líquido penetrante em função da pressão aplicada. O diâmetro dos poros é obtido a partir da equação de Washburn, que relaciona a

pressão de intrusão com o raio do poro que é intrudido pelo mercúrio a uma dada pressão.

$$r = \frac{-2 \gamma \cos\theta}{P}$$

Onde, r = raio do poro;

$\gamma$  = tensão superficial do líquido (=  $485 \times 10^{-3}$  N/m)

$\theta$  = ângulo de contato entre o líquido e a superfície;

P = pressão hidrostática da coluna de mercúrio na cápsula da amostra (MPa).

Durante a intrusão do mercúrio são preenchidos os poros maiores iniciando-se pelos poros da região superficial da amostra. À medida que a pressão de intrusão aumenta, poros com diâmetros cada vez menores são preenchidos. Nesta técnica, assume-se que os poros são cilíndricos e independentes uns dos outros, compondo um conjunto de poros paralelos conectados individualmente à superfície do material. Desta forma, este ensaio desconsidera a conectividade dos poros e não avalia o volume de poros fechados, isolados da superfície externa (SANTOS, 2006).

### **2.2.2. Tipos e características de materiais sorventes**

Os sorventes podem ser classificados em sintéticos ou naturais. Características desejáveis para esses materiais incluem a facilidade de aplicação, altas taxas de sorção, baixas densidades, boa capacidade de retenção e reuso (LIN et al., 2012).

Sorventes sintéticos como os poliuretanos, polietilenos, fibras de polipropileno e poliamida, apesar de custo relativamente alto de obtenção e baixas taxas de degradabilidade, têm sido utilizados com algumas vantagens em processos de limpeza em derramamentos de petróleo e derivados, pois chega a absorver até 70 vezes o seu peso em óleo (TANOBI, 2007).

Sorventes naturais são materiais extraídos da própria natureza e são classificados em sorventes naturais orgânicos e inorgânicos. Os sorventes naturais foram os primeiros materiais a serem empregados em controle de operações de

limpeza em derramamentos, principalmente de petróleo. Eles possuem vantagens, como baixo custo e abundância e desvantagens, como baixo grau de absorção, maior mão-de-obra para utilização e maior volume comparados aos sorventes sintéticos (ANNUNCIADO, 2005).

Os sorventes inorgânicos naturais são produtos de origem mineral, tais como, argilas, silicatos, micas, cinzas vulcânicas, entre outros. São materiais de custo relativamente baixo e abundante, podendo absorver de 4 a 20 vezes o seu peso em óleo e possuem ainda a característica de serem biocompatíveis (ANNUNCIADO, 2005).

Os sorventes orgânicos naturais são aqueles provenientes de fontes de origem lignocelulósica, como fibras de palha, milho, algodão entre outros. Apresentam baixo custo de produção e são abundantes, e geralmente são incinerados após utilização como sorventes. Eles podem absorver entre 3 a 15 vezes o seu peso em óleo (ANNUNCIADO, 2005).

Os sorventes podem ser apresentados sob diversas formas, por exemplo, particulados secos, empacotados, no formato de barreiras, travesseiros ou almofada. A sua eficácia depende da capacidade particular de cada sorvente, correnteza ou maré e podem ser usados em qualquer tipo de ambiente (ANNUNCIADO, 2005).

Para um material ser considerado um bom sorvente, deverá apresentar elevada capacidade de sorção, a qual depende de fatores como: área superficial, tipos de superfície (porosa, oleofílica ou polar) (FERREIA, 2009).

A Tabela 2.1 evidencia os diferentes tipos de materiais sorventes e as suas capacidades de sorção para diferentes tipos de produtos petroquímicos.

Neste projeto foi utilizado resíduo de sacolas plásticas para sorção de óleo cru.

Tabela 2.1 Capacidade e sorção de produtos de diferentes sorventes aplicados a petroquímicos (ADEBAJO et al., 2003).

<b>Material</b>	<b>Tipo de óleo</b>	<b>Capacidade de Sorção(g/g)</b>	<b>Forma</b>
Resíduos de fibra celulósica	Óleo-cru	7	Esponjas
Polímero de álcool-uretana-isocianato	Óleo-motor	34,4	Granular
Polipropileno	Óleo-cru	7	*Dispositivo
Polipropileno	Óleo-leve	10	Manta
Polipropileno	Óleo de ciclo leve e óleo pesado	4,5	Não-tecido
Fibra celulósica	Óleo-cru pesado	5	Granular
Perlita expandida	Óleo-cru	Acima de 3,2	Granular
Grafite expandida	Óleo-cru	80	*Dispositivo
Álcool polivinílico/ Polipropileno	Óleo-motor	2	Pó
Acetato de celulose	Óleo-cru	9	*Dispositivo

\*Dispositivo: Consiste em barreiras flutuantes contendo sorventes em seu interior.

### 2.3. Importância da reciclagem de sacolas plásticas

Atualmente um dos maiores desafios é prevenir e controlar a poluição ambiental. E dentre as diversas formas de poluição, os resíduos sólidos e a emissão de gás carbono são as mais preocupantes. E uma das maiores dificuldades da gestão de resíduos, hoje, é a destinação a ser dada aos mesmos. Essa geração de resíduos tem criado problemas quanto ao seu gerenciamento, tendo em vista os problemas existentes no poder público. Por essa razão, a reciclagem surge como uma medida a ser adotada.

No entanto, a reciclagem de embalagens plásticas preocupa a sociedade mundial, face ao crescente volume de utilização e as implicações ambientais inerentes ao seu descarte não racional pós-consumo, como no setor de alimentos.

Os hábitos de consumo da sociedade moderna, a definição de regulamentações específicas, a implementação de centros de pesquisa e o desenvolvimento de tecnologias adequadas, constituem pauta de ações específicas de setores governamentais e empresariais na reciclagem de embalagens.

A reciclagem de plásticos tem sido uma possibilidade de solução ou minimização de problemas ambientais, tais como, acúmulo de lixo em aterros sanitários, poluição de rios e ar atmosférico. Além da contribuição ambiental, a reutilização deste material tem possibilitado o desenvolvimento de estudos sobre caracterização e aplicação dos plásticos reciclados (ANDRADE, 2007).

Os polímeros sintéticos e os naturais modificados, utilizados em diversas embalagens, têm sido considerados um dos grandes vilões da poluição ambiental, principalmente quando se refere aos danos causados pelos resíduos urbanos (ANDRADE, 2007). A maior parte é proveniente de embalagens de alimentos que são utilizadas uma única vez e, depois de jogadas nos lixões, acumulam-se mais que outros resíduos aumentando o volume do lixo e a poluição visual (ANDRADE, 2007).

Atualmente a melhor forma de reduzir a quantidade de resíduos que são enviados aos aterros sanitários é a recuperação ou incineração do lixo urbano, esse com muitas restrições, devido à emissão de gases tóxicos.

No caso das sacolas plásticas, há uma grande rejeição por parte das indústrias de transformação, por se tratar de uma embalagem de pós-uso, com grande quantidade de resíduos gordurosos.

Santos et al. (2012), afirmam que a solução para as sacolas plásticas é o consumo sustentável da mesma. E nesse cenário, a redução é o primeiro fator, o qual consiste em produzir a menor quantidade de lixo possível. O segundo fator é a reciclagem mecânica como a melhor destinação do resíduo. A estimativa é que 95% de todas as sacolas plásticas terminem nos aterros e acabem representando 0,02 a

0,25% em massa do lixo urbano, sendo que 80% delas já teriam sido reutilizadas. Este tipo de disposição para os plásticos derivados do petróleo significa desperdício do seu potencial energético. Por isso, as sacolas que não puderem ser reutilizadas devem ser limpas e colocadas no lixo reciclável junto com os demais plásticos. É imprescindível praticar a coleta seletiva do lixo e destinar as sacolas para a reciclagem.

Outro fator também relevante é o tipo de embalagem que na maioria dos casos é utilizada para fabricação de outras embalagens flexíveis recicladas, como por exemplo, para fabricação de sacos para lixo com resinas de PEBD (Polietileno de Baixa Densidade).

Portanto, a reciclagem mecânica de plástico pós-consumo é a opção de reciclagem preferida por razões energéticas e ecológicas, desde que a mesma seja economicamente viável. No entanto, um fator que limita bastante a reciclagem mecânica é o grau de contaminação do material pós-consumo, visto que o processo de separação ainda se faz manualmente, pelo processo de catação, que ainda é um processo lento e extremamente frágil no que tange à qualidade. Na maioria dos casos, este ponto é considerado crítico devido a grande possibilidade das contaminações por outro material. Além disso, existe a necessidade do material ser lavado em várias etapas antes de ser processado para o desenvolvimento de novos materiais.

A reciclagem mecânica consiste na combinação de um ou mais processos operacionais para reaproveitamento do material descartado, transformando-o em grânulos para a fabricação de novos produtos. Se estes produtos possuem desempenho e características equivalentes às do produto original e têm sua origem na própria indústria, a reciclagem é classificada como primária. Por lado, quando apresentam desempenho e características inferiores, a reciclagem é classificada como secundária, e se aplica, normalmente, a resíduos pós-consumo.

As etapas do processo de reciclagem mecânica podem ser evidenciadas na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 Etapas do processo de reciclagem mecânica (LONTRA, 2011).

<b>ETAPAS DA RECICLAGEM MECÂNICA</b>	
Separação	<p>Separação é feita em uma esteira dos diferentes tipos de plásticos, de acordo com a identificação ou com o aspecto visual. Nesta etapa são separados também rótulos de materiais diferentes, tampas de garrafas e produtos compostos por mais de um tipo de plástico, embalagens metalizadas, grampos, etc. Por ser uma etapa geralmente manual, a eficiência depende diretamente da prática das pessoas que executam esta tarefa. Outro fator determinante da qualidade é a fonte do material a ser separado, sendo que aquele oriundo da coleta seletiva é mais limpo se comparado ao material proveniente dos lixões.</p>
Moagem	<p>Após a separação dos diferentes tipos de plásticos, estes são moídos e fragmentados em pequenas partes.</p>
Lavagem	<p>Após triturado, o plástico passa por uma etapa de lavagem com água para a retirada dos contaminantes. É necessário que a água de lavagem receba um tratamento para a sua reutilização ou emissão como efluente.</p>
Aglutinação	<p>Além de completar a secagem, o material é compactado, reduzindo-se assim o volume que será enviado a extrusora. O atrito dos fragmentos contra a parede do equipamento rotativo provoca elevação da temperatura, levando a formação de uma massa plástica. O aglutinador também é utilizado para incorporação de aditivos, como cargas, pigmentos e lubrificantes.</p>
Extrusão	<p>A extrusora funde a massa plástica homogênea. Na saída da extrusora, encontra-se o cabeçote, do qual sai um espaguete contínuo, que é resfriado com água. Em seguida, o espaguete é picotado em granulador e transformado em pellet (grãos plásticos).</p>

Deste modo, a reciclagem mecânica resume-se em: separação; moagem; lavagem; secagem; aglutinação; extrusão; granulação e transformação do polímero em produto acabado, como evidenciado na Figura 2.4.

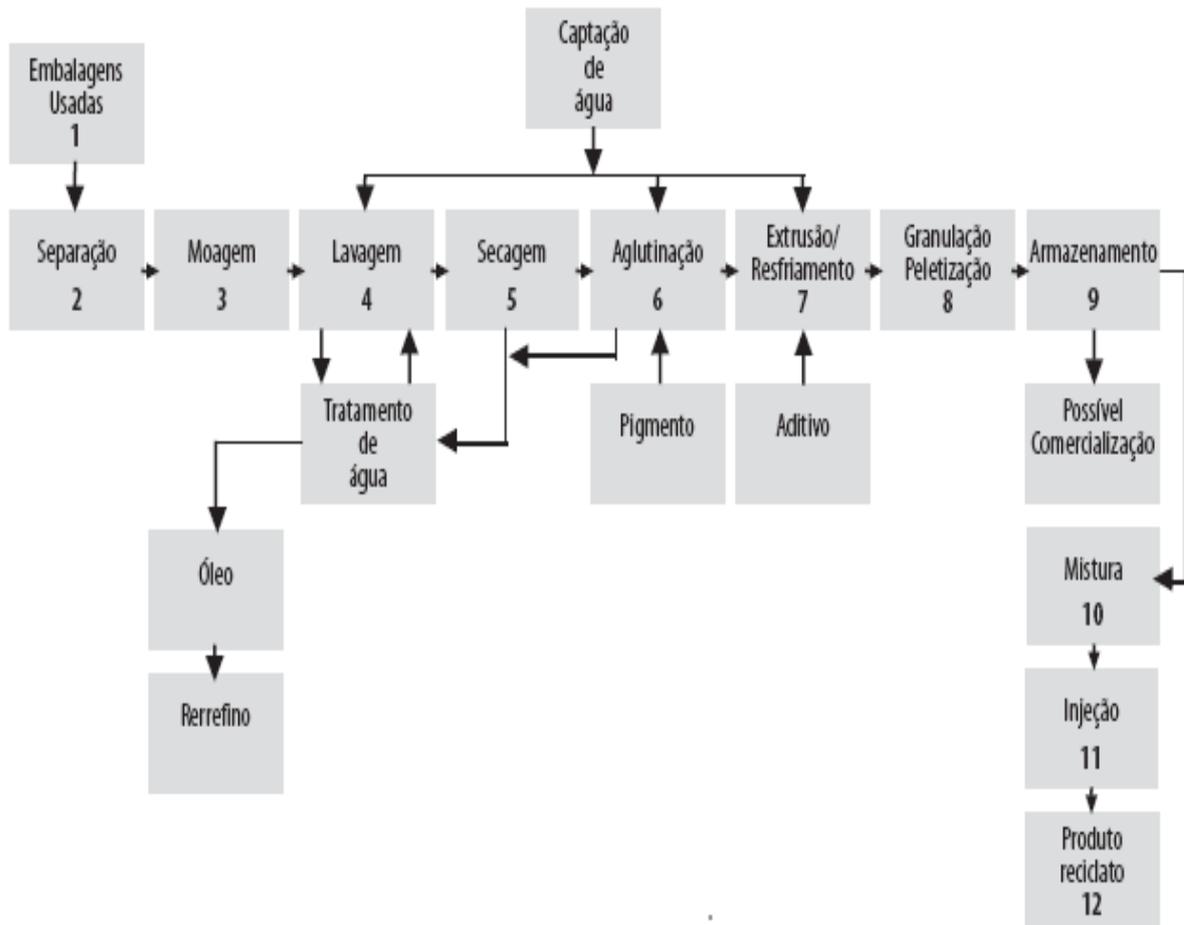


Figura 2.4: Processo de reciclagem completo do plástico (PLASTIVIDA, 2010).

A etapa de separação é importante, pois por meio dela é possível limitar as impurezas a níveis inferiores a 1%. A presença de macrocontaminantes, como vidro, papel, metal ou outros polímeros, mesmo em concentrações pequenas pode alterar as propriedades do polímero (REVISTA DO PLÁSTICO, 2010).

A substituição de resinas virgens por recicladas é uma tendência do mercado em razão da flutuação de preços do petróleo no mercado internacional e da competitividade das empresas produtoras.

## **2.4. Caracterização de materiais poliméricos reciclados**

A caracterização de materiais poliméricos reciclados pode ser realizada com as mesmas técnicas utilizadas para o estudo de materiais poliméricos. Canevarolo (2007) cita que a caracterização de materiais poliméricos teve um grande avanço por meio das técnicas de microscopia, espectroscopia e ressonância magnética nuclear, dentre elas, a espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho, difração de Raios-X, ressonância magnética nuclear, espalhamento de luz, cromatografia líquida de alta eficiência, cromatografia de exclusão por tamanho, microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão, microscopia de força atômica, análise térmica, condutividade térmica, condução elétrica, permissividade elétrica, ruptura dielétrica, ensaios mecânicos e ensaios reológicos. Serão abordadas somente as técnicas utilizadas neste projeto.

### **2.4.1. Microscopia eletrônica de varredura**

As várias técnicas de microscopia eletrônica são hoje as principais ferramentas disponíveis para o estudo da estrutura fina e da morfologia de materiais.

Diferentemente do microscópio ótico (MO), que usa luz para formação de imagem, os microscópios eletrônicos utilizam elétrons. Várias são as vantagens em se utilizar um microscópio eletrônico em relação a um microscópio ótico. A principal delas é a resolução, definida como a menor distância entre dois pontos da amostra que pode ser visualizada como dois pontos distintos na imagem.

O microscópio eletrônico de varredura é, sem dúvida, o microscópio eletrônico mais versátil, devido às várias características. 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 (CANEVAROLO, 2007).

São imagens tridimensionais e, portanto, mais fáceis de interpretar que as imagens de projeção de microscopia de transmissão. Também produz imagens de

alta resolução, o que garante obter alta ampliação de detalhes próximos sem perda de nitidez. A preparação de amostras e a obtenção de imagens são relativamente simples. A combinação destas características justifica o fato do microscópio eletrônico de varredura ser hoje um dos equipamentos mais utilizados na pesquisa de materiais.

Quanto à preparação das amostras, o aspecto mais atrativo da MEV é a facilidade de preparação de amostras. Materiais não condutores, como a maioria dos polímeros, requerem em geral apenas revestimentos condutores ou o uso de baixa voltagem de aceleração de feixes. A diposição da amostra é feita sobre suportes metálicos, utilizando adesivos condutivos, tais como fitas de carbono ou suspensão coloidal de prata ou carbono. O revestimento da amostra por um filme condutor tem como objetivo evitar o acúmulo de cargas negativas, no caso da mesma ser formada por um material não condutor. A camada de metal deve ser suficientemente contínua e fina (menos que 20 nm) para não mascarar a topografia da superfície, porém deve ser adequada para conduzir o excesso de carga negativa. Os metais mais utilizados são ouro, liga ouro-paládio, platina, alumínio e carbono.

#### **2.4.2 Espectroscopia no Infravermelho**

A espectroscopia vibracional engloba basicamente duas técnicas, a absorção no infravermelho (IR) e o espalhamento Raman. As duas técnicas baseiam-se em princípios físicos distintos, mas que propiciam resultados complementares no tocante às frequências fundamentais das vibrações normais moleculares. Portanto, as frequências vibracionais fundamentais completas de uma molécula só serão conhecidas com a aquisição dos espectros de absorção no IR e do espalhamento Raman. Desta forma, a espectroscopia vibracional torna-se uma ferramenta poderosa na identificação e na determinação de grupos funcionais e também nos estudos de conformação e estrutura de macromoléculas. Ela permite a obtenção do espectro vibracional completo da molécula (CANEVAROLO, 2007).

O princípio fundamental da espectroscopia consiste no estudo da interação da radiação eletromagnética com a matéria. A radiação eletromagnética é composta de um vetor campo elétrico e um vetor campo magnético, mutuamente ortogonal, que

se propagam em um dada direção. A radiação eletromagnética apresenta a dualidade onda-partícula. A natureza ondulatória manifesta-se por meio da interferência, dispersão, polarização e coerência da radiação eletromagnética. A natureza corpuscular manifesta-se por meio do efeito Compton e do efeito fotoelétrico (CANEVAROLO, 2007).

A radiação eletromagnética interage com a matéria em três processos distintos: Absorção, emissão e espalhamento de radiação. A espectroscopia vibracional estuda a transição das vibrações normais moleculares e compreende duas técnicas: absorção no infravermelho e espalhamento Raman (CANEVAROLO, 2007).

As moléculas apresentam vibrações normais. Estas vibrações podem ser do tipo estiramento de ligação, deformação angular e torção. A vibração normal de estiramento pode ser do tipo: simétrico, antisimétrico, degenerado em fase, fora de fase e pulsação ou respiração de anel. Já a vibração normal de deformação angular pode ser do tipo simétrico, “wagging”, “twisting”, “rocking”, degenerado, no plano, fora do plano, deformação de anel e torção (CANEVAROLO, 2007).

O coração do espectrômetro é a unidade interferométrica que contém o divisor de feixe, um espelho fixo e um espelho móvel. A configuração óptica do interferômetro varia de acordo com o fabricante do aparelho, mas seu funcionamento e os princípios envolvidos são similares.

### **2.4.3 Ângulo de contato**

A interação entre uma superfície e um determinado líquido pode ser estudada através da medida do chamado ângulo de contato,  $\theta$ . Este é definido como o ângulo na interseção entre um plano tangente à gota e a superfície onde o líquido se encontra depositado, conforme ilustrado na Figura 2.5.

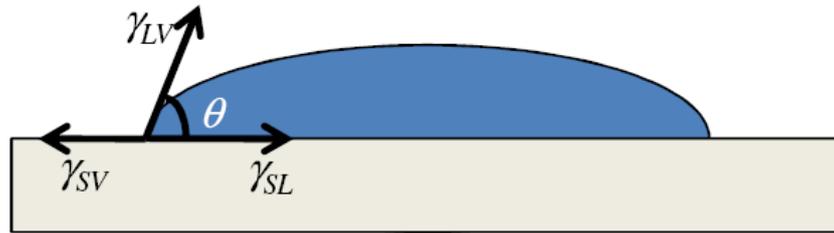


Figura 2.5: Definição de ângulo de contato (RANGEL, 2008).

Uma superfície é dita hidrofílica quando sua interação com a água é forte. Como resultado, o ângulo de contato é pequeno, menor que  $90^\circ$ . Uma superfície hidrofóbica apresenta interações fracas com a água e seu ângulo de contato é maior que  $90^\circ$  (RANGEL, 2008).

O ângulo de contato está relacionado com a molhabilidade da superfície e a energia superficial, a qual está relacionada com os componentes polares e apolares existentes na superfície do material (CIOFFI, 2001).

A energia de superfície ou tensão interfacial pode ser explicada tomando como exemplo um líquido. De acordo com a Figura 2.6, espécies no interior de um líquido interagem com espécies vizinhas em todas as direções, resultando em uma condição de menor energia potencial (RANGEL, 2008).

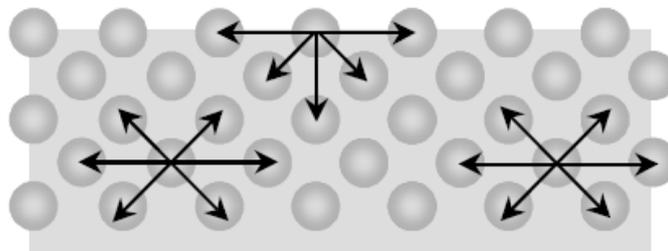


Figura 2.6: Interação entre átomos ou moléculas no interior e na superfície de um material (RANGEL, 2008).

Esta condição de mínima energia não é atingida pelas moléculas da superfície, pois além delas existem somente moléculas de gás ou do sólido em contato com líquido. Portanto, as moléculas da superfície são atraídas para o centro. Essa interação força as moléculas na superfície a se aproximarem, tornando a superfície mais densa. Esse efeito é conhecido como tensão superficial do líquido ou energia de superfície. Isso explica, por exemplo, por que uma agulha de metal, que é aproximadamente oito vezes mais densa do que a água, pode flutuar sobre este líquido. A tensão superficial explica ainda o formato esférico das gotas. Como as moléculas da superfície têm mais energia que as do interior do líquido, este tende a reduzir sua área superficial. Para um dado volume, a forma geométrica com superfície de menor área possível é a esfera (RANGEL, 2008).

As características de molhamento de uma superfície dependem do sólido e do líquido. A Figura 2.7 ilustra o comportamento de uma superfície que apresenta alta molhabilidade ( $\theta \sim 0^\circ$ ), molhabilidade parcial ( $0 < \theta < \pi$ ) e nenhuma molhabilidade ( $\theta = \pi$ ).

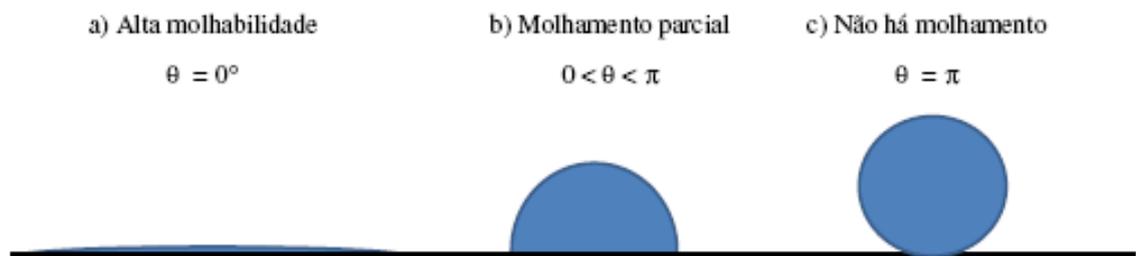


Figura 2.7: Interação gota-superfície (RANGEL, 2008).

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Os métodos e procedimentos adotados para atingir os objetivos propostos foram realizados para obter as informações necessárias para definir a capacidade de sorção dos flakes obtidos a partir da reciclagem de sacolas plásticas. O fluxograma da Figura 3.1 descreve um esquema simplificado das etapas envolvidas neste trabalho.

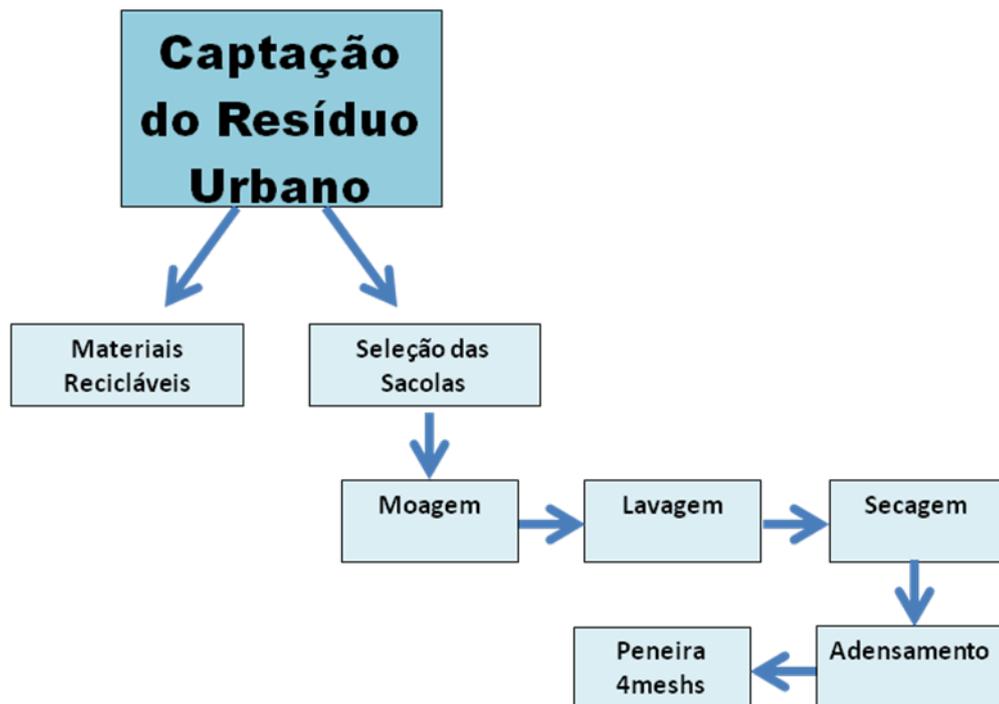


Figura 3.1: Fluxograma de obtenção dos flakes.

#### 3.1. Obtenção dos flakes

Os flakes foram obtidos de sacolas plásticas (polietileno de alta densidade) provenientes da coleta seletiva da cidade de Volta Redonda/RJ. As sacolas foram retiradas pelo processo de catação, em um sistema de cooperativismo, baseando-se no projeto elaborado pela empresa Alsbotelho Indústria e Comércio, projetado para fortalecer sua política de logística reversa, com apoio da rede de coleta seletiva da cidade.

Após a seleção das sacolas plásticas, as mesmas foram trituradas em moinho de facas da marca Kie, formado por nove facas móveis e duas fixas, com capacidade de produção de 200 Kg por hora (Figura 3.2).



Figura 3.2: Moinho de facas.

Após moagem, as mesmas foram lavadas e secas em um processo rotativo de limpeza por centrifugação a 1.700 rpm, com potência de 30 Hp, em uma lavadora e secadora da marca Kie (Figura 3.3).



Figura 3.3: Lavadora e secadora.

Posteriormente, o material já seco, foi inserido em um aglutinador da marca Kie, com capacidade de produção equivalente a 200 Kg por hora, a uma rotação de aproximadamente 1800 rpm, conforme evidenciado na Figura 3.4.



Figura 3.4: Aglutinador Kie.

Após a mistura do material e fusão à uma temperatura de aproximadamente  $140^{\circ}\text{C}$ , o mesmo sofreu choque térmico com água, levando-o a fragmentação, com a formação de flakes, conforme elucidado na Figuras 3.5, produzindo flakes de diversas granulometrias.



Figura 3.5: Produção dos flakes.

## 3.2. Avaliação dos flakes

### 3.2.1. Avaliação granulométrica

Para determinação do tamanho das partículas dos flakes foi utilizado um equipamento para análise granulométrica denominado HELVAN, composto de 3 peneiras, tampa e fundo. Para o ensaio foi utilizada amostra de massa de  $(50,0 \pm 0,1)$  g e peneiras de malhas 4, 9 e 20 mesh, que correspondem a aproximadamente 5 mm a 870  $\mu\text{m}$ , respectivamente. A amostra foi submetida à agitação no equipamento por 10 minutos, sendo ao final cada peneira com resíduo do pó pesada, obtendo-se, então, o peso do pó retido por peneira.



Figura 3.6: Granulador Marca Helvan.

### 3.1.2 Caracterização espectroscópica

Com o intuito de identificar e determinar os grupos funcionais presentes nos flakes utilizou-se a técnica de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier. Os espectros das amostras previamente secas foram obtidos em um espectrofotômetro Spectrun GX Perkin Elmer, disponível no Departamento de Engenharia Bioquímica da Escola de Engenharia de Lorena/USP na região de 4000 a 500  $\text{cm}^{-1}$  com 64 scans.

### 3.1.3 Análise morfológica dos flakes

Os flakes foram analisados em um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) JEOL JSM5310, do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais/INPE em São José dos Campos, operando de 15 a 20 kW e utilizando detector de elétrons secundários.

As amostras foram depositadas sobre suportes metálicos, utilizando adesivos condutores, como fita de carbono, devido a não condutibilidade da maioria dos polímeros. O revestimento da amostra foi feito por um filme condutor que teve como finalidade evitar o acúmulo de carga negativa, para o caso de material não condutivo.

### 3.1.4 Determinação da densidade

A Picnometria de gás hélio foi utilizada para a determinação da densidade real dos flakes. As medidas foram realizadas em equipamento Micromeritics modelo Multivolume 130, disponível no Laboratório de Combustão e Propulsão do Instituto Nacional de Pesquisa Espaciais (LCP – INPE).

A escolha do He deve-se ao fato deste possuir a menor molécula inerte disponível (1,78 Å), permitindo assim uma melhor performance na penetração dentro dos microporos, desde que estes microporos sejam acessíveis.

O picnômetro dispõe de um volume de referência ( $V_r$ ) com uma pressão inicial ( $P_i$ ) medida. Este volume está interligado por uma válvula seletora a outra célula, chamada célula de amostra, com volume calibrado ( $V_c$ ), onde é colocada a amostra cujo volume ( $V_a$ ) será medido. Abrindo a válvula seletora o gás pode expandir e ocupar todo o volume compreendido entre a célula de referência e a célula da amostra, registrando-se uma nova pressão final ( $P_f$ ). Utilizando a equação geral dos gases ideais  $PV = nRT$  e a diferença de pressão antes e depois de abrir a válvula seletora, é fácil concluir que o volume da amostra é dado por (SCHETTINO Jr., 2004):

$$V_a = V_c - V_r[(P_i/P_f) - 1] \text{ (equação 3.1)}$$

Por este processo o He difunde pelos espaços vazios entre os microcristalites, que estão acessíveis, restando o volume dos microcristalites e dos poros não acessíveis. Medindo a massa da amostra após o experimento é possível encontrar a densidade verdadeira da amostra diretamente:

$$\rho = \text{massa}/V_a \text{ (equação 3.2)}$$

Para minimizar o erro, já que o volume de amostra deve ocupar no mínimo 3/4 do volume da célula porta amostra, foi necessário produzir uma célula porta amostra adequada à quantidade de amostra disponível (SCHETTINO Jr., 2004). Para cada amostra foram realizadas 10 medidas. Cada medida forneceu um valor de  $\rho$ . Após fazer a média dos vários valores de  $\rho$  e tomar o desvio padrão, os pontos situados fora da região compreendida pelo dobro do desvio foram excluídos. As medidas remanescentes forneceram o valor da densidade verdadeira.

### **3.1.5 Determinação da porosidade por intrusão de mercúrio**

A determinação da porosimetria por intrusão de mercúrio foi realizada no Laboratório de Combustão e Propulsão do INPE. O equipamento utilizado foi um porosímetro de mercúrio da marca Quantachrome, modelo Poremaster. A taxa de intrusão de mercúrio nas amostras foi de 106,7 psi/ $\mu\text{m}$  em um ângulo de contato de  $140^\circ$  e tensão superficial de 480 erg/cm<sup>2</sup>. Os resultados obtidos foram área específica e distribuição volumétrica de poros.

### **3.1.6 Determinação do ângulo de contato**

Para determinação do ângulo de contato foi usado um Goniômetro Ramè-Hart 100-00 (Figura 3.7). Este equipamento é constituído por uma plataforma móvel com parafusos de nivelamento onde a amostra é colocada, uma seringa capaz de produzir gotas com volumes da ordem de 0,2  $\mu\text{l}$ , um sistema de iluminação com fibra ótica, uma câmera CCD e um microcomputador que processa a imagem da gota captada pela câmera, através de um programa dedicado (RHI 2001 Imaging).

Para a investigação da molhabilidade dos filmes é medido o ângulo de contato para água deionizada, enquanto para determinação da energia de superfície, pelo método da média geométrica os líquidos usados são água deionizada e diiodometano.

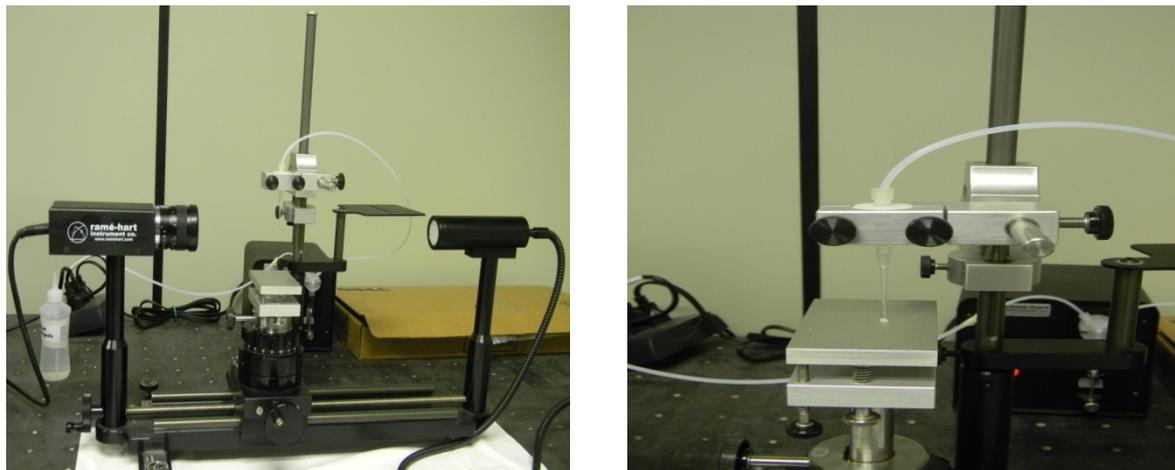


Figura 3.7: Goniômetro Ramè-Hart.

Os valores do ângulo de contato ( $\theta$ ) e da energia de superfície apresentados neste trabalho correspondem à média aritmética de 30 valores medidos nos filmes depositados sobre amostras de alumínio.

### 3.1.7 Capacidade de sorção dos flakes

Foram retiradas amostras em triplicata dos flakes e acondicionadas em uma embalagem produzida por um material sintético (TNT), com dimensões de 40 x 40 mm. Estas foram imersas em um recipiente de vidro (Becker de 200 mL), contendo 75 mL de petróleo cru, conforme evidenciado na Figura 3.9.

As embalagens com o material foi mantida submersa com o auxílio de um tubo de ensaio forçando-as de forma a fixá-las no fundo do becker, deixado-as em repouso por 10 min à temperatura ambiente de 26°C em média.



Figura 3.8 Fixação das amostras no recipiente para o ensaio de sorção.

Transcorrido esse tempo, as amostras foram retiradas do óleo-cru e colocadas em um sistema em suspensão com auxílio de uma peneira e deixado escoar o óleo sorvido por cerca de 1 min como mostrado na Figura 3.10.

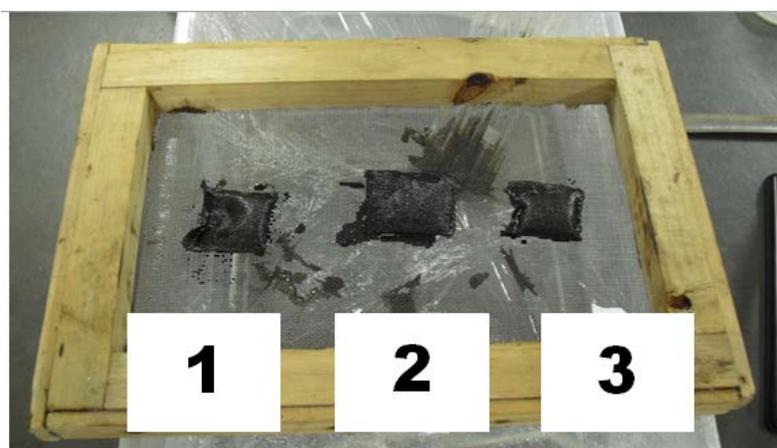


Figura 3.9: Drenagem dos flakes sorvidos com petróleo por 1 min.

O mesmo procedimento foi repetido em triplicata, sem o uso da embalagem.

Os ensaios foram todos realizados em triplicata, dispostos em gráficos de tempos de sorção versus capacidade de retenção em grama de óleo, seguindo as normas da ASTM F716/726.

A porcentagem de sorção de óleo nos flakes foi calculada a partir da Equação 3.1:

$$CS(\%) = \frac{M_f - M_i}{M_i} \times 100, \quad (\text{equação 3.3})$$

onde: CS é a capacidade de sorção do óleo, Mi e Mf correspondem as massas das amostras antes e após a imersão em óleo.

### 3.2 Caracterização dos óleos

A viscosidade representa a medida do atrito interno ou molecular de um fluido. Quanto maior a resistência oferecida ao deslocamento de um fluido, tanto maior será a sua viscosidade. A viscosidade é uma das mais importantes propriedades dos óleos (FERREIRA, 2009). Desta forma, o seu conhecimento é fundamental, pois os flakes obtidos a partir da reciclagem de sacolas plásticas serão estudados quanto à sorção de óleo.

As amostras de petróleo fornecidas pela REPAR/Petrobras foram caracterizadas pelo próprio fornecedor, na unidade da Bacia de Campos, que forneceu os dados da Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Caracterização do Petróleo REPAR/PETROBRÁS

<b>Características</b>	<b>Unidades</b>	<b>Tipos de hidrocarbonetos</b>
Densidade Relativa (20/4 °C)	0,8890 g/cm <sup>3</sup>	Saturados (55,4%)
Densidade (° API)	27,0	Aromáticos (27,0%)
Índice de Acidez Total	0,27 mg KOH/g	Resinas (16,0%)
Teor de Sal	58 mg NaCl/L	Asfaltenos (1,6%)
Viscosidade Cinemática (20° C)	36,2 cP	

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Análise granulométrica

É importante controlar a granulometria no estudo de sorção. Desta forma, após a obtenção dos flakes os mesmos foram peneirados e classificados em três faixas granulométricas (5 mm a 870  $\mu$ m), conforme evidenciado na Figura 4.1.

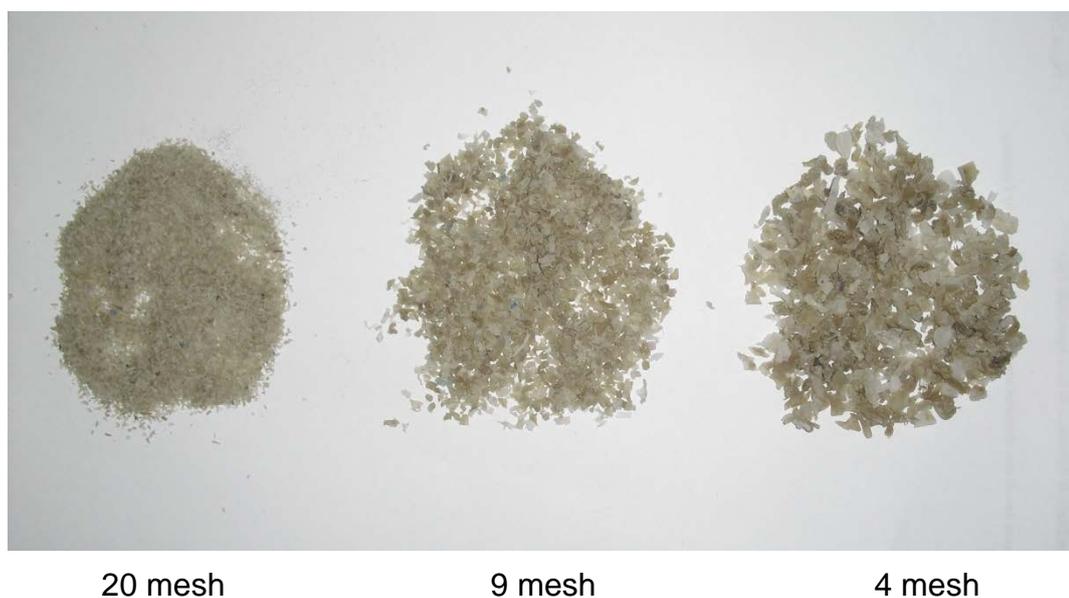


Figura 4.1 Flakes com diferentes faixas granulométricas.

Segundo Bittencourt et al. (2009) quando se reduz o tamanho da partícula, aumenta a área superficial e a área de contato entre elas, acarretando numa redução do fluxo do pó. No entanto, se o tamanho for muito reduzido pode haver empacotamento pela dificuldade de fluxo do pó, devido à presença de cargas eletrostáticas, o que dificultará a sorção de óleo cru. Bittencourt et al. (2009) ainda afirmam que a superfície lisa das amostras contribui para a redução do atrito entre as partículas, conferindo à amostra uma densidade de empacotamento ideal.

## 4.2 Análise espectroscópica

Os espectros obtidos na região do infravermelho dos flakes (Figura 4.2) possibilitam observar os grupos funcionais nas macromoléculas por meio da interação da radiação eletromagnética. As bandas 1470, 730 e 719 são bandas características da porção parafínica do polietileno de alta densidade (PEAD). O mesmo pode ser observado por LONTRA (2011) ao estudar a reciclagem mecânica do PEAD a partir de sacolas plásticas. Mesquita (2010) também observou comportamento semelhante ao estudar a modificação das propriedades do polietileno de alta densidade por diferentes condições de extrusão.

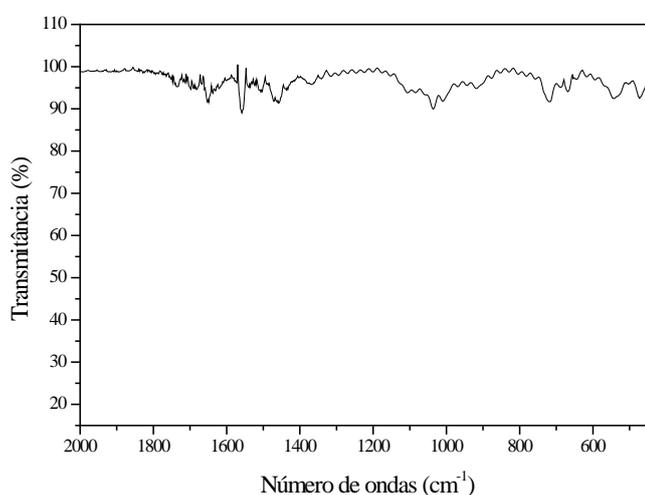


Figura 4.2 Espectros de FTIR dos flakes.

As principais bandas observadas nos espectros de FTIR dos flakes são sumarizadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 Principais vibrações na região do FTIR observados nos flakes

<b>Número de onda (<math>cm^{-1}</math>)</b>	<b>Vibrações</b>
1740	C=O estiramento em aldeídos e/ou ésteres
908	CH <sub>2</sub> -C deformação angular

### 4.3 Análise morfológica dos flakes

A morfologia da superfície dos flakes com diferentes faixas granulométricas pode ser evidenciada nas Figuras 4.3 a 4.5.

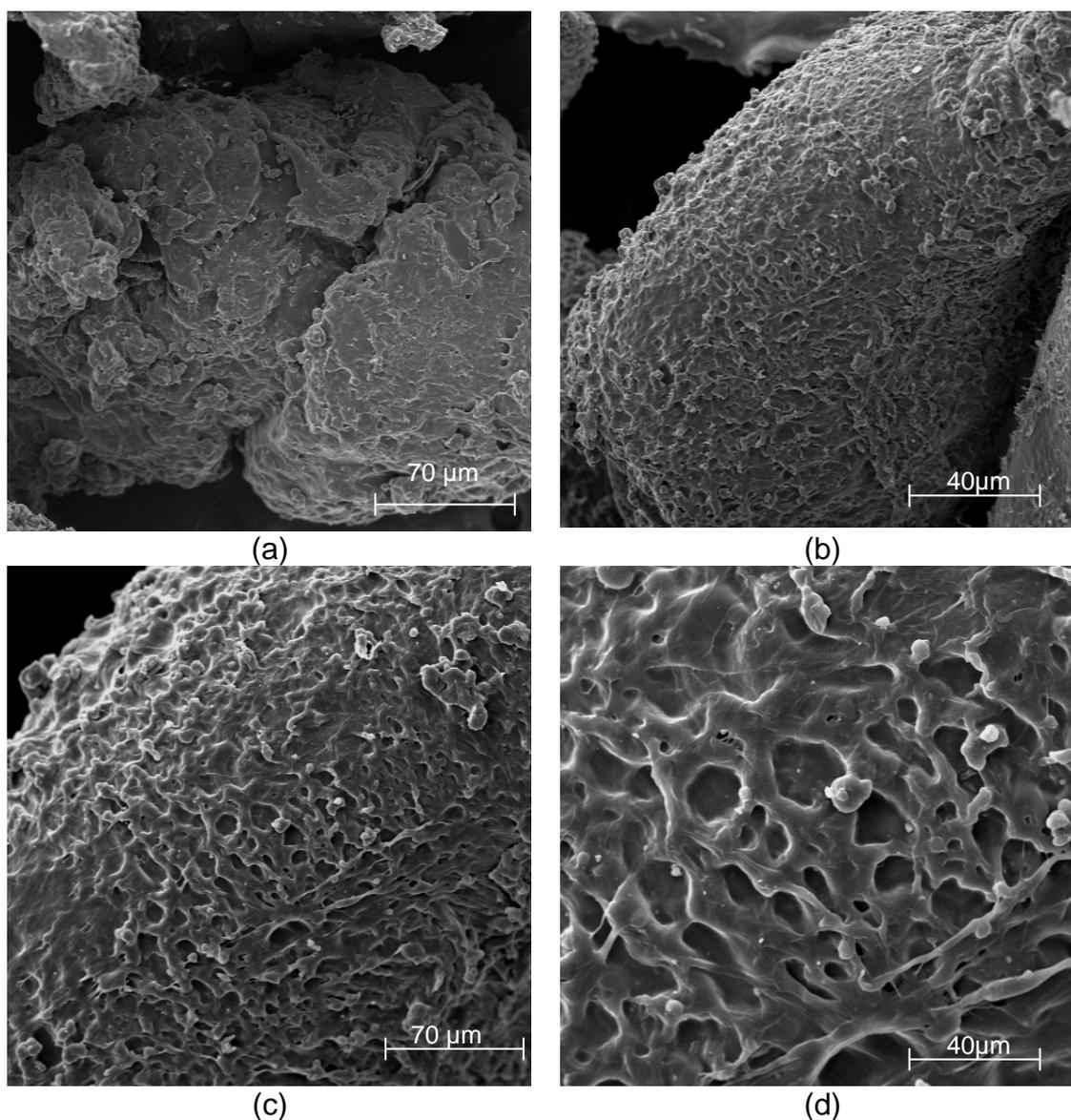


Figura 4.3: MEV dos flakes peneirado (4 mesh).

Analisando-se as Figuras 4.3 a 4.5 foi observado comportamento semelhante, uma superfície rugosa, apresentando vários tipos de poros, como poros abertos, fechados, em forma de gaiolas e transportes, que lhes conferem grande poder de adsorção (LOPES, 2006).

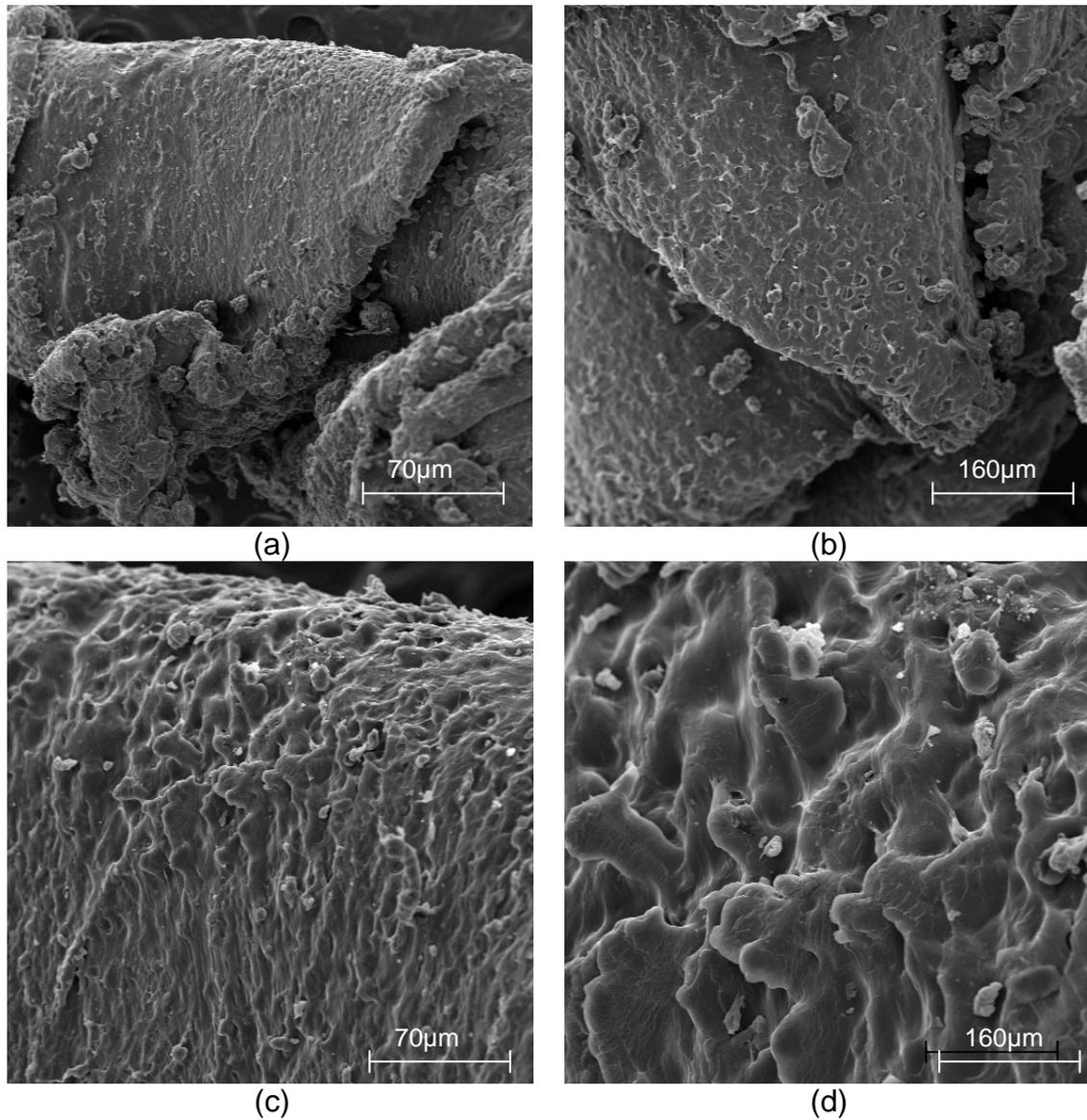


Figura 4.4: MEV dos flakes peneirado (9 mesh).

Além dos efeitos dos poros, as imagens revelaram que as partículas nem sempre estão dispostas de forma plana, nota-se que devido ao processo durante sua produção, são promovidas partículas irregulares.

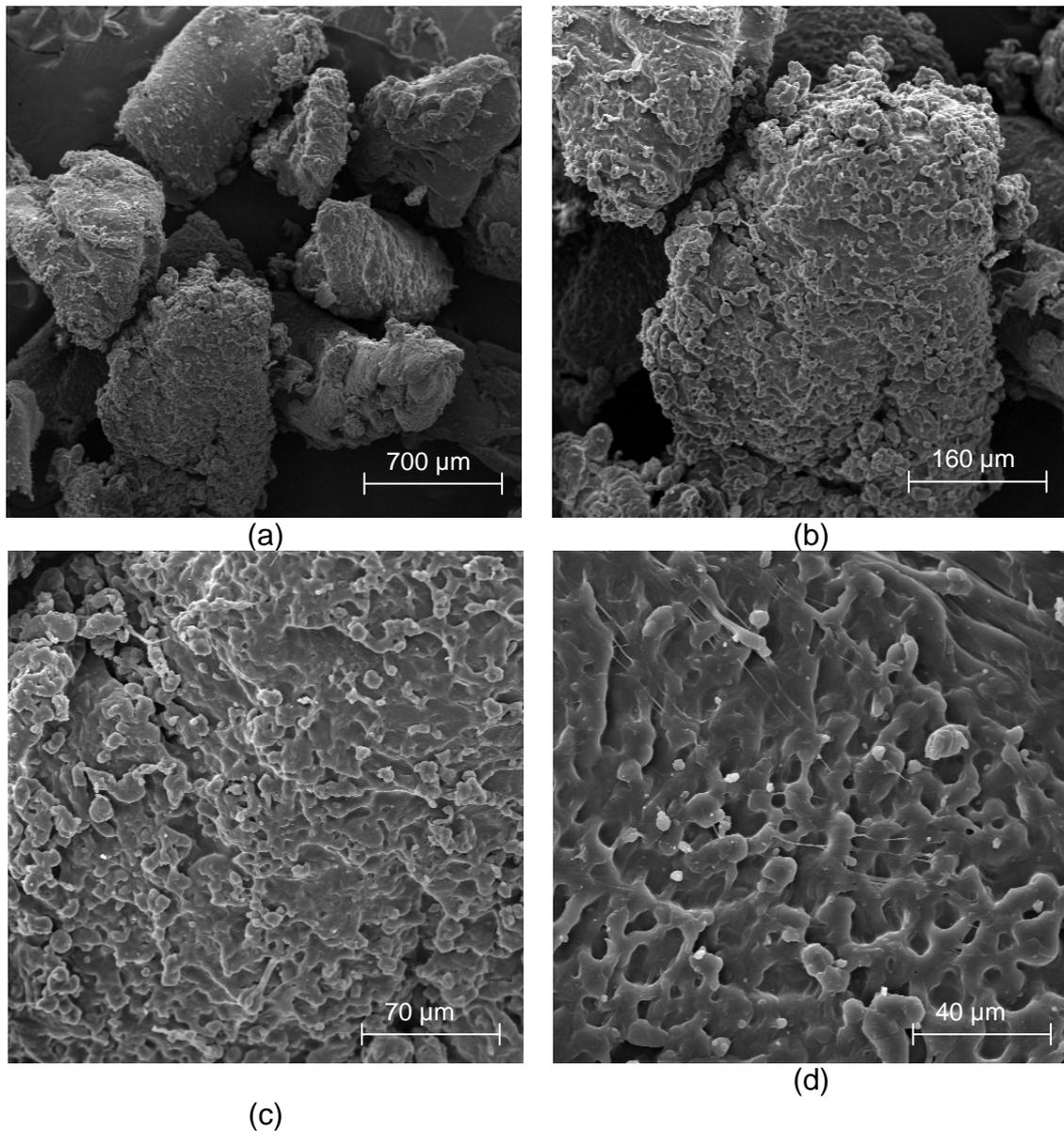


Figura 4.5: MEV dos flakes peneirado (20 mesh).

Avaliando as micrografias, pode-se observar que a Figura 4.3 apresenta forma e tamanho de partícula mais homogênea quando comparado às demais. No entanto, é evidente a presença de aglomerados (agregados) de partículas menores as quais estão agrupadas em sub-partículas (microporos). Essas partículas primárias (nascentes) apresentam formatos irregulares e superfície topográfica complexa, com muitas regiões reentrantes, as quais poderão influenciar no seu desempenho em reter óleos e graxas (QUEIROS et al., 2006).

Esta irregularidade influenciou na determinação do ângulo de contato dos flakes. Devido à granulometria dos flakes, foi possível determinar o ângulo de contato somente nas faixas granulométricas de 5 mm a 2 mm.

O ângulo de contato e energia de superfície dos flakes foram  $93^\circ$  e  $0,5 \text{ Dyn.cm}^{-1}$  (Figura 4.6). A molhabilidade de uma superfície está relacionada ao balanço das forças eletrostáticas entre moléculas do líquido e da superfície. Quando grupos polares como C-O, C=O, (C=O)-O, por exemplo, estão presentes na superfície e o líquido usado também é polar, como a água, prevalece a atração eletrostática. Neste caso, a atração entre o oxigênio da superfície e o hidrogênio da água é maior que a repulsão entre os átomos de oxigênio. (superfície/líquido). Portanto, quanto maior a proporção de oxigênio na superfície mais hidrofílica ela será (RANGEL, 2008).

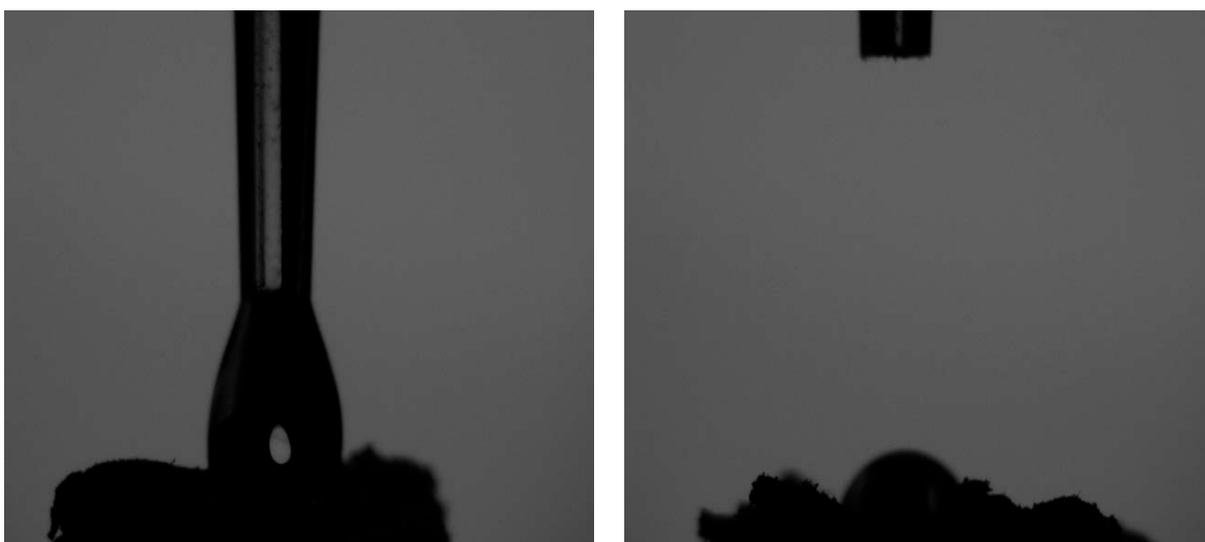


Figura 4.6: Ângulo de contato dos flakes.

#### 4.4 Determinação da densidade

Os valores de densidade real medidos por picnometria de gás hélio e dispostos na Tabela 4.2, mostraram que as densidades de todos os flakes foram próximas.

Tabela 4.2: Resultados obtidos por picnometria de gás Hélio.

Amostra	Densidade real (g/cm <sup>3</sup> )	Densidade Máxima (g/cm <sup>3</sup> )	Densidade Mínima (g/cm <sup>3</sup> )
AM1	0,950	0,959	0,942
AM2	0,959	0,961	0,957
AM3	0,966	0,969	0,962

AM1: flakes peneirado (4 mesh); AM2: flakes peneirado (9 mesh); AM3: flakes peneirado (20 mesh).

#### 4.5 Determinação da porosimetria por intrusão de mercúrio

O volume médio de mercúrio intrudado nos flakes foi de 0,2131 cm<sup>3</sup>/g para AM1; 0,3549 cm<sup>3</sup>/g para AM2 e 0,7501 cm<sup>3</sup>/g para AM3. As Figuras 4.7 a 4.9 evidenciam a plotagem da derivada das curvas cumulativa, dV/dP, versus o diâmetro dos poros dos flakes.

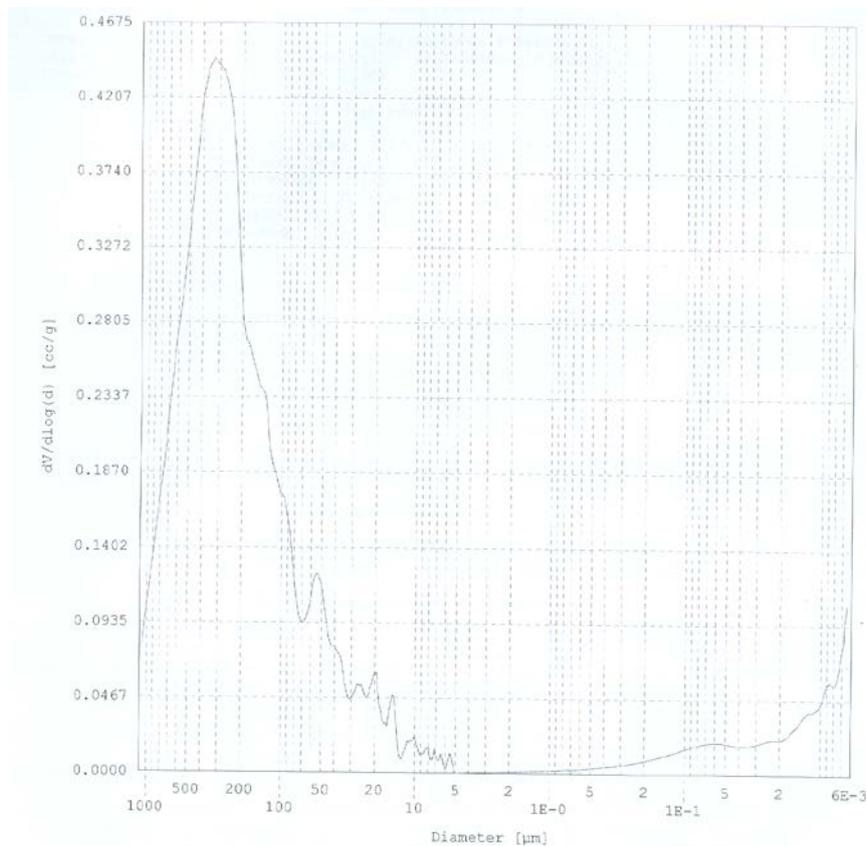


Figura 4.7: Derivada das curvas cumulativa(dV/dP) x diâmetro dos poros dos flakes (4 mesh).

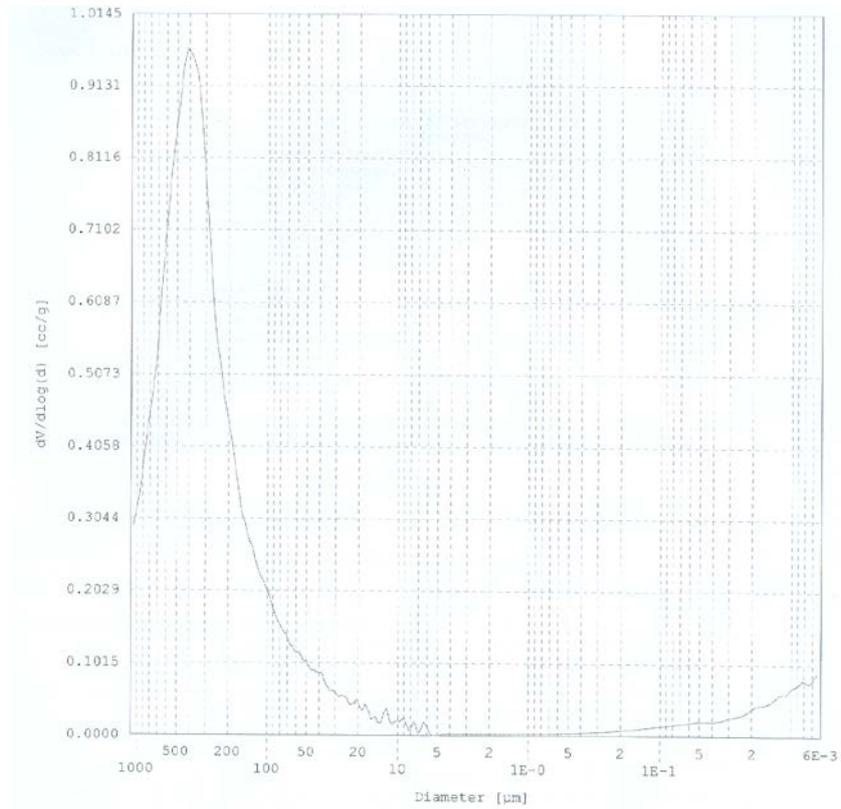


Figura 4.8: Derivada das curvas cumulativa(dV/dP) x diâmetro dos poros dos flakes (9 mesh).

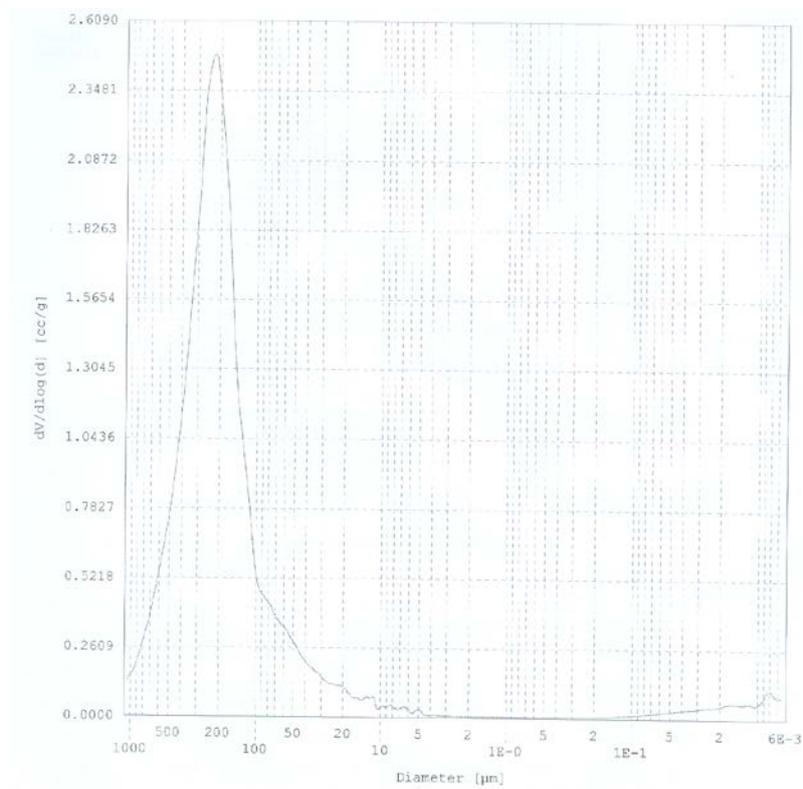


Figura 4.9: Derivada das curvas cumulativa (dV/dP) x diâmetro dos poros dos flakes (20 mesh).

A função  $dV/dP$  é utilizada para determinação do diâmetro em que ocorre a penetração do volume máximo de mercúrio. Além disso, de acordo com Rahman, Al-Amri e Al-Bulushi (2002) apud Porte et al., (2011) esta função é muito importante na caracterização de poros, já que esta é utilizada nas análises de distribuição de tamanho de poros  $Dv(d)$ ,  $Ds(d)$  e fração de número de poros.

Analisando o perfil apresentado pelos flakes ilustrados nas Figuras 4.7 a 4.9, verifica-se a presença de poros com diâmetros predominantes de 20-500  $\mu\text{m}$ , indicados pela apresentação de um pico largo nesta faixa de diâmetro dos poros.

A quantificação da distribuição do tamanho do poro pode ser conseguida através da distribuição de volume  $Dv(d)$  em função do diâmetro, que apresenta a mudança no volume de mercúrio intrudado por unidade de intervalo do diâmetro do poro (PORTE et al., 2011).

Por meio da distribuição de volume  $Dv(d)$  em função do diâmetro para os flakes (AM1), verificou-se a seguinte distribuição do tamanho de poro: picos na região de 439-0,006  $\mu\text{m}$ . Para os flakes (AM2), verificaram-se poros similares aos flakes (AM1), os quais na região de 450-0,007. Para os flakes (AM3) foram verificados diâmetros que variaram de 480-0,007  $\mu\text{m}$ . A partir destes resultados, conclui-se que todas amostras produzidas (AM1 a AM3) apresentaram predominantemente macroporos ( $> 0,5 \mu\text{m}$ ) e que os flakes (AM3) apresentaram maiores diâmetros. Resultado similar foi obtido na determinação da área específica dos materiais estudados.

A área específica dos poros está apresentada na Figura 4.10.

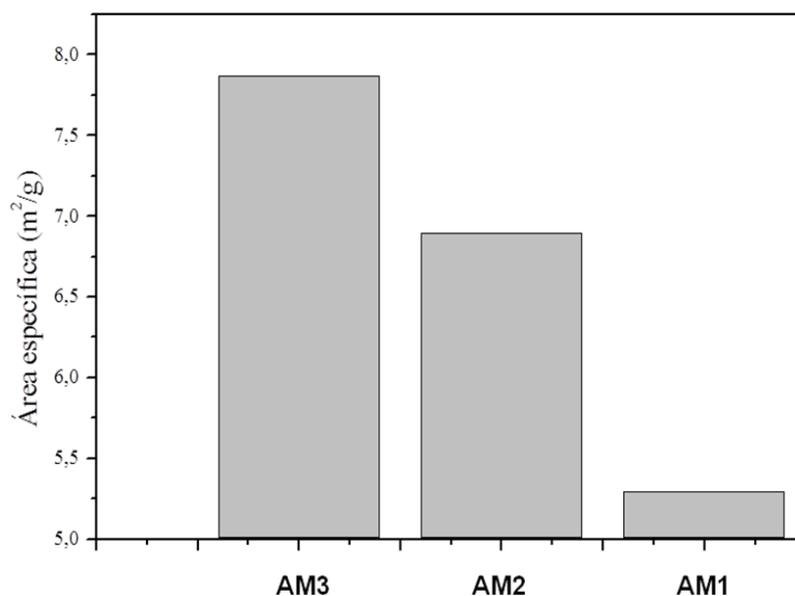


Figura 4.10: Área específica dos flakes (AM1: flakes peneirado (4 mesh); AM2: flakes peneirado (9 mesh); AM3: flakes peneirado (20 mesh)).

Desta forma, pode-se afirmar que os flakes AM3 apresentaram maior volume de mercúrio intrudado devido ao tamanho da partícula e a distribuição do tamanho das partículas. No entanto, a principal consideração é o grau de aglomeração das partículas, pois partículas pequenas aderem mais fortemente entre si do que partículas grandes, por isso apresentam uma maior tendência à aglomeração;

#### **4.6 Análise da sorção do óleo cru**

A Tabela 4.3 evidencia a capacidade de sorção de óleo-cru nos flakes com diferentes faixas granulométricas.

Tabela 4.3: Capacidade de sorção nos flakes.

Amostra	Mi (g)	Mf (g)	CS (g/g)	CS (%)
AM1	1,0008	3,7808	2,78	278
	1,0003	2,8912	1,89	189
	1,0009	2,8918	1,89	189
AM2	1,0002	2,8122	1,81	181
	1,0002	2,2702	1,27	127
	1,0001	2,4317	1,43	143
AM3	1,0000	2,6441	1,64	164
	1,0002	2,5702	1,57	157
	1,0005	2,0305	1,03	103

**AM1: flakes peneirado (4 mesh); AM2: flakes peneirado (9 mesh); AM3: flakes peneirado (20 mesh).**

Analisando-se os dados da Tabela 4.3, observou-se que os flakes sorveram 2,8 (g/g) de óleo cru. Além disso, a faixa granulométrica influenciou diretamente na capacidade de sorção dos flakes, quanto maior a granulometria maior foi sorção de óleo cru, pois os flakes com menor granulometria empacotaram e isso dificultou a sorção.

Os flakes com faixa granulométrica de 5 mm a 2 mm apresentaram uma diferença de 54% na capacidade de sorção do óleo cru quando comparado aos flakes com faixa granulométrica de 2 mm a 870  $\mu\text{m}$ . A Figura 4.11 elucida a capacidade de sorção dos flakes versus faixa granulométrica.

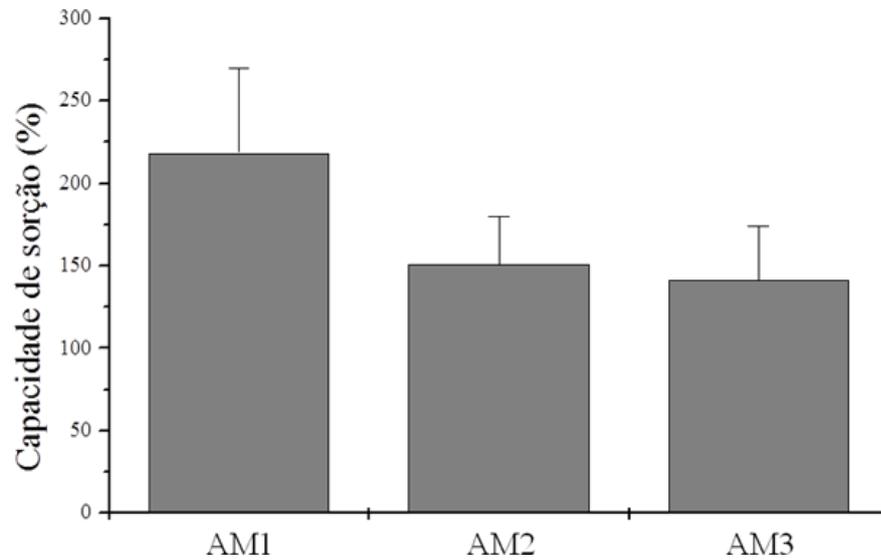


Figura 4.11: Capacidade de sorção do óleo-cru versus faixas granulométricas.

A partir dos resultados obtidos pode-se afirmar que a sorção é dependente da área superficial disponível por grama de material sorvente e por isso é importante controlar a granulometria durante a comparação de sorção entre os diferentes flakes.

A Figura 4.12 evidencia os flakes com faixa granulométrica 2 mm a 870  $\mu\text{m}$  após o ensaio, notando que nem todo material foi sorvido.



Figura 4.12: Falha de Sorção do Material.

Este fato também evidencia que ao reduzir os flakes houve o empacotamento do material impedindo que o óleo permeasse na sua estrutura, não conseguindo assim sorver até saturação do material. Segundo Porte et al. (2011), partículas pequenas aderem-se muito mais fortemente entre si do que partículas grandes, apresentando uma maior tendência à aglomeração.

## 5 CONCLUSÕES

Os flakes obtidos da coleta seletiva, formados por polietileno de sacolas plásticas de pós-consumo, após estudos mostraram bons resultados em diversos aspectos, tais como:

- O material mostrou-se como excelente sorvente na capacidade de sorção de óleos cru de origem petrolífera;
- Mostrou-se também sua propriedade hidrofóbica, o que lhe confere destaque entre os sorventes de boa qualidade;
- No estudo de sorção observou-se que a granulometria influencia diretamente na capacidade de sorção;

Este material apresenta um custo de produção extremamente baixo, se aproximando de R\$ 600,00 por tonelada, já incluso todas as despesas, inclusive impostos. Além disso, analisando por um ângulo social, esse material poderá promover maior rentabilidade na comercialização das sacolinhas, já que o processo de catação será simplificado, devido à forma genérica de coleta destas sacolas, sem muito critério técnico, e sem a preocupação de contaminação entre as espécies poliméricas, o que torna desnecessário a preocupação com a qualificação profissional, o que não acontece atualmente. Outro fator é a contribuição na retirada destas sacolinhas do meio ambiente, hoje considerada um passivo ambiental preocupante aos ambientalistas, gerando estudos científicos em toda parte do mundo.

## 6 REFERÊNCIAS

- ABDULLAH, M. A.; RAHMAH, A. U.; MAN, Z. Physicochemical and sorption characteristics of Malaysian *Ceiba pentandra* (L.) Gaertn. as a natural oil sorbent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, p.683–691, 2010.
- ADEBAJO, M. O.; FROST, R. L.; KLOPROGGE, J. T.; CARMODY, O.; KOKOT, S. Porous Materials for Oil Spill Cleanup; A Review of Synthesis and Absorbing Properties. **Journal of Porous Materials**, v.10, p.159-170, 2003.
- ANDRADE, S. M. C. Avaliação de polietileno reciclado carregado com fibra de palma para confecção de módulo. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Federal do Pará– RN, 2007.
- ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis). Boletim da Produção de Petróleo e Gás Natural, Janeiro, 2011.
- ANNUNCIADO, T. R.; SYDENSTRICKER, T. H. D.; AMICO, S. C Experimental investigation of various vegeta. **Marine Pollution Bulletin**, v. 50, p.1340-1346, 2005.
- ANNUNCIADO, T. R. Estudo da *Chorisia speciosa* e outras fibras vegetais como sorventes para o setor de petróleo. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.
- BIMESTRE, B. H. Alternativas para o reaproveitamento de rejeitos industriais de poli(avaliação de polietileno reciclado carregado com fibra de palma para confecção de módulo. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais), Universidade do Estado de São Paulo/Escola de Engenharia de Lorena, Lorena – SP, 2007.
- BITTENCOURT, B. A.; ELLWANGER; M. V.; NASCIMENTO, W. A.; BELCHIOR, L. F.; ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A. Moldagem por compressão a frio do polietileno de ultra alto peso molecular. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.19, p. 224-230, 2009.

- CANEVAROLO Jr., S. V. Técnicas de Caracterização de Polímeros, 1º Ed. São Paulo, Editora Artliber, p.165, 2007.
- CARDOSO, L. C. Petróleo: do poço ao posto. Rio de Janeiro: Qualitymark Ed., p.178, 2008.
- CIOFFI, M. O. H. Análise da estrutura e do comportamento mecânico em compósitos fibra/resina tratados a plasma. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica), Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá – SP, 2001.
- COELHO, T. L. Estudos de adsorção de Cobre (II) em microesferas de quitosana reticuladas com epícloridrina e impregnadas com heparina. Dissertação (Mestrado em Química), universidade Federal de Santa Catarina, 2006.
- CURBELO, F. D. S. Estudo da remoção de óleo em águas produzidas na indústria de petróleo, por adsorção em coluna utilizando a vermiculita expandida e hidrofobizada. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade federal do Rio Grande do Norte, Natal – RN, 2002.
- DELIYANNI, E. A.; PELEKA, E. N.; LAZARIDIS, N. K. Comparative study of phosphates removal from aqueous solutions by nanocrystalline akaganéite and hybrid surfactant-akaganéite. **Separation and Purification Technology**, v.52, p. 478-486, 2007.
- FARIN, D.; AVNIR, D. The effects of fractal geometry of surfaces on the adsorption conformation of polymers at monolayer coverage. Part I. The case of polystyrene. **Colloid and Surfaces**, v.37, p. 144-170, 1989.
- FERREIRA, T. R. Sorção de petróleo por fibras naturais. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.
- FOLETTTO, E. L.; DA ROS, S.; CARLESSO, F.; JAHN, S. L. Uso de biomassa como absorvente para a contenção de derramamento de óleo. **Acta Ambiental Catarinense**, v.6, p. 74-77. 2009.

G1. Disponível em: <http://g1.globo.com/rio-de-janeiro/noticia/2011/11/agua-contaminada-por-vazamento-de-oleo-desagua-nos-rios-diz-deputado.html>.

Acesso em: 20 dez 2011.

GOKMEN, M. T.; DU PREZ, F. E. Porous polymer particles. A comprehensive guide to synthesis, characterization, functionalization and applications. **Progress in Polymer Science**, v.37, p.365-405, 2012.

LIN, J.; SHANG, Y.; DING, B.; YANG, J.; YU, J.; AL-DEYAB, S. S. Nanoporous polystyrene fibers for oil spill cleanup. **Marine Pollution Bulletin**, v. 64, p 347-352, 2012.

LONTRA, B. G. F. Reciclagem mecânica de polietileno de alta densidade obtido a partir de sacolas plásticas. Monografia (Título de Engenheira de Materiais), Universidade federal do Rio de Janeiro, 2011.

LOPES, T. J. Desenvolvimento de estratégias para aperfeiçoar a utilização de argilas adsorventes em processos industriais. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

MACHADO, R. S. Síntese e Caracterização de Microesferas Porosas de Poli(Estireno-co-Divinilbenzeno-co-Metacrilato de Glicidila). Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal do Rio Grande do Sul– RS, 2008.

MAGALHÃES, D. Síntese, Caracterização e Aplicação de Sílica Mesoporosa Esférica como Adsorvente. Tese (Doutorado em Química), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

MESQUITA, F. A. Modificação das propriedades do polietileno de alta densidade por diferentes condições de extrusão. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais), Universidade de São Paulo, 2010.

- MOREIRA, C. S. Adsorção competitiva de Cádmio, Cobre, Níquel e Zinco em solos. Dissertação (Mestrado em Agronomia), Universidade de São Paulo, Piracicaba, SP, 2004.
- OEI (Organização dos Estados Ibero-Americanos). Disponível em: [http://www.oei.es/divulgacioncientifica/reportajes\\_047.htm](http://www.oei.es/divulgacioncientifica/reportajes_047.htm). Acesso em: 20 dez 2011.
- O GLOBO. Disponível em: <http://oglobo.globo.com/ciencia/mat/2010/04/30/vazamento-de-petroleo-no-golfo-do-mexico-pode-ser-pior-da-historia-dos-eua-que-proibem-novas-plataformas-no-pais-916467236.asp>. Acesso em: 28 jul 2010.
- QUEIROS, Y. G. C.; CLARISSE, M. D.; OLIVEIRA, R. S.; REIS, B. D.; LUCAS, E. F.; LOUVISSE, A. M. T. Materiais poliméricos para tratamento de água oleosa: utilização, saturação e regeneração. **Polímeros**, v.16, p. 224-229, 2006.
- PLASTIVIDA – INSTITUTO AMBIENTAL DOS PLÁSTICOS, Revista do plástico industrial, Ed Aranda, v.151, p.45-46, 2010.
- PORTE, L. H. M.; LEAO, M. H. M. R.; PORTE, A. Avaliação da porosidade de microcápsulas contendo proteína bioativa por porosimetria de mercúrio e adsorção de nitrogênio. **Química Nova**, v.34, p. 1582-1587, 2011.
- RANGEL, R. C. C. Aplicação da eletrocapilaridade na manipulação de microgota. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Materiais, Universidade Estadual Paulista, Sorocaba – SP, 2008.
- RENGASAMY, R. S.; DAS, D.; KARAN, C. P. Study of oil sorption behavior of filled and structured fiber assemblies made from polypropylene, kapok and milkweed fibers. **Journal of Hazardous Materials**, v.186, p. 526-532, 2011.
- SANTOS, A. S. F.; FREIRE, F. H. O.; COSTA, B. L. N.; MANRICH, S. Sacolas plásticas: Destinações sustentáveis e alternativas de substituição. **Polímeros**, v.3, p.228-235, 2012.

- SANTOS, A. S. F.; AGNELLI, J. A. M.; MANRICH, S. Tendências e desafios da reciclagem de embalagens plásticas. **Polímeros**, v.14, p.307-312, 2004.
- SANTOS, R. C. C. Avaliação da resistividade elétrica do concreto como parâmetro para a previsão da iniciação da corrosão induzida por cloretos em estruturas de concreto. Dissertação (Mestrado em Estruturas e Construção Civil). Universidade Federal de Brasília, Brasília - DF, 2006.
- SCHETTINO JUNIOR, M.. Ativação química do carvão de casca de arroz utilizando NaOH. Dissertação (Mestrado em Física). Universidade Federal de Espírito Santo, Vitória - ES, 2004.
- SZKLO, A. S.; ULLER, V. C. Fundamentos do refino de petróleo: tecnologia e economia. 2 ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2008. p.285.
- SWAMY, K.; SIDDARRAMAIAH, B.K. Sorption and Diffusion of Chlorinated Aliphatic Hydrocarb Penetrants into Diol Chain Extende Polyurethane Membranes. **Journal for Hardzardous Material B**, v. 99, p. 177-190, 2003.
- TANOBE, VALCINEIDE O. A. Desenvolvimento de sorventes à base de espumas de poliuretanos flexíveis para o setor do petróleo. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciências dos Materiais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, 2007.
- TORRES, S. Disponível em: <http://www.estadao.com.br/noticias/geral,petrobras-confirma-mancha-de-oleo-em-pampo-no-rj,998425,0.htm>. Acesso em: 19 mai 2013.
- WEI, Q. F.; MATHER, R. R.; FOTHERRINGHAN, A. F.; YANG, R. D. Evaluation of Nowoven Polypropylene Oil Sorbents in Marine Oill-spill Recovery. **Marine Pollution Bulletin**, v.46, p.783-870, 2003.