

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS**

**CARLA GONÇALVES ALBUQUERQUE**

**AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE RETENÇÃO DA ESPUMA DE  
POLIURETANO E DA FIBRA DA PAINA (*Chorisia Speciosa*) APLICADO NA  
LIMPEZA DE DERRAMAMENTO DE ÓLEO DIESEL**

**MACEIÓ**

**2017**

CARLA GONÇALVES ALBUQUERQUE

**AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE RETENÇÃO DA ESPUMA DE  
POLIURETANO E DA FIBRA DA PAINA (*Chorisia Speciosa*) APLICADO NA  
LIMPEZA DE DERRAMAMENTO DE ÓLEO DIESEL**

Dissertação submetida ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Alagoas para obtenção do título de Mestre em engenharia química e aprovada em 20 de Março de 2017.

Orientador: Prof. Dr. Lucas Meili

Maceió

2017

**Catálogo na fonte  
Universidade Federal de Alagoas  
Biblioteca Central**

Bibliotecário Responsável: Helena Cristina Pimentel do Vale

G616p Albuquerque, Carla Gonçalves.  
Avaliação da capacidade de retenção da espuma de poliuretano e da fibra da paina (*Chorisia speciosa*) aplicado na limpeza de derramamento de óleo / Carla Gonçalves Albuquerque. – 2017.  
67 f. : il.

Orientador: Lucas Meili.

Coorientador: João Inácio Soletti.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Maceió, 2017.

Bibliografia: f. 63-67.

1. Poliuretanos. 2. Paina. 3. Derramamento de óleo. 5. Materiais sorventes.  
I. Título.

CDU: 66-911.48-.035.2

Carla Gonçalves Albuquerque

**AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE SORÇÃO DA ESPUMA DE  
POLIURETANO E DA PAINA (CHORISIA SPECIOSA) APLICADO  
NA LIMPEZA DE DERRAMAMENTO DE ÓLEO**

Dissertação apresentada à Universidade  
Federal de Alagoas, como requisito para a  
obtenção do Título de Mestre em Engenharia  
Química.

Aprovada em: Maceió, 20 de Março de 2017.

**BANCA EXAMINADORA**

 Prof. Dr. Lucas Meili (PPGEQ/UFAL – Orientador)
 Prof. Dr. João Inácio Soletti (PPGEQ/UFAL – Coorientador)
 Prof. Dr. José Luis Gomes Marinho (PPGEQ/UFAL)
 Prof. Dr. Reimar de Oliveira Lourenço (Avaliador Externo/DEQUI/UFSJ)

Dedico esse trabalho a minha família, em especial meus Pais.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por minha existência e toda força, aos meus pais por serem responsáveis pela formação do meu caráter, aos familiares, namorado e amigos que sempre me incentivaram no meu crescimento profissional e pessoal.

Ao ex-aluno da UFAL e ex-pesquisador do LASSOP, Jaly Márcio por ter participado ao meu lado da construção desse trabalho, até Abril de 2016. Agradeço por sua competência, agilidade, disciplina e toda dedicação fornecida. Sou muito grata pela construção do equipamento utilizado na etapa do *dripping time*, pela confecção das espumas de poliuretano, pelas análises de bancada, pelo fornecimento do óleo diesel e por toda sua motivação e força despendida.

Ao meu Orientador Prof. Dr. Lucas Meili que me direcionou na construção desse trabalho de forma excepcional e ao meu co-orientador Prof. Dr. João Inácio Soletti que sempre apresenta novas ideias e motivação.

A UFAL que proporcionou uma estrutura física adequada para realização das atividades.

Ao LASSOP que forneceu equipamentos, materiais, apoio técnico e conhecimento multidisciplinar através de reuniões e encontros. Além proporcionar a interação com colegas altamente proativos e focados.

Ao apoio financeiro do CNPQ. Ao Departamento de Engenharia Química. Ao Departamento de Física. Ao Departamento de Farmácia. Ao Departamento de Química.

A doutora em engenharia química Livia Maria que me ajudou nas análises de FTIR, na elaboração dos gráficos, no apoio técnico e científico ao longo da construção do trabalho e por sua grande amizade.

Aos mestrados em engenharia química Kleber Santos, Ruth Dacal, Alson Rodrigues e ao técnico do LASSOP Felipe Duarte e Amanda Tintino por se prontificarem em me ajudar no manuseio dos equipamentos do laboratório e por toda amizade sincera.

Ao mestrando em engenharia Química Bruno Barros que me ajudou na análise de TGA. A Ana Rúbia que me ajudou com a análise de microscopia (MEV) no departamento de física.

“Mesmo desacreditado e ignorado por todos, não posso desistir, pois para mim, vencer é nunca desistir.”

Albert Einstein

## RESUMO

ALBUQUERQUE, C. G. **Avaliação da capacidade de retenção da espuma de poliuretano e da fibra da paina (*Chorisia speciosa*) aplicado na limpeza de derramamento de óleo.** 2017. 67f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Maceió, 2017.

Devido suas fortes propriedades hidrofóbicas e oleofílicas, as espumas de poliuretano e a fibra de paina apresentam uma boa alternativa para limpeza de derramamentos de óleo em ambiente aquático. Esse trabalho tem como foco o estudo das espumas de poliuretano como material sorvente. Para isso realizou-se um estudo morfológico (MEV), análise térmica (TGA/DTG), densidade aparente, análise dos grupos funcionais (FTIR), ensaios gravimétricos (para obtenção da capacidade de sorção em meio estático a seco a temperatura ambiente e em diferentes temperaturas) e determinação do grau de hidrofobicidade. Para incrementar os estudos de sorção, inseriu-se a paina, uma fibra natural, como material comparativo, na qual se repetiu os testes de bancada realizados com a espuma de poliuretano. De acordo com os testes gravimétricos a fibra natural apresenta maior capacidade de sorção em comparação com a espuma de poliuretano, no entanto, a fibra sintética apresenta-se mais estável. Observou-se também que em ambos tempos estudados, na sorção estática a diferentes temperaturas, a espuma de poliuretano apresenta um aumento a medida que o tempo e a temperatura aumenta.

**Palavras-chave:** Materiais sorventes, Poliuretano, Paina, Derramamento de óleo;

## ABSTRACT

ALBUQUERQUE, C. G. **Evaluation of the retention capacity of the polyurethane foam and the fiber of Paina (*Chorisia speciosa*) applied in the cleaning of oil spills.** 2017. 67f. Dissertation (Master degree in Chemical Engineering) - Federal University of Alagoas. Technology Center. Graduate Program in Chemical Engineering. Maceió, 2017

Due to their strong hydrophobic and oleophilic properties, polyurethane foams and pail fiber offer a good alternative for cleaning up oil spills in the aquatic environment. This work focuses on the study of polyurethane foams as sorbent material. For this, a morphological study (SEM), thermal analysis (TGA / DTG), bulk density, functional groups analysis (FTIR), gravimetric tests (to obtain the sorption capacity in dry static medium at room temperature and in Different temperatures) and determination of the degree of hydrophobicity. To increase the sorption studies, paina, a natural fiber, was inserted as a comparative material, in which the bench tests performed with the polyurethane foam were repeated. According to the gravimetric tests the natural fiber presents higher sorption capacity compared to the polyurethane foam, however, the synthetic fiber is more stable. It was also observed that in both studied times, in the static sorption at different temperatures, the polyurethane foam increases as time and temperature increase.

**Keywords:** Sorbents, Polyurethane, Paina, Oil spill;

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Derramamento de óleo em ambiente aquático.....	14
Figura 2. Resumo da Metodologia.....	16
Quadro 1. Processos dominantes numa situação de derramamento de óleo.....	17
Quadro 2. Principais vazamentos já ocorridos no mundo e as técnicas de limpeza utilizadas.....	20
Figura 3. Esquema do processo de adsorção.....	22
Figura 4. Resumo da classificação das fibras têxteis.....	24
Figura 5. Equipamento para etapa de <i>dripping time</i> .....	26
Figura 6. Mini-barreiras de contenção: Paina (a), pêlo de Poodle branco (b), pêlo misturado.....	27
Figura 7. Reação de acetilação de uma fibra vegetal.....	27
Figura 8. Processo de limpeza de óleo-derramamento usando compostos magnéticos.....	29
Figura 9. Produção de <i>flakes</i> a partir de sacola plástica.....	29
Quadro 3. Diretrizes básicas para escolha de um bom sorvente.....	20
Quadro 4. Parâmetros para estudo da capacidade de sorção.....	31
Figura 10. Espuma de poliuretano altamente hidrofóbica.....	35
Figura 11. Esquema básico de formação da ligação uretânica.....	36
Figura 12. Remoção de óleo diesel da água por parte da esponja PDMS-TiO <sub>2</sub> -PU.....	37
Figura 13. Árvore Paina.....	38
Quadro 5. Nomes da fibra de kapok e o País específico.....	33
Figura 14. Frutos da árvores sumaúma.....	40
Quadro 6. Propriedades físicas e técnicas relacionadas em análise térmica.....	42
Figura 15. Equipamento usado no corte das espumas de poliuretano (Serra Copo).....	44
Figura 16. Preparação da amostra de PU para microscopia (deposição de ouro).....	46
Figura 17. Etapas do teste de capacidade de sorção.....	47
Equação 1. Capacidade de sorção.....	48
Equação 2. Grau de Hidrofobicidade.....	47
Figura 18. Fotomicrografia de MEV da espuma de PU: (a) PU (18x) (b) PU (30x).....	51

Figura 19. Fragmentos de espumas de poliuretano .....	51
Figura 20. Análise dos grupos funcionais (FTIR).....	52
Figura 21. Curva de uma análise TGA de PU.....	53
Figura 22. Capacidade de sorção estática a seco ( $T_{\text{ambiente}}$ ).....	56
Figura 23. Temperatura da superfície do mar (Costa brasileira).....	57
Figura 24. Sorção estática a seco em diferentes temperaturas do meio.....	58
Figura 25. Determinação do grau de hidrofobicidade (partição hexano/água).....	60

### **LISTA DE TABELAS**

Tabela 1. Viscosidade do óleo diesel em diferentes temperaturas.....	49
Tabela 2. Densidade aparente das amostras de poliuretano.....	50
Tabela 3. Principais bandas detectadas no FTIR da espuma de PU.....	53
Tabela 4. Teste de sorção estática a seco ( $T_{\text{amb}}$ ).....	55
Tabela 5. Capacidade de sorção estática a seco em diferentes temperaturas.....	58

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	14
1.1 Tema .....	14
1.2 Problema.....	14
1.3 Objetivos.....	15
1.4 Metodologia.....	15
1.5 Estrutura da dissertação.....	16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1 Petróleo e derivados.....	18
2.1.1 Comportamento do óleo em ambientes aquáticos .....	18
2.1.2 Estratégias de controle usadas na remediação .....	19
2.2 Processo de adsorção e absorção.....	22
2.3 Estudo dos materiais sorventes.....	23
2.3.1 Aplicação de materiais sorventes no tratamento de água oleosa.....	25
2.3.2 Avaliação da capacidade de retenção e sorção.....	31
2.3.2.1 Grau de Hidrofobicidade .....	33
2.4 Espuma de Poliuretano.....	36
2.5 Fibra de kapok/paina (Chorisia Speciosa).....	38
2.6 Técnicas de caracterização.....	41
2.6.1 Densidade aparente.....	41
2.6.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	41
2.6.3 Análise Termogravimétrica (TGA).....	42
2.6.4 Análise dos grupos funcionais – FTIR.....	43
3.MATERIAIS.....	43
3.1.Fibras.....	43
3.1.1. Espuma de Poliuretano.....	43
3.1.2. Paina.....	43
3.2. Óleo Diesel .....	44

4. METODOLOGIA.....	44
4.1. Confeção das fibras.....	44
4.2. Caracterização do óleo diesel.....	45
4.3. Caracterização da espuma de poliuretano.....	45
4.3.1. Densidade aparente.....	45
4.3.2. Análise morfológica (MEV).....	45
4.3.3. Análise dos grupos funcionais (FTIR).....	46
4.3.4. Análise termogravimétrica (TGA).....	46
4.3.5. Capacidade de sorção em sistema estático a seco a temperatura ambiente.....	46
4.3.6. Capacidade de sorção em sistema estático a seco e temperaturas variáveis.....	46
4.3.7 Grau de Hidrofobicidade.....	48
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	48
5.1 Caracterizações do óleo diesel.....	48
5.2 Caracterização da fibra de poliuretano.....	49
5.2.1 Densidade aparente .....	49
5.2.2 Análise da Morfologia das Espumas por Microscopia Eletrônica de varredura.....	50
5.2.3 Análise dos grupos funcionais (FTIR).....	52
5.2.4 Análise termogravimétrica (TGA).....	54
5.3 Sorção estática a seco da espuma de PU e paina no diesel ( $T_{\text{ambiente}}$ ).....	55
5.4 Capacidade de sorção em diesel marítimo em diferentes temperaturas.....	57
5.5 Grau de Hidrofobicidade .....	59
6. CONCLUSÃO.....	61
7. SUGESTÕES.....	62
REFERÊNCIAS.....	63

# 1. INTRODUÇÃO

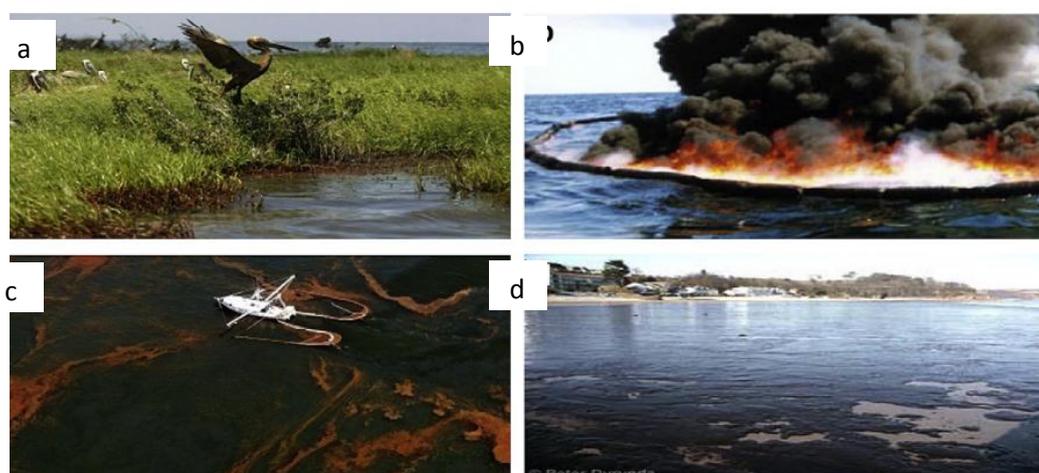
## 1.1 Tema

Avaliação da capacidade de sorção da espuma de poliuretano no óleo diesel - comportamento da sorção estática a seco a temperatura ambiente e variável, aplicado na limpeza de derramamento de óleo. Comparação da aplicação de fibra sintética com uma fibra natural (Paina ou *Chorisia Speciosa*) na eficiência de remoção de óleo em ambiente aquático.

## 1.2 Problema

A crescente demanda por produtos oriundos do petróleo tem gerado uma grande preocupação ambiental, uma vez que aumenta-se o risco de derrame no ambiente marinho. Essa preocupação não se limita apenas nos riscos associados a etapa de refino e extração, mas principalmente na etapa de transporte, onde falhas de equipamentos e operacionais são prováveis de acontecer. De acordo com Al Majed *et al.*, (2012), a cada ano, uma média de cerca de 5 milhões de toneladas de petróleo são transportadas através dos mares ao redor do mundo colocando a vida marinha e ecossistemas em risco. Um conjunto de processos físicos, químicos e biológicos ocorrem quando óleo é despejado em ambiente aquático, podendo durar anos, como é o caso do derramamento de petróleo no Golfo do México em 2010. Assim, o impacto do derramamento de petróleo no ecossistema é grave e não pode ser subestimada (ver Figura 1) .

Figura 1. Derramamento de óleo em ambiente aquático.



Fonte. AL MAJED et al., 2012.

Observa-se na Figura 1, as seguintes ilustrações: (a) Um pelicano manchado de óleo onde existem centenas de ninhos de pelicanos. (b) Barreira à prova de fogo utilizada para conter incineração *in situ*. (c) Um barco de camarão. (d) Uma praia suja com óleo.

A procura por tratamentos eficientes, de baixo custo, que demandem pouca energia e provenientes de fontes renováveis (BAYAT *et al.*, 2005; PAULAUSKIENE e JUCIKE *et al.*, 2015; LIKON *et al.*, 2013; ASADPOUR *et al.*, 2016) ou de reciclagem (ARAÚJO, 2016; BOTELHO 2013; SALEEM *et al.*, 2015) fazem dos adsorventes uma alternativa promissora na redução dos contaminantes oleosos e na eliminação de um passivo ambiental (para o caso da reciclagem de polímeros) presente na atualidade. O presente trabalho irá destacar as fibras de paina ou kapok (BARA, 2011; COELHO 2015; KHAN *et al.*, 2004) e as espumas de poliuretano (TANOBE 2007; PINTO *et al.*, 2016).

### 1.3 Objetivos

O objetivo geral desta pesquisa é avaliar a capacidade de sorção/retenção do óleo diesel utilizando como material sorvente a espuma de poliuretano proveniente de reciclagem. A fibra natural (paina ou *Chorisa Speciosa*) foi utilizada como sorvente comparativo no estudo de sorção em meio estático a seco e temperatura diversas.

Os objetivos específicos são:

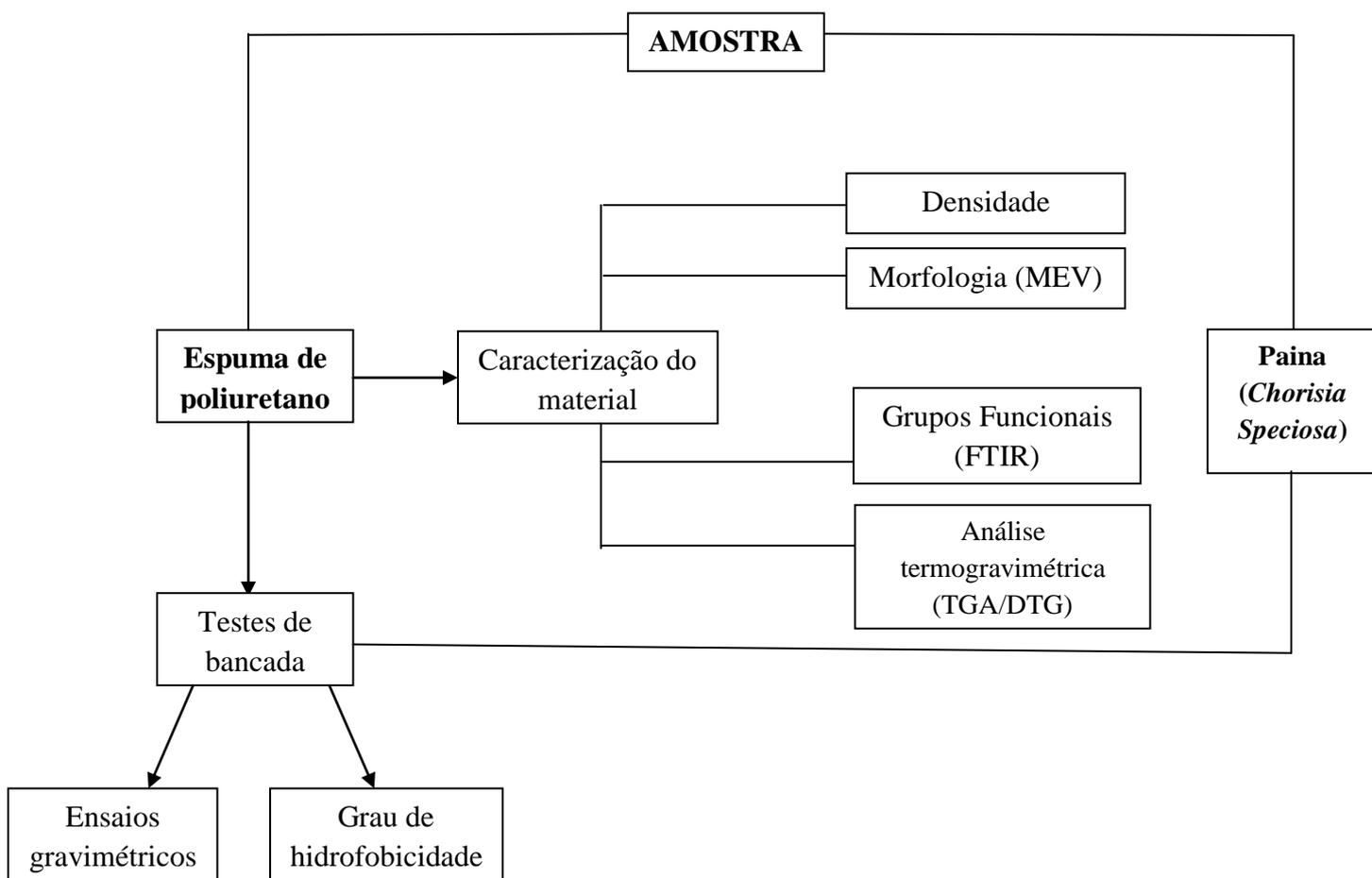
- a. Preparar as amostras de poliuretano e paina para realização dos testes de sorção;
- b. Caracterização da espuma de poliuretano;
- c. Caracterização do óleo diesel e determinar a viscosidade em diferentes temperaturas;
- d. Testar e comparar os parâmetros da capacidade de sorção e retenção dos sorventes em meio estático seco a temperatura ambiente e temperaturas variáveis;

### 1.4 Metodologia

Primeiramente, realizou-se a preparação e caracterização das amostras poliuretano. O estudo da densidade, morfologia, grupos funcionais e análise termogravimétrica foram fundamentais. Após análise física, química e morfológica da espuma de poliuretano, realizaram-se testes de bancada com este material para avaliar os parâmetros de sorção (hidrofobicidade, oleofilia, capacidade de retenção).

Para o estudo da capacidade de sorção foi desenvolvido um equipamento capaz de auxiliar na etapa de gotejamento e na confiabilidade dos resultados. A ideia principal para o desenvolvimento do equipamento partiu dos estudos de Paulauskienė e Jucikė (2015) e Bazargan *et al.*, (2015). Os testes de bancada foram repetidos com a paina (*Chorisia Speciosa*) com a finalidade de comparar os dois materiais. Por fim, realizou-se a caracterização do óleo estudado (óleo diesel), a fim de verificar como um óleo de baixa viscosidade influencia no processo de sorção. Ver resumo na Figura 2.

Figura 2. Resumo da metodologia



### 1.5 Estrutura da Dissertação

Esta dissertação está estruturada em seis seções. A seção 1 descreve o tema, o problema gerador, os objetivos do trabalho e a metodologia da pesquisa. Em seguida, na seção 2 têm-se informações sobre o petróleo e derivados, o comportamento do óleo no ambiente aquático e as medidas de remediação usadas. Destaca-se nessa seção 2 os Quadros 2 e 3 que apresentam o comportamento do óleo em ambiente marinho e um resumo de grandes tragédias ambientais

já registradas, respectivamente. Estudaram-se também as propriedades e os tipos de materiais sorventes, enfatizando a fibra sintética (espuma de poliuretano) e a fibra natural (paina), aplicados a sorção de petróleo e óleo diesel. Com isso são apresentados os atuais desafios existentes e dentre esses, os que serão objetivo desta dissertação. Na seção 3 são descritos os materiais utilizados nesta pesquisa. A seção 4 descreve o equipamento usado na etapa de gotejamento (drenagem) e os testes realizados para a avaliação da aplicabilidade dos materiais como agentes auxiliares na descontaminação de água oleosa. Na seção 5 são apresentados os resultados e discussões. Por fim, a seção 6, são apresentadas as conclusões obtidas com o desenvolvimento deste trabalho e as sugestões para trabalhos futuros.

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 Petróleo e derivados**

Os combustíveis derivados do petróleo suprem aproximadamente metade da demanda energética mundial e o Oriente Médio detém as maiores reservas do planeta sendo o principal produtor e exportador de petróleo no mundo. O petróleo é uma mistura de compostos sólidos, líquidos e gasosos que ocorre em rochas sedimentares em depósitos ao redor de todo o mundo. No estado líquido, o óleo-cru é uma substância viscosa, inflamável, menos densa que a água, com cheiro característico, e uma coloração que pode variar do preto ao castanho-claro. Do ponto de vista químico, o petróleo é uma mistura complexa de moléculas composta basicamente de átomos de hidrogênio e carbono, denominadas hidrocarbonetos. Além dos hidrocarbonetos, são encontradas também pequenas quantidades de compostos contendo nitrogênio, oxigênio e enxofre, bem como alguns metais. (COELHO 2015; RODRIGUES 2014; BOTELHO 2013; TANOBE 2007)

São compostos apolares de natureza hidrofóbica que constituem não apenas o petróleo, mas também plantas e animais. A ampla gama de combinação entre moléculas contendo carbono e hidrogênio torna o petróleo um composto onde se combinam moléculas de distintos tamanhos, conformações estruturais e conseqüentemente diferentes pesos moleculares. (RODRIGUES 2014)

Diversos trabalhos relatam à capacidade de sorção de óleo cru, porém poucos descrevem a sorção de óleos menos viscosos como o diesel. Acidentes com óleo diesel no ambiente têm ocorrido corriqueiramente. O óleo diesel não é apenas fisicamente prejudicial para o ambiente, mas também quimicamente prejudicial, porque contém muitos compostos tóxicos em concentrações relativamente grandes. (FLORENTINO e MULINARI, 2014)

#### **2.1.1 Comportamento do óleo em ambientes aquáticos**

Quando ocorre um vazamento de petróleo na superfície do mar, uma gama de processos pode ocorrer simultaneamente (Quadro 1). Para Thomas (2001) tanto o petróleo como seus derivados líquidos combustíveis apresentam pouca solubilidade na água e seu rápido espalhamento pelos ventos ou marés faz com que suas frações leves sejam rapidamente evaporadas. O Quadro 1 descreve os processos mais dominantes em um derramamento de óleo.

Quadro 1. Processos dominantes numa situação de derramamento de óleo

<b>Processo</b>	<b>Expansão</b>	<b>Emulsificação</b>	<b>Evaporação</b>
<b>Descrição</b>	É o espalhamento pela superfície líquida formando uma mancha que se desloca no sentido das correntes e do vento, para depois se dividir em diversas manchas alongadas.	As moléculas de hidrocarbonetos incorporam moléculas de água, formando emulsão água-óleo, ou o chamado “mousse de chocolate”.	As frações mais leves do hidrocarboneto se evaporam logo após o derrame, sendo esta evaporação acelerada pela expansão.
<b>Duração</b>	Até uma semana	Até um ano	Horas
<b>Descrição</b>	Os compostos formados nesta reação tornam-se mais tóxicos e solúveis na água e passam da superfície para a coluna d’água, processo que se inicia na primeira hora	Os componentes mais pesados do óleo que não se dissolvem na água aderem às pequenas partículas inorgânicas e aos materiais sólidos flutuantes (detritos, galhos e resíduos) e tendem a ir ao fundo.	É a degradação natural das moléculas de hidrocarbonetos por bactérias e fungos, que ocorre na superfície, na coluna d’água, no sedimento e nos demais ambientes como praias, costões e manguezais. Inicia-se na primeira semana, torna-se mais intenso nos primeiros trinta dias.
<b>Duração</b>	Até um mês	Anos	Pode persistir até um ano

Fonte. LOPES *et al.*, (2007)

### 2.1.2 Estratégias de controle usadas na remediação

A cada ano, uma média de 5 milhões de toneladas de petróleo são transportadas por via marítima ao redor do mundo e o impacto do derramamento de petróleo no ecossistema é grave e não pode ser subestimado. O Quadro 2 resume as principais técnicas de limpeza.

Quadro 2. Principais vazamentos já ocorridos no mundo e as técnicas de limpeza utilizadas

<b>Incidente</b>	<b>Quantidade derramada</b>	<b>Comprimento da área afetada</b>	<b>Implicação de custos</b>	<b>Efeito ambiental</b>	<b>Técnica(s) de limpeza</b>
Encalhe do petroleiro Amoco Cadiz (França 1978)	Durante duas semanas, 230.000 toneladas de petróleo foram despejados no mar;	300 km de litoral e 76 praias poluídas	282 milhões de dólares;	Morte de mais de 3450 aves marinhas e outros seres marinhos como ostras e algas marinhas.	- Degradação microbiana; - Remoção mecânica e manual do óleo contido na costa; - Lavagem sob alta pressão com água quente; - Praias pulverizadas com fertilizantes artificiais e culturas bacterianas;
Encalhe do navio petroleiro Exxon Valdez em Prince (Alaska 1989)	10,9 milhões de galões de petróleo	1900 km de litoral	7 bilhões de dólares para multas, penalidades e as reivindicações; 2.1 bilhões foi usado para limpeza	As vítimas incluem 250.000 pássaros, 2800 lontras, 250 águias e 22 orcas.	- Booms; - Dispersantes químicos; - Queima <i>in situ</i> ; - Sorventes foram usados, mas geraram desperdício; - Biorremediação foram muito eficazes na limpeza de mais de 70 milhas da orla costeira;
Encalhe do petroleiro Sea Empress (1996)	Mais de 70.000 toneladas De óleo	100 km de litoral	60 milhões de dólares, dos quais 37 milhões de dólares foi utilizado para limpeza	2200 aves mortas. Algas marinhas e mariscos foram afetados;	- 50% do óleo foi disperso naturalmente; - Uma parte do óleo foi removido mecanicamente no mar e em outra parte usou-se dispersantes químicos;
Explosão da plataforma petrolífera Horizon (Golfo do México 2010)	Cerca de 4,9 milhões de barris de petróleo foram derramadas em três meses	Mais de 790 km de Litoral	5,4 bilhões de dólares em possíveis multas e 20 bilhões de dólares limpeza	Morte de 997 aves mortas; 400 tartarugas marinhas; 47 mamíferos, incluindo Golfinhos.	- Booms e Skimmers. - Dispersantes químicos; - Queima <i>in situ</i> controlada;

Fonte. AL MAJED *et al* (2012)

De acordo com Bazargan *et al.*, (2015) vários fatores podem influenciar na escolha da estratégia de controle adequada para combater derrames de petróleo. Entre esses fatores tem-se:

- o tipo de produto petrolífero do derrame;
- a geografia do local do derramamento;
- as condições meteorológicas do local entre outros fatores.

Diante disso, métodos específicos são aplicados para cada caso. Bayat *et al.*, (2005) e Nikkahah *et al.*, (2015) categorizam os métodos para limpeza de derramamento em três principais grupos. O primeiro inclui os métodos físicos que inclui adsorventes, *booms*, *skimmers*. O segundo inclui os métodos químicos como o uso de dispersantes químicos e queima *in situ* e por último os métodos biológicos que incluem a biorremediação. Geralmente uma combinação de todos esses métodos deve ser usada para atingir uma limpeza eficaz. O método mais comum de contenção é a utilização de barreiras de contenção, ou os chamados *booms*, que contém materiais poliméricos como o polipropileno e poliuretano. (AL MAJED *et al.*, 2012; BAZARGAN *et al.*, 2015)

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. (AL-MAJED *et al.*, 2012, COELHO, 2015). Barreiras são usadas para limitar o óleo a partir do espalhamento e *skimmers* são usados para coletá-lo (BAZARGAN *et al.*, 2015). Apesar da maioria dos métodos comerciais apresentarem uma solução “imediata” para a limpeza de um derramamento de óleo, efeitos onerosos podem ocorrer no meio ambiente. Um exemplo é o uso de dispersantes durante o tratamento de derramamento de óleo. (AL-MAJED *et al.*, 2012)

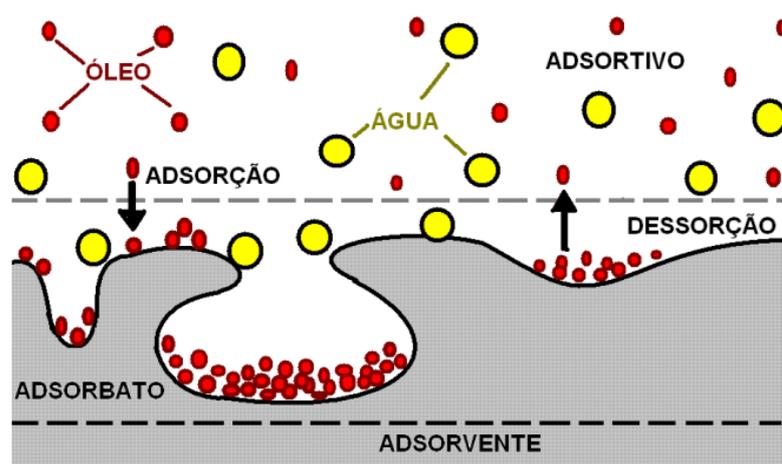
Geralmente, uma combinação de todos estes métodos deve ser usada para atingir uma limpeza eficaz. Os processos químicos, também englobam os denominados processos oxidativos avançados (POAs) que se baseiam na formação de grupos hidroxila altamente oxidantes tendo como produto final dióxido de carbono, água e íons inorgânicos. (BARA, 2011)

## 2.2 Processo de adsorção e absorção

Os mecanismos envolvidos no fenômeno da sorção em materiais sorventes são a adsorção e absorção. A sorção é um termo geral, utilizado para designar esses dois processos.

A absorção pode ser entendida como um fenômeno no qual uma substância flui para o interior da outra, ocupando seus poros. A adsorção, por sua vez, é um processo no qual as moléculas ou átomos de uma fase ficam retidas na superfície sólida por ação das forças de campo. É um processo que está baseado na afinidade química entre o sorvente e o sorvato, através de uma grande área específica por isso resulta em um processo de interação mais forte. Denomina-se adsorvente a substância em cuja superfície se produz o fenômeno da adsorção; adsortivo o fluido em contato com o adsorvente e adsorbato as espécies químicas retidas pelo adsorvente, como mostrado na Figura 3. (BARA, 2011)

Figura 3. Esquema do processo de adsorção



Fonte. BARA (2011)

As normas ASTM F716-09 e ASTM F726-12 têm sido desenvolvidos para o desempenho de adsorvente/adsorvente e teste de capacidade de adsorção. No entanto, a maioria dos pesquisadores não usa os procedimentos propostos pela ASTM ao relatar suas descobertas. Atualmente, a maioria dos estudos publicados com adsorventes de óleo não usa qualquer padrão uniforme.

Entre os métodos mais rentáveis para a remoção de contaminantes de petróleo, a adsorção revela ser um método eficaz na remoção e recuperação do óleo na água. Quando adicionado a um derramamento de petróleo, sorventes pode mudar o óleo a partir da fase líquida a um semi-sólido. Em seguida, o óleo é facilmente recuperado pela remoção da estrutura do adsorvente. (BAYAT et al., 2005; DUONG & BURFORD, 2005; NIKKAHAH et al., 2015)

### 2.3 Estudo dos materiais sorventes

Materiais sorventes (do latim “*sorbere*”) são definidos por Annuciado (2005) como materiais que têm a capacidade de se encharcar de líquido. Segundo o autor, o primeiro contato com o líquido resulta na acumulação das moléculas no sólido, até que seu ponto máximo de saturação seja alcançado. De acordo com Bazargan et al., (2015) esse processo de acumulação das moléculas no sólido refere-se ao processo de absorção, enquanto que o fenômeno de adsorção refere-se a adesão das moléculas na superfície do sólido. Ambos os fenômenos ocorrem simultaneamente e englobam o processo de sorção. Tanobe (2007) cita em seu trabalho que não é possível estabelecer quais processos ocorrem preferencialmente, se absorção ou adsorção, visto que eles ocorrem simultaneamente. Além disso, como o sistema óleo é muito complexo, estabelecer o que é adsorvido torna-se impraticável, visto que vários compostos presentes nos óleos podem ser adsorvidos.

De acordo com Annuciado (2005) os materiais sorventes são classificados em sintéticos e naturais. Sendo os sorventes naturais os primeiros a serem empregados no controle de derramamentos de materiais perigosos, principalmente o petróleo. Sorventes inorgânicos naturais são produtos minerais normalmente extraídos da terra e incluem a argila, perlita, areia, silicatos expandidos (vidro), mica expandida (vermiculita), cinza vulcânica etc. Já os sorventes orgânicos naturais, conhecido como aqueles provenientes de materiais presentes na natureza à base de carbono, incluem a fibra e palma (ASADPOUR *et al.*, 2016), fibra de coco (IFELEBUEGU & MOMOH 2015), algodão (ANNUNCIADO, 2005), turfa (PAULAUSKIENE & JUCIKE *et al.*, 2015) e outros.

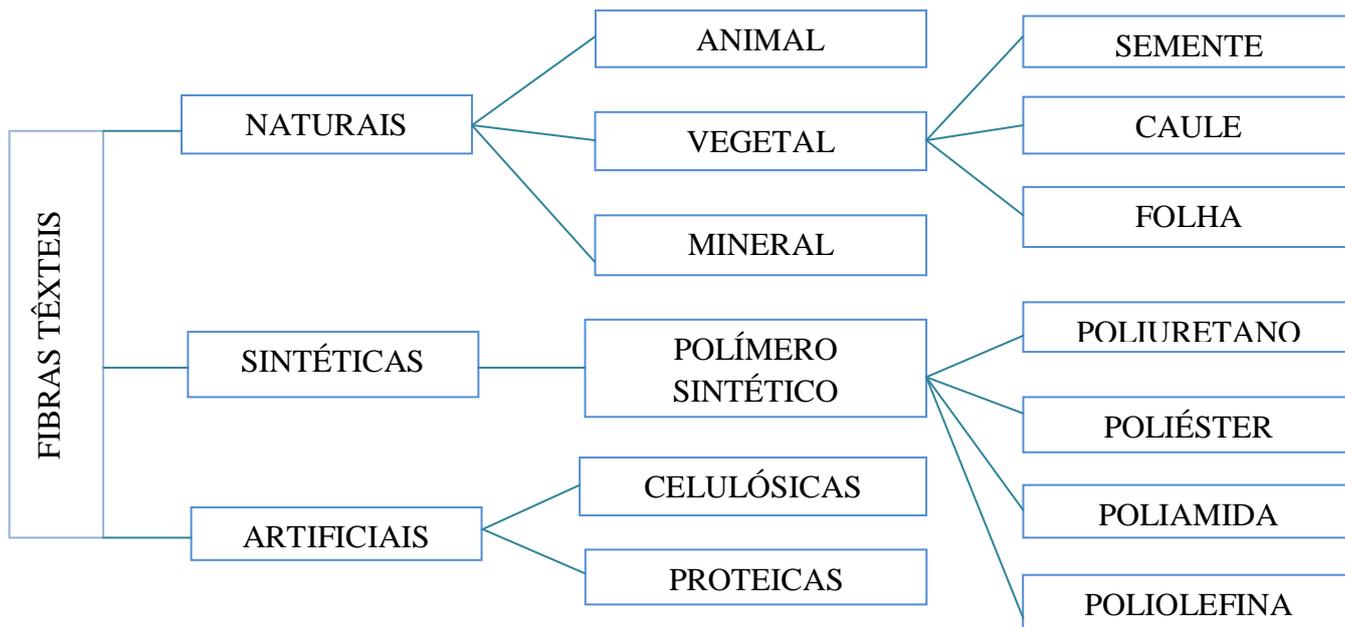
Por fim, têm-se os sorventes sintéticos como poliuretanos (PINTO *et al.*, 2016; DUONG e BURFORD, 2006), polietileno, fibras de polipropileno (KHAN *et al.*, 2004) e de poliamida, que apesar do elevado custo de produção e não biodegradabilidade tem sido utilizada por apresentar elevada capacidade de sorção, cerca de 70 vezes seu peso em óleo.

A busca por materiais de baixo custo, sustentáveis e altamente eficientes tem sido constante no ambiente acadêmico, científico e técnico. Bazargan *et al.*, (2015) destaca em seu trabalho que centenas de artigos são publicados a cada ano a respeito do tema “derramamento de petróleo”. Segundo Coelho (2015), o uso de fibras na indústria do petróleo tem inúmeros propósitos, sendo a contenção de vazamento de óleo é um desses propósitos (aplicação ambiental). Porém, o potencial de adsorção varia de acordo com as propriedades físicas, químicas e estruturais de cada fibra têxtil.

Segundo Coelho (2015), o uso de fibras na indústria do petróleo tem inúmeros propósitos, sendo a contenção de vazamento de óleo é um desses propósitos (aplicação ambiental). Porém, o potencial de adsorção varia de acordo com as propriedades físicas, químicas e estruturais de cada fibra têxtil.

De acordo com Ferreira (2009) e Coelho (2015), as fibras são classificadas em três categorias como mostrado na Figura 4.

Figura 4. Resumo da classificação das fibras têxteis



Fonte. Adaptado de FERREIRA (2009)

O foco desse trabalho encontra-se nas fibras sintéticas de poliuretano (polímero sintético) e na utilização das fibras naturais do tipo vegetais da classe semente (paina/kapok) para comparação. Estudos como Khan et al., (2004) e Bara (2011) também realizaram o estudo comparativo da capacidade de sorção de uma fibra sintética e uma fibra vegetal e serviram como direcionadores.

### 2.3.1 Aplicação de materiais sorventes no tratamento de água oleosa

Os derramamentos de óleo causam inúmeros danos ao ambiente e aos ecossistemas. Muitos estudos têm sido feitos para o entendimento e minimização destes danos (TANOBE, 2007). Grande parte dos estudos dedica-se ao desenvolvimento de novos materiais sorventes, exploração das biomassas presente no mundo, modificação da superfície de contato de fibras naturais e sintéticas, reciclagem de produtos com lenta degradação e otimização dos processos

já existentes. Na maioria dos estudos os pesquisadores buscam uma técnica que forneça baixo custo, alta eficiência e ambientalmente favorável.

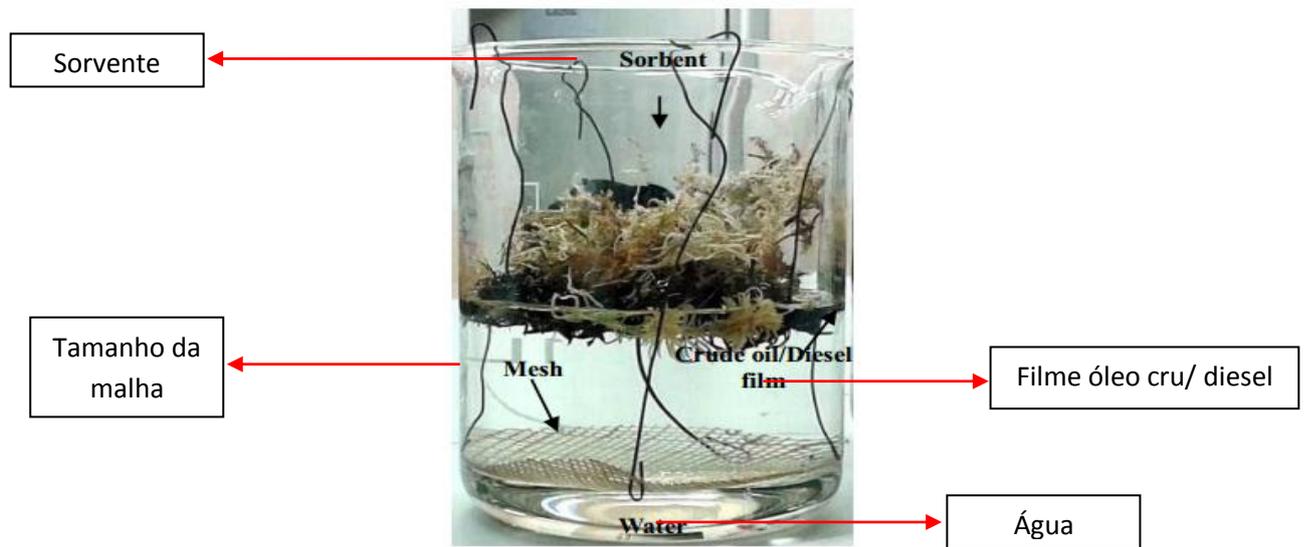
Em 2005, Bayat e colaboradores estudaram a sorção de três sorventes, um sintético (polipropileno) e dois naturais (casca de arroz e bagaço de cana) na presença de quatro óleos contaminantes (gasolina tipo 1 e 2 e óleo cru leve e pesado). O propósito do estudo de Bayat et al., (2005), foi avaliar o efeito da área superficial dos sorventes no processo de sorção, pois os sorventes apresentavam diferentes granulometrias. De acordo com o estudo, a eficiência de recuperação foi máxima (100%) para o bagaço de cana (14-18 mesh) em contato com o óleo cru leve e óleo cru pesado. O polipropileno apresentou máxima sorção nos quatro tipos de contaminantes estudados. Destacando-se para o óleo cru pesado (9,12 g/g).

Khan et al., (2004) investigaram a capacidade de remoção e retenção de seis biomassas em óleo de motor. Os autores usaram a fibra de poliéster como adsorvente sintético comercial para comparação com as fibras naturais. Entre os materiais estudados, a fibra de poliéster, a fibra de taboa (madeira) e kapok apresentaram maior recuperação/remoção de óleo; 94% para a fibra de poliéster, 87% para a fibra de taboa e 83% para a fibra de kapok. O bagaço de cana e a fibra de coco apresentaram 20% e 32% de capacidade de remoção, respectivamente.

Hussein et al., (2008) estudaram o efeito da carbonização da medula do bagaço de cana na sorção de petróleo. Foi observado o efeito do tempo de carbonização e a temperatura. Os autores estudaram a sorção do material no óleo cru e na gasolina. Os resultados demonstraram que a capacidade de sorção ótima ocorreu na temperatura de carbonização de 300°C e tempo de carbonização de 2h. Tanto a gasolina quanto o óleo cru apresentaram capacidade de sorção de 25g de óleo cru/g de fibra e 20 g de gasolina/g de fibra. Cabe ressaltar que à medida que a temperatura de carbonização aumenta, a capacidade de absorção de água diminui. Esse fato foi notado quando a fibra atingiu um valor mínimo de 0,89 g de água/g de fibra em 200°C em 3 h. A carbonização foi capaz de retirar da fibra vegetal as propriedades hidrofílicas presente na celulose da fibra.

Paulauskienė e Jucikė (2015), estudaram a capacidade de sorção de adsorventes naturais (lã, musgo, palha, turfa) bem como seus compósitos para limpeza de água contaminada com petróleo e diesel. O equipamento projetado para os ensaios de adsorção é mostrado na Figura 5.

Figura 5. Equipamento para etapa de *dripping time*



Fonte. Paulauskienė & Jucikė (2015)

Dos sorventes analisados por Paulauskienė e Jucikė (2015), a lã apresentou maior sorção de petróleo bruto (9,411 g/g) e a turfa maior sorção de diesel (6,334 g/g). Esse fato é explicado devido a lã ser muito macia e ter uma grande área de superfície disponível para o processo de sorção, portanto, o petróleo, por ser mais viscoso que o diesel, adere bem a superfície da lã, enquanto que a turfa absorve diesel mais abundantemente porque a sua estrutura é completamente densa, mas porosa, e o líquido a medida que abaixa a viscosidade, adsorve rapidamente não só na superfície exterior mas também na estrutura interna da turfa, penetrando nos poros do sorvente.

Bara (2011) confeccionou mantas/mini-barreiras com os fios da paina, pêlo de cachorro poodle e mistura de pêlos (Figura 6) como material alternativo na sorção de óleo cru. Para efeito de comparação, a autora utilizou um sorvente comercial (polipropileno). Foi observado que houve um maior grau de molhabilidade do óleo para a paina se comparado aos demais materiais testados e esta apresentou maior capacidade de sorção em meio estático seco (10,49 g de petróleo/g de sorvente).



de 120°C e 3g de NBS (catalisador). A menor capacidade de sorção foi 4,76g de óleo bruto/g de sorvente e as condições para esse resultado foi um tempo de reação de 2h, temperatura de 90°C e utilização de 1g de catalisador NBS.

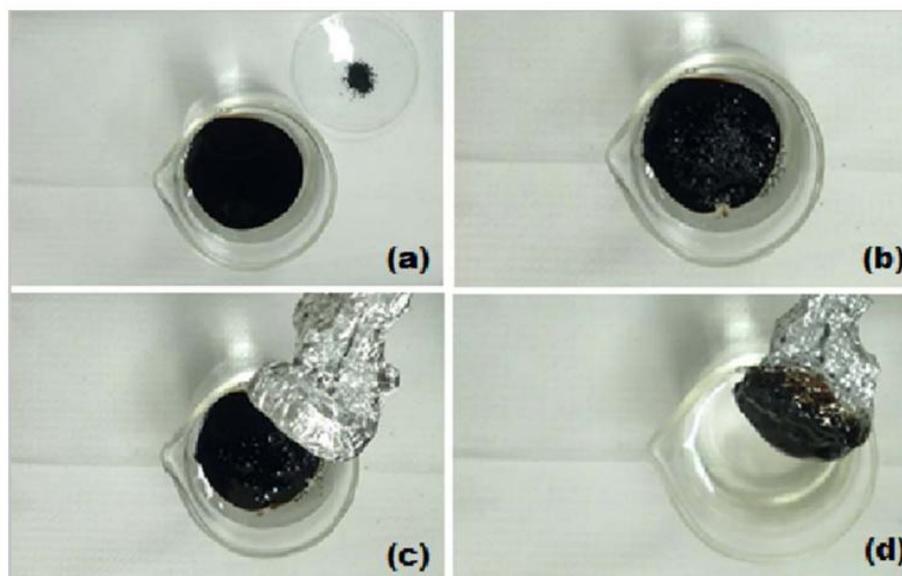
Ifelebuegu e Momoh (2015) investigaram através de ensaios de adsorção a remoção de óleo vegetal e combustível diesel usando resíduos de pó de coco. Verificou-se que a capacidade de sorção diminuiu com o aumento da temperatura. Todos os experimentos foram conduzidos a temperatura ambiente ( $25^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ ). A elevada taxa inicial de retenção do sorvente pode ser atribuído a existência de sítios ativos sobre o pó de coco. A taxa de adsorção tornou-se lenta até 60 min. Isso ocorre devido a saturação das superfícies da casca de coco, e portanto um equilíbrio entre adsorção e dessorção.

Likon et al., (2013) estudaram a potencialidade das fibras do gênero *populus* e observaram que as fibras possuem uma grande capacidade de sorção. Foi possível registrar valores de 182 g de óleo/g de sorvente nos estudos realizados com óleo de motor e 211 g de óleo/g de sorvente para o óleo diesel.

Elias et al ., (2015) prepararam e caracterizaram uma resina magnética a base de cardanol, furfural e fibra de curaua. A resina foi preparada através de policondensação em massa de cardanol e furfural na presença de fibras de curaua e nanopartículas de maghemita ( $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Para melhorar a hidrofobicidade das fibras, realizou-se uma acetilação que provocou um aumento da capacidade de absorção de óleo dos compósitos. Segundo os autores, o uso de nanopartículas magnéticas como a maghemita em associação com biopolímeros podem melhorar as características de sorção de óleo e, assim, proporcionar uma nova classe de materiais compósitos que são capazes de absorver petróleo a partir da água. Uma ilustração do processo de limpeza ambiente marinho é mostrado a seguir na Figura 8.

A Figura 8, apresenta: um derramamento de óleo na água e compósito magnético (a), inserção do compósito na superfície do derramamento de óleo (b), ímã próximo da mistura (c) e limpeza final (d).

Figura 8. Processo de limpeza de óleo-derramamento usando compostos magnéticos.

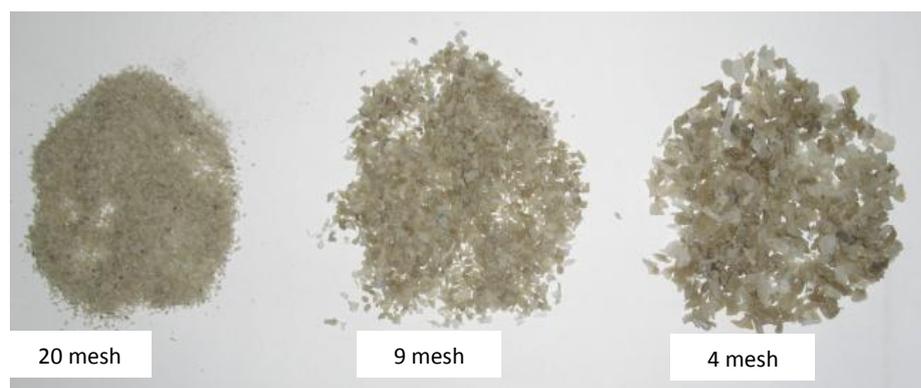


Fonte. ELIAS et al ., (2015)

Os testes de remoção de óleo mostraram que as resinas que incorporam as fibras de curaua poderiam absorver 25% mais óleo do que a resina pura, o que mostra claramente a importância da fibra curaua como substrato para aplicações de remoção de óleo. A recuperação da resina foi realizada com regeneração química, usando o tolueno como solvente.

Botelho (2013) desenvolveu materiais sorventes a partir da reciclagem de sacolas plásticas (Figura 9) para sorção de óleo cru. Além de o processo produtivo ser simples e de baixo custo, o estudo contribuiu para retirada desse passivo ambiental e promoveu a participação de cooperativas.

Figura 9. Produção de *flakes* a partir de sacola plástica



Fonte. BOTELHO (2013)

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.

Nikkhah et al., (2015) investigaram o efeito da presença de nanoargila dentro da estrutura da espuma de poliuretano e a eficiência de remoção de óleo. Para reutilização do sorvente, os autores usaram tolueno e éter para lavagem do material (regeneração química).

Venkatanarasimhan e Raghavachari et al., (2013) sintetizaram nanocompósitos a partir da borracha natural e nanopartículas de magnetite pela primeira vez. O composto é recuperado usando um campo magnético. O nanocompósito absorveu 7 g de gasolina/ grama de sorvente, sem qualquer perda de massa.

Saleem et al., (2015) demonstraram em seu trabalho uma forma inovadora de produzir um produto de alto valor agregado para adsorção de óleo a partir de resíduos de garrafas PEAD. Segundo os autores, os polímeros termoplásticos (tais como polipropileno, polietileno tereftalado – PET e polietileno de alta densidade - PEAD) constituem 5 a 15% os resíduos sólidos urbanos produzidos em todo o mundo. Uma grande parte dos resíduos plásticos são descartados a cada ano em aterros ou incinerados. Por outro lado, a utilização de polímeros sintéticos como sorventes de óleo, em particular, poliolefinas, incluindo o polipropileno (PP) e polietileno (PE) são os materiais mais usados adsorventes. Principalmente devido seu baixo custo.

Mulinari e Florentino (2014) avaliaram o desenvolvimento de biocompósitos obtidos a partir de poliuretano derivado do óleo de mamona reforçado com fibras da palmeira para sorção de óleo diesel e comparam com poliuretano derivado do petróleo (PU). Os autores imergiram em um béquer contendo 75 mL de óleo diesel, o biocompósito e deixou em repouso durante cinco tempos de contato (15, 20, 25, 30 e 35 min). Transcorrido o tempo, as amostras foram drenadas (2min) e pesadas para o cálculo da capacidade de sorção. Com o aumento do tempo de sorção houve um aumento da capacidade de sorção das espumas. Além disso, a estrutura de poros permitiu uma difusão rápida do óleo e grande acúmulo deste, proporcionando uma excelente capacidade de sorção de óleo diesel. Foi observado no estudo que os biocompósitos apresentaram maior capacidade de sorção quando comparado ao poliuretano derivado do petróleo (PU). Durante 35 minutos de sorção, foi observada uma

retenção de 11g de óleo para cada grama de biocompósito e 2,37 g de óleo para cada grama de poliuretano derivado de petróleo.

### 2.3.2 Avaliação da capacidade de retenção e sorção

Os materiais sorventes possuem uma estrutura que facilita a difusão do líquido na fase semi-sólida do material, favorecendo a remoção do óleo. Além disso, podem, em alguns casos, ser reciclado. Outras propriedades de um bom material sorvente incluem a hidrofobicidade, oleofilia, alta capacidade de absorção, alta taxa de captação, retenção ao longo do tempo, recuperação de petróleo, reutilização e a biodegradabilidade dos absorventes. (ADEBAJO et al., 2003) Para Al-Majed et al.,2012, as diretrizes mostradas no Quadro 4 devem ser avaliadas quando se refere ao estudo de sorventes.

Quadro 4. Diretrizes básicas para escolha de um bom sorvente

<b>Característica</b>	<b>Descrição</b>
Hidrofobia e oleofilia	capacidade de repelir água e adsorver óleo
Capacidade de sorção	óleo sorvido óleo por unidade de peso
Capacidade de retenção ao longo do tempo	o sorvente deve ser capaz de fixar o óleo por um tempo relativamente alto, pois a desagregação do petróleo ao longo do tempo libera frações de óleo na água
Aplicação e recuperação do mar	a forma mais eficaz é espalhar o adsorvente sobre áreas amplas, deixa-las um tempo flutuando e depois colhe-las
A capacidade de recuperação de petróleo a partir do adsorvente	facilidade de extração sem danificar o adsorvente para que ele possa ser reutilizado
Segurança Ambiental, reciclabilidade, e/ou biodegradabilidade	Capacidade de ser reciclado após a colheita. Se é biodegradável sobre o leito do mar.
Disponibilidade	Ter em abundância
Armazenamento	quanto tempo ele pode ser armazenado e preservado, quanto espaço de armazenamento é necessário
	custo por milha quadrada; efeito do uso

Economia	massivo no mercado existente
----------	------------------------------

Fonte. AL MAJED et al., 2012

Segundo Tanobe (2007), a sorção de compostos orgânicos ocorre em função do grau de hidrofobicidade, porosidade, estrutura molecular e do volume e área superficial do material sorvente. No entanto, a hidrofobicidade e a capilaridade são fatores determinantes na escolha de materiais sorventes de petróleo e derivados.

A estrutura do sólido é particularmente essencial, pois afeta a seletividade do adsorvente. Duas características do sólido são importantes e influenciam conjuntamente na adsorção: área superficial e o tamanho dos poros. (BONI, 2012)

De acordo com Bazargan et al., (2015) existem vários métodos para avaliar a capacidade de sorção dos materiais. A metodologia mais simples usada para testar a capacidade de captação dos sorventes é relatada como sendo a massa de líquido captado por massa de sorvente. Esta, pode ser medida a partir da leitura do peso de balanças digitais que contenham o material fixado a uma certa altura. Primeiramente, o sorvente é pesado, seco e logo após é colocado sobre o líquido. Em seguida, o sorvente que “prende” o líquido fica submerso durante um período de tempo pré-estabelecido e logo após esse tempo, é fixado em um gancho para que o líquido seja drenado. Finalmente, após o excesso de líquido ser drenado, a capacidade de absorção do sorvente é calculada.

De acordo com a norma ASTM F726 (adsorventes), é sugerido para um teste curto, um tempo de contato de 15min entre o líquido e o adsorvente, seguido por um tempo de gotejamento ou drenagem de 15s ou 2min dependendo da viscosidade do óleo. No teste longo, é sugerido um tempo de contato de 24 horas, em vez de 15min e as outras características do teste permanecem as mesmas.

Para Bazargan et al., (2015), Ao contrário do tempo de contato, que pode ser escolhido acima do ponto de saturação, o tempo de gotejamento é crucial e não deve ser escolhido arbitrariamente. A etapa de gotejamento é utilizada para assegurar que o líquido fique mantido livremente pelo sorvente já que é perdido devido à força gravitacional. Se a drenagem não for adequada o suficiente, os valores relatados para a capacidade de absorção serão imprecisamente altos.

Apesar de existir uma norma que padronize o estudo da capacidade de sorção, a existência de falhas, provocam uma falta de interesse por meio dos pesquisadores. O Quadro 5 apresenta um resumo de trabalhos sobre o tema e os parâmetros adotados.

Quadro 5. Parâmetros para estudo da capacidade de sorção

Material Sorvente	Tipo de óleo	Tempo de gotejamento	Tempo de Contato	Capacidade de sorção (g/g)	Referência
Fibra da palma	Petróleo	1 min	35 min	7,00	Asadpour et al., (2016)
Polipropileno	Gasolina	2 min	5 min	8,46	Bayat et al., (2005)
Bagaço de cana 14-18 mesh	Óleo Cru			5,30	
Casca de arroz	Óleo Cru			5,15	
Espuma de poliuretano graftizada	Óleo cru	60 s	40	58	Tanobe (2007)
Paina	Petróleo	5 min	5 min	85	Annunciado et al., (2005)
<i>Flakes</i> de sacola plástica (4 mesh)	Petróleo	60 s	10 min	2,78	Botelho (2013)
Bagaço de cana carbonizada	Petróleo	5 min	15 min	25	Hussain et al., (2008)
Paina	Petróleo	5 min	20 min	10,49	Bara (2011)
Pêlo de cachorro				7,78	

Fonte. AUTOR (2017)

### 2.3.2.1 Hidrofobicidade

Observa-se na literatura que as recentes abordagens têm centrado o interesse em controlar a capacidade de umedecimento do óleo ou água. Isso explica o grande número de trabalhos

voltados a síntese de materiais superhidrofóbicos e superoleofílicos, ou seja, trabalhos mais voltados a molhabilidade do material. (KIM et al., 2015)

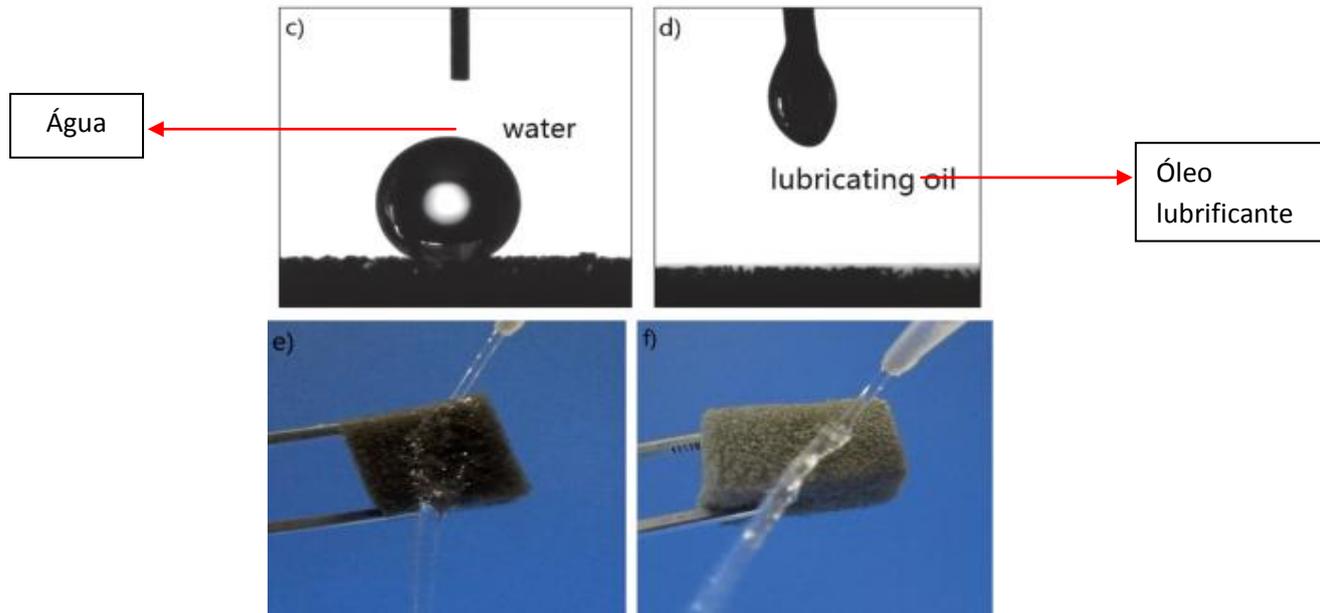
Estudos têm mostrado que a adsorção de óleo por adsorventes está intimamente ligada as propriedades funcionais e a morfologia da superfície. Adsorventes podem absorver óleo devido à sua capacidade de remover seletivamente resinas, compostos contendo enxofre, materiais insaturados e policíclicos bem como os resíduos orgânicos de ácido sulfúrico e solventes de óleo. Grupos funcionais importantes e responsáveis pela tomada de óleo incluem O-H, N-H, C-S e grupos C = O. A influência da morfologia da superfície sobre a adsorção pode ser visto em excelente adsorventes como sementes de sumaúma (kapoc) e do gênero *populus* cujas estruturas ocas são revestidas com cera proporcionando uma grande área de superfície para adsorção. (IFELEBUEGU e MOMOH, 2015; LIKON et al., 2013)

Materiais sorventes recolhem o óleo por adsorção ou absorção. Quando um fluido entra em contato com a superfície do material, o líquido pode se comportar de duas formas. A primeira ele irá se espalhar sobre a superfície (absorção) ou minimizar o contato (adsorção), isso dependerá das forças intermoleculares que se estabelecem entre as fases líquida, sólida e vapor. Tais fenômenos dependem da interação do líquido com os grupos funcionais do sólido. Ocorrerão interações fortes se as moléculas do líquido e os grupos da superfície forem ambos polares. Entretanto, se o líquido for apolar e a superfície de contato for polar, não ocorrerão interações fortes entre eles e o líquido tenderá a atingir o estado de menor energia, quando as moléculas do líquido interagem com elas mesmas, diminuindo o contato com a superfície e formando uma gota. (FERREIRA, 2009)

O conceito de hidrofobicidade pode ser aplicado às superfícies hidrofóbicas, isto é, as superfícies que repelem a água. A hidrofobicidade de uma superfície pode ser quantificada através da medida do ângulo de contato estático de uma gota de líquido com uma superfície (Figura 10) ou através de testes de partição com a mistura hexano/água (ANNUNCIADO, 2005; TANOBE, 2007; ASADPOUR et al., 2016) Quanto maior o valor do ângulo maior será a hidrofobicidade da superfície. Um material pode ser considerado hidrofóbico quando o ângulo de contato for superior a 90°. Zhu et al., (2013) criaram sorventes que suportaram até 300 ciclos de compressão e ainda apresentaram alta capacidade de sorção. Como apresentado na Figura 10, observa-se na imagens (c) e (d) o teste para medir o ângulo de contato da água e do óleo na superfície do material estudado. As imagens (e) e (f) apresentam o material sem

tratamento superficial absorvendo a água e o material com tratamento superficial repelindo a água.

Figura 10. Espuma de poliuretano altamente hidrofóbica



Fonte. ZHU et al., (2013)

Rashin et al., 2014, estudaram a obtenção de um material super-hidrofóbico e super-oleofílico para remoção de contaminantes de petróleo a partir do mineral magnetita. O nanofluido obtido apresentou um ângulo de contato de  $166^\circ$ , que por ser maior que o ângulo crítico de  $150^\circ$ , indica uma natureza extremamente hidrofóbica; O nanofluido ligado ao contaminante é recolhido da superfície com a ajuda de um campo de alto ímã permanente; A forte associação entre as entidades polares leva a uma tendência para os materiais não polares se agruparem; O fluido magnético fixa o óleo contaminante e torna a natureza do meio magnético; A eficiência de remoção foi de 91%;

Assim como Bazargan et al., (2015), Tanobe (2007) observou em suas análises que a sorção de óleos em meios porosos no sistema aquoso também é função das interações do óleo com o sorvente e água com sorvente. A sucção capilar está diretamente ligada à porosidade, bem como o acesso à superfície interna dos poros da espuma. Por outro lado, a hidrofobicidade determina as forças atrativas capazes de adsorver substâncias aderidas à superfície do material.

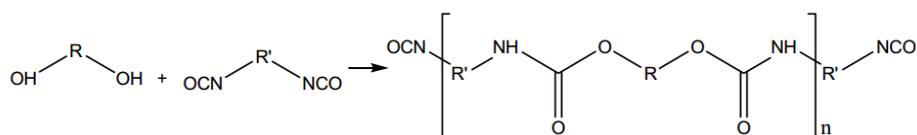
No trabalho de Asadpour et al., 2016, o aumento do grupo carbonila na fibra criou camada apolar na superfície desta, aumentando significativamente o grau de hidrofobicidade.

Portanto o processo de acetilação usada para melhorar a superfície do material foi realizado com êxito.

## 2.4 Espumas de Poliuretano

As espumas de poliuretano são formadas como resultado de uma reação de poli-condensação de di ou tri-isocianatos com polialcoois (Figura 11), que contêm porções éter ou éster. Durante a reação, tem-se a formação de bolhas de gás carbônico nas células do polímero. Os poliuretanos são bons sorventes para uma ampla gama de compostos orgânicos, incluindo os hidrocarbonetos. (KUMPANENKO et al., 2014)

Figura 11. Esquema básico de formação da ligação uretânica



Fonte. SILVA (2013)

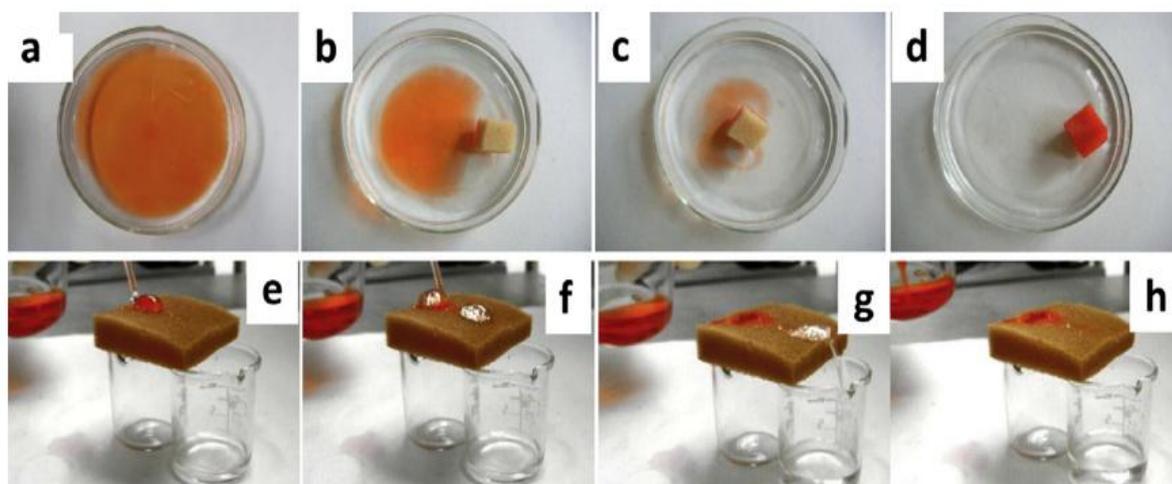
A reação de adição é possibilitada pela presença da ligação dupla C=N dos isocianatos. Átomos de hidrogênio reativos de poliálcool ou grupo amino são adicionados ao átomo de nitrogênio do isocianato e os produtos da reação de adição geralmente são estáveis. A adição com polióis forma uretanos e com aminas forma uréias. Os polióis que podem ser utilizados na fabricação de poliuretanos são poliéteres, poliésteres, polibutadienos e produtos naturais como óleo de mamona. (SILVA, 2013; MULINARI e FLORENTINO, 2014)

No estudo de Pinto et al., (2016), os pesquisadores provam que os parâmetros estruturais dos poros das espumas poliméricas desempenham um papel fundamental para a remoção eficiente do óleo da água. O estudo experimental e teórico apresentado mostra que as espumas de poliuretano com células abertas e tamanhas de poros inferiores a 500 µm são capazes de absorver 40 vezes o volume de poliuretano e podem separar a água do óleo em poucos segundos. A funcionalização química da estrutura porosa não aumenta ainda mais a eficiência de absorção de óleo, mas contribui significativamente para o aumento da seletividade do processo. Os autores defendem a ideia de que a modificação química da superfície dos poros pode não ser necessária para aumentar a capacidade de absorção de óleo se a espuma apropriada for previamente selecionada. Ou seja, a porosidade, tamanho dos poros e conectividade destes poros, são parâmetros suficientes para se obter uma alta capacidade de sorção e elevada eficiência como absorventes de óleo. Segundo Pinto et al.,

(2016), a modificação química da superfície do PU pode ser utilizada para o aumento da seletividade óleo-água e a diminuição do tempo de saturação de óleo. Por isso, é mostrado no estudo, que a escolha de uma espuma de PU otimizada oferece a oportunidade de desenvolver materiais absorventes de óleo de alto desempenho, significativamente melhores do que os produtos comerciais atuais, evitando a utilização de modificações químicas complicadas e demoradas para a remediação de derramamentos de óleo.

Shuai et al., (2015) desenvolveram um método para preparar uma esponja de PU superhidrofóbica e superoleofílica, revestida com nanopartículas  $\text{TiO}_2$  em forma de gel (Figura 12) seguido por uma polimerização *in situ* de dimetilpolisiloxano (PMDS). De acordo com os autores, o método desenvolvido não requer o uso de equipamentos sofisticados e possui baixo custo.

Figura 12. Remoção de óleo diesel da superfície da água por parte da esponja PDMS- $\text{TiO}_2$ -PU



Fonte. SHUAI et al., (2015)

Os índices (a), (b), (c) e (d) da Figuras 12 ilustram a eficiência de remoção de um pedaço da esponja sobre óleo diesel. Já os índices (e), (f), (g) e (h) ilustram uma gota de diesel sendo absorvida pelo material sorvente e uma gota de água intacta.

Wu et al., (2014) realizaram um tratamento superficial de espumas de poliuretano usando sílica gel e gasolina. Uma grama do sorvente foi capaz de adsorver mais de 100 gramas de óleo de motor. Mais de 70% da capacidade de sorção do sorvente permaneceu intacta após 15 ciclos de compressão sucessivas. O material desenvolvido apresenta uma alta capacidade de sorção e elevada capacidade de recuperação.

Kumpanenko et al., (2015) estudaram a adsorção de espumas de poliuretano na gasolina, diesel, petróleo bruto, óleo industrial e óleo combustível. O objetivo do estudo foi avaliar a dependência que existe entre a área superficial e o peso específico das espumas. Para estudar o processo de sorção, os pesquisadores decidiram por espumas de poliuretano de célula aberta, uma vez que são materiais mais acessíveis e de baixo custo. Os pesquisadores optaram por espumas de poliuretano altamente elásticas com uma espessura de 10 mm e diâmetro de 32mm. A densidade das espumas de poliuretano para o teste variou numa gama de 0,018-0,040 g/cm<sup>3</sup>. Os autores realizaram testes gravimétricos com as amostras de poliuretano em meio estático seco e meio estático com água. A capacidade máxima de sorção registrada foi: 60g/g para a gasolina, 50g/g para o óleo diesel, 40g/g para o óleo cru e menos de 20g/g para o óleo industrial e óleo combustível.

## 2.5 Fibra de kapok/paina (*Chorisia Speciosa*)

*Chorisia speciosa* St. -Hil. (*Bombacaceae*) é uma espécie arbórea tropical de grande porte, com aproximadamente 50m de altura e 2m de diâmetro (Figura 13) que produz de 300 a 700 frutos e cerca de 120 a 200 sementes. A árvore floresce em meados de dezembro, prolongando-se até abril. A maturação dos frutos ocorre entre o mês de agosto e setembro, com a árvore totalmente despida de folhagem. (ANNUNCIADO, 2005)

Figura 13. Árvore da paina



Fonte. SOUZA et al., 2005

No Brasil a semente é mais conhecida por sumaúma, kapok e paina. Porém, vários nomes estão associadas e esse fruto entre diversos países no mundo. O Quadro 6, apresenta os nomes mais comuns do kapok e os países onde sua aparição é mais frequente.

Quadro 6. Nomes da fibra de kapok e o País específico

<b>Nomes</b>	<b>Países</b>
Sumaúma	Brasil
Kumaka, silkcotton	Guiana
Ceiba, ceiba de Lana, ceiba de garsón, ceiba de bruja, cibonga, cartagenera, plosanto, Lana, bongo, yague, fromager, mahumba, ceibo	Colômbia
Ceiba yuca	Venezuela
Toborachio	Bolívia
Pochote, ochote	México
Longo, cotton tree	Panamá
Ceibon	Nicarágua
Ceib, corkwood, kapok-tree	Grã-Bretanha

Fonte. SOUZA et al., 2005

O fruto consiste em uma cápsula de aproximadamente 5cm a 7cm de diâmetro por 8cm a 16cm de comprimento (Figura 14). Cada cápsula contém uma média de 120 a 175 sementes envoltas por paina, arredondadas de cerca de 6mm de diâmetro. Por ser leve e macia, a madeira é usada na construção de embarcações, barris, caixas e brinquedos. Também é bastante usada na produção de painéis compensado, na região da Amazônia, representando um alto valor comercial.

Figura 14. Fruto da árvore sumaúma



Fonte. AUTOR (2017)

A composição química da fibra de kapok é basicamente celulose, xileno e lignina, além de possuir grandes números de grupos acéticos. Sua superfície possui uma cera natural que a protege da umidade e lhe confere a propriedade de higroscopicidade, ou seja, ela absorve água muito lentamente. Sua estrutura interna é oca com um alto lúmen. Devido a essa característica, é uma fibra muito leve e com um grande poder de flutuar.

A pluma que envolve as sementes é denominada “kapok” ou “paina” e é muito empregada na indústria para confecção de boias e salva-vidas, para enchimento de colchões e travesseiros e como isolante térmico. (SOUZA et al., 2005) Estudos recentes tem mostrado a viabilidade da aplicação desta fibra na sorção de óleo, principalmente por apresentar alto teor de oleofilia e baixa hidrofília (COELHO, 2015; BARA, 2011; WANG et al., 2012; ANNUNCIADO, 2005, LIM; HUANG, 2007). Segundo COELHO (2015), o cultivo da espécie pode ser considerado uma alternativa sustentável, pois cada árvore inicia sua frutificação já no terceiro ano de vida e continua produzindo até 50 anos ou mais.

Entre os seis sorventes naturais avaliados por Annunciado (2005), a fibra de *chorisia speciosa*, apresentou melhor rendimento (85g de óleo/g de sorvente). Devido a esse comportamento, o autor submeteu a fibra, estudos mais detalhados, como a determinação do teor de água por destilação, o estudo do efeito da temperatura e do pH na sorção do óleo e a caracterização do sorvente através da análise termogravimétrica e morfologia por MEV. Segundo o autor, o grande diferencial do material sorvente, não ocorre apenas na alta capacidade de sorção registrada, mas principalmente por seu baixo custo, abundância e biodegradabilidade. Esse conjunto de fatores, coloca a paina como um sorvente orgânico natural bastante promissor, podendo ser reaproveitada ou incinerada em fornos, sem a

produção de gases tóxicos e gerando uma solução para contaminação de ambientes marinhos por hidrocarbonetos.

WANG et al., 2012 estudaram a fibra de kapok tratada com vários solventes e analisaram o seu potencial para adsorção de petróleo. As fibras foram tratadas com água, ácido clorídrico, hidróxido de sódio, hipoclorito de sódio e clorofórmio.

## **2.6 Técnicas de Caracterização**

### **2.6.1 Densidade aparente**

A medida da densidade aparente (massa da espuma por unidade de volume) é um teste simples para avaliação da uniformidade da espuma. A determinação desta, para a maioria das espumas com células fechadas pode ser feita, sem erro significativo, logo após a sua fabricação. Espumas de baixa densidade que possuem um alto teor de células abertas devem ser resfriadas, pois o empuxo do ar quente introduz erro na determinação da densidade aparente. (TANOBE, 2007)

Duong & Burford (2005) analisaram o efeito da densidade da espuma de poliuretano, viscosidade e temperatura do óleo cru no estudo de sorção. Foram usadas quatro espumas com densidades diferentes e dois óleos com viscosidades distintas. A capacidade de sorção aumentou significativamente com a diminuição da densidade da espuma, devido o aumento do número de células abertas. As espumas tendem a sorver mais petróleo a uma temperatura mais elevada, pois há um aumento dos segmentos da espuma e uma diminuição da viscosidade do óleo. A espuma *instapak* foi capaz de aumentar 100 vezes seu próprio peso com óleo, tornando este material um potencial candidato para aplicações de limpeza de derramamento de óleo. Com variações na temperatura e na viscosidade do óleo, a sorção do óleo só muda ligeiramente.

### **2.6.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

O MEV é um aparelho que pode fornecer rapidamente informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos de uma amostra sólida. Sua utilização é comum em biologia, odontologia, farmácia, engenharia, química, metalurgia, física, medicina e geologia. (DEDAVID et al., 2012)

Através das imagens de MEV podem-se obter as informações sobre a morfologia da superfície das espumas de poliuretano.

### 2.6.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

Análise térmica é um conjunto de técnicas que monitora em função do tempo ou propriedades físicas ou químicas de uma substância, ou de seus produtos de reação, enquanto a temperatura da amostra é submetida a uma programação controlada. A análise térmica tem como principais objetos de estudo processos como catálises e corrosões, propriedades térmicas e mecânicas, como expansão térmica e amolecimento, diagramas de fase e transformações. A análise termogravimétrica (TGA) pode ser dita como a técnica termoanalítica que acompanha a perda e/ou ganho de massa da amostra em função do tempo ou temperatura. Tem-se no Quadro 7, as principais técnicas utilizadas no estudo da análise térmica. (FIGUEIREDO, 2015; DENARI e CAVALHEIRO, 2012)

Quadro 7. Propriedades físicas medidas e técnicas relacionadas em análise térmica

Técnica	Abreviatura	Propriedade	Usos
Análise termogravimétrica	TGA	Massa	Decomposição
Termogravimetria derivada	DTG		Desidratação Oxidação
Análise térmica diferencial	DTA	Temperatura	Mudança de fase Reações
Calorimetria exploratória diferencial	DSC	Entalpia	Capacidade de calor Mudança de fase Reações Calorimetria
Análise termomecânica	TMA	Deformação	Mudanças mecânicas Expansão
Análise dinâmico-mecânica	DMA	Propriedades mecânicas	Mudança de fase Cura de polímero
Análise de gás envolvido	EGA	Gases	Decomposição Catálise e reação de superfície
Termoptometria	-	Ótica	Mudança de fase Reações de superfície Mudanças de coloração

Fonte. Denari e Cavalheiro (2012)

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica de análise instrumental que mede a variação de massa da amostra em relação à temperatura e/ou tempo enquanto é submetida a uma programação controlada. O TGA possibilita conhecer a faixa de

temperatura em que a amostra adquire uma composição química fixa, a temperatura em que se decompõe e o andamento das reações de desidratação, oxidação, combustão e decomposição, entre outros. (FIGUEIREDO, 2015)

#### 2.6.4 Análise dos grupos funcionais - FTIR

É um método de caracterização físico para análise qualitativa e determinações quantitativas de traços de elementos. Isto é possível porque os átomos que formam as moléculas possuem frequências específicas de vibração, que variam de acordo com a estrutura, composição e o modo de vibração da amostra. Para varrer essa gama de frequência utiliza-se o infravermelho. (FIORINI, 2000)

Estudos tem mostrado que a adsorção de óleo por adsorventes está intimamente ligada as suas propriedades funcionais e morfologia da superfície; Importantes grupos funcionais responsáveis pela ‘tomada’ do óleo são: O-H, N-H, C-S e grupos C=O; Os materiais usados no estudo de Ifelebuegu e Momoh et al., 2015 foram, a casca de coco (pulverizado, lavado e seco), cabelo humano (de origem africano) lavado com água quente e detergente e depois seco. Foi observado que o cabelo humano tem uma grande oleofilidade e hidrofobicidade. Porém a maior desvantagem para seu uso na limpeza do derramamento de óleo é a sua alta absorvância em água que pode ser significativa com o aumento da absorvância em óleo, a fim de aumentar a sua afinidade com o óleo e hidrofobicidade.

### 3. MATERIAIS

#### 3.1 Fibras

Utilizou-se espumas de poliuretano (fibra sintética) e a paina (fibra vegetal) como materiais sorventes do óleo diesel.

##### 3.1.1 Espuma de poliuretano

O poliuretano utilizado referiu-se a descartes de sistema de refrigeração encontrados nas proximidades da UFAL. As placas retangulares foram previamente limpas e cortadas em formato de discos.

##### 3.1.2 Paina (*Chorisia Speciosa*)

A Paina foi obtida em árvores localizadas no bairro farol do município de Maceió-AL.

### 3.2 Óleo Diesel

O óleo diesel usado nos experimentos de sorção é comercial, adquirido em posto de combustível PETROBRAS, no município de Maceió – AL.

## 4. METODOLOGIA

### 4.1 Confeção das fibras

Para realização dos testes de sorção, decidiu-se trabalhar com a espuma de poliuretano em formato circular e a paina em formato esférico, pois essa geometria facilita o processo de gotejamento no estudo da sorção.

As espumas de poliuretano, proveniente de resíduos de sistema de refrigeração, apresentavam-se em forma de blocos retangulares. Esses blocos foram cortados longitudinalmente com espessura aproximada de 1 cm. Utilizando-se uma furadeira com serra copo acoplado (Figura 15), foi possível formar discos de espumas de poliuretano com diâmetro aproximado de 3,5 cm.

Figura 15. Equipamento usado no corte das espumas de poliuretano (Serra Copo)



Fonte. AUTOR (2017)

As fibras da paina foram separadas manualmente das suas cascas e sementes, limpas e em seguida friccionadas até formar uma esfera. Logo após foram pesadas para estabelecimento de um padrão (massa entre 0,10g e 0,15g).

## **4.2 Caracterização do óleo diesel**

Para determinação da viscosidade do óleo diesel em diferentes temperaturas, utilizou-se o viscosímetro capilar modelo SCHOTT CT 52 e a densidade do óleo diesel com o auxílio de um densímetro digital no LASSOP. (MARCA E MODELO)

## **4.3 Caracterização da espuma de poliuretano**

O estudo do desempenho de espumas de poliuretano, como material sorvente na remoção de óleo em ambiente marinho, seguiu diferentes metodologias encontradas na literatura. De acordo com os estudos de Tanobe (2007) e Duong & Burford (2005), Elias et al., (2016) foi possível observar as principais técnicas para caracterização do sorvente. Entre elas destacam-se a densidade aparente, morfologia (MEV), análise elementar (EDX), cristalinidade (DRX), determinação dos grupos funcionais (FTIR) e análise termogravimétrica (TGA).

### **4.3.1 Densidade aparente**

Utilizou-se um paquímetro Mecânico King Tools 150mm x 0,02mm, para medir o diâmetro e espessura das amostras e aferiu-se a massa das amostras em uma balança eletrônica.

### **4.3.2 Análise Morfológica (MEV)**

As amostras de espumas de PU foram previamente recobertas com uma camada fina de ouro (Figura 16) por deposição com um metalizador marca SANYU ELECTRON, modelo QUICK COATER SC-701, para análise por microscópio de varredura (MEV), marca SHIMADZU, modelo SSX-550 SUPERSCAN, com aumento de 18, 30 e 50 vezes, corrente de 10 mA, para avaliar a morfologia da superfície. Os ensaios foram realizados no Instituto de Física junto ao grupo de Óptica e Nanoscopia da Universidade Federal de Alagoas.

Figura 16. Preparação da amostra de poliuretano para microscopia (deposição de ouro)



Fonte. AUTOR (2017)

#### 4.3.3 Análise dos grupos funcionais (FTIR)

A estrutura dos grupos funcionais das amostras de PU foram investigadas através de um Espectrofotômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), SHIMADZU, IR-PRESTIGE-21, espectro total de  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  de resolução na faixa de análise e  $4\text{ cm}^{-1}$  no modo de transmitância. Os ensaios foram realizados no Instituto de Física junto ao grupo de Óptica e Nanoscopia da Universidade Federal de Alagoas para as espumas de poliuretano e o Laboratório de Tecnologia de Nanosistemas Carreadores de Substâncias Ativas – TecNano do Curso de Farmácia da Universidade Federal de Alagoas para a paina.

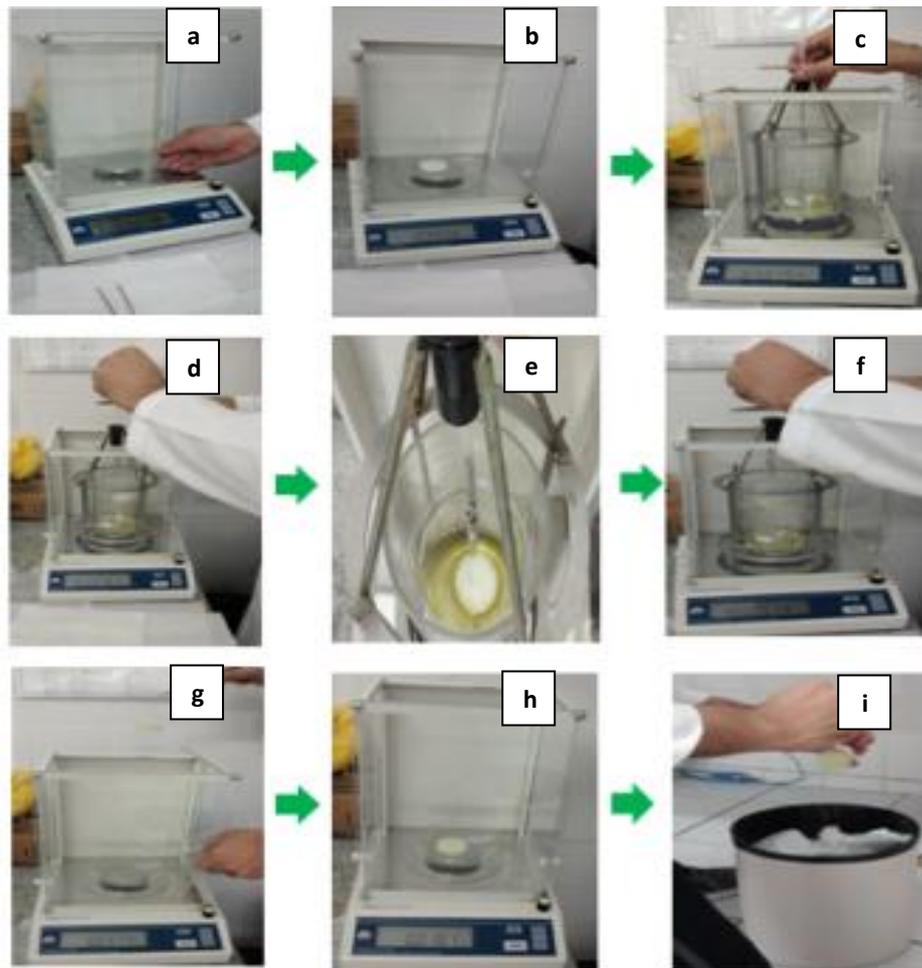
#### 4.3.4 Análise termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas foram realizadas em uma termobalança SHIMADZU, modelo DTG-60H, onde foram utilizados cadinhos de alumina e massas de aproximadamente 10 mg de amostra. Foi utilizada uma razão de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , na faixa de temperatura ambiente até  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , em atmosfera de ar sintético com vazão de  $10\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  no Laboratório de Síntese de Catalisadores (LSCat) da Universidade Federal de Alagoas.

#### 4.3.5 Capacidade de sorção em sistema estático a seco a temperatura ambiente

As amostras foram mergulhadas em béquer contendo 50 mL de óleo diesel e deixadas em contato com o líquido em tempos pré-determinados (5, 10, 15, 20, 25 e 30 min). Após o tempo de contato, as amostras foram suspensas e drenadas por 10 minutos, através do encaixe no dispositivo de metal (Figura 17) a temperatura ambiente de  $25^{\circ}\text{C} (\pm 1^{\circ}\text{C})$ .

Figura 17. Etapas do teste de capacidade de sorção



Fonte. AUTOR (2017)

A Figura 17 apresenta o passo a passo do procedimento usado no ensaio gravimétrico. Primeiramente na Figura 17 (a) e Figura 17 (b), tem-se a pesagem da amostra seca. Em seguida, Figura 17 (c), a amostra é imersa no líquido e então é aferido o peso da amostra seca. Na Figura 17 (d), tem-se a amostra seca submersa no líquido (óleo diesel) durante os tempos de contatos estabelecidos. Em seguida, na Figura 17 (e), a amostra é suspensa e deixa-se drenar por 10 minutos. Na Figura 17 (f), tem-se a aferição do peso final do sistema. Por fim, prepara-se a balança (Figura 17 (g)) para aferição do peso da amostra de poliuretano (Figura 17 (h)). A Figura 17 (i) apresenta o descarte da amostra. Esse procedimento foi realizado tanto com a espuma de poliuretano quanto para a paina.

#### 4.3. 6 Capacidade de sorção em sistema estático a seco e temperaturas variáveis

A sorção ou inchamento de um determinado componente pelo polímero pode ser representada pela massa total do líquido sorvido pela matriz polimérica em relação à

massa do polímero seco, conforme representado pela Equação 1. A determinação deste parâmetro foi realizada para analisar a afinidade do material pelos componentes e a capacidade de inchamento das membranas poliméricas, auxiliando na análise sobre sua influência na seletividade do processo de evaporação. (OLIVEIRA, 2012)

$$s = \left( \frac{W - W_0}{W_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

Onde, (S)= sorção total, ( $W_0$ )=massa do sorvente seco e ( $W$ )=massa do sorvente inchado.

As amostras foram mergulhadas em béquer contendo 50 mL de óleo diesel e deixadas em contato com o líquido em tempos pré-determinados (5, 15, 30 min) e temperaturas pré-selecionadas (10, 15 e 28°C). Utilizou-se um banho termostático para alterar a temperatura do meio em que o béquer estava contido. Após o tempo de contato, as amostras foram suspensas e drenadas por 10 minutos, através do encaixe no dispositivo de metal.

#### 4.3. 7 Grau de Hidrofobicidade

De acordo com teste de partição apresentado no trabalho de Duong & Burford (2005), Asdapour et al., (2016), Botelho (2013) e Tanobe (2007) as amostras foram cortadas em pequenos flocos (0.3 g) e logo após adicionadas a 40 mL de água destilada a temperatura ambiente (25 °C) sendo agitados vigorosamente com um bastão de vidro durante 3 minutos. Posteriormente adicionou-se 40 mL de hexano (agitação por 3 minutos), seguido de repouso por 5 minutos até completa separação de fases. Coletavam-se as espumas que ficaram em cada fase. O cálculo do grau de hidrofobicidade foi efetuado de acordo com a Equação 2.

$$\% \text{ Hidrofobicidade} = \frac{m \text{ de PU (1)} - m \text{ de PU (2)}}{m \text{ de PU}_{\text{total}}} \times 100 \quad (2)$$

onde: m (1) : massa de PU (g) na fase orgânica e m (2) : massa de PU (g) na fase aquosa.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Caracterizações do óleo diesel

As propriedades do líquido avaliadas nesse estudo referem-se à viscosidade e densidade. Uma vez que o estudo levou em consideração a variação da temperatura do meio, aferiu-se a viscosidade e a densidade nas temperaturas estudadas. A Tabela 1 apresenta os resultados encontrados nas análises. A densidade do óleo não variou significativamente com a

mudança da temperatura, por isso não é apresentado nesse trabalho. Já a viscosidade é fortemente dependente da temperatura, devendo ser este fator levado em conta durante a avaliação dos ensaios de sorção.

Tabela 1. Viscosidade do óleo diesel em diferentes temperaturas

Temperatura (°C)	Tempo (s)	Viscosidade cinemática (cSt)
10	82	7,30
15	62	5,00
25	48	4,27
28	45	4,01

Fonte. AUTOR (2017)

A densidade do óleo diesel, aferida por densímetro digital, a uma temperatura de 26,5°C foi de 0,8249 g/cm<sup>3</sup>.

As propriedades do óleo estudado aproximou-se daquelas estudadas por Tanobe (2007), que avaliou o perfil da sorção de óleo diesel marítimo em diferentes concentrações de óleos/água nas temperaturas de 15 e 25 °C. Foi observado que a temperatura influenciou ligeiramente de modo positivo na capacidade de sorção, pois a viscosidade tendo dobrado de valor em relação à temperatura de 25°C, favorece a ancoragem e a sorção do óleo nos poros do polímero. O perfil de sorção para o óleo diesel não sofreu alterações significativas com a variação da temperatura, visto que este óleo possui uma viscosidade baixa e a mobilidade do mesmo não variou para que se pudesse observar grande diferença na sorção, diferente do que ocorreu com o óleo-cru, onde a relação das viscosidades do óleo em relação ao diesel é da ordem de 30 vezes.

No estudo de Kumpanenko et al., (2015), observou-se que frações leves do petróleo como a gasolina e óleo diesel saturam o sorvente em períodos relativamente curtos de tempo (não mais do que 30 min), enquanto frações mais pesadas de petróleo bruto causou saturação em intervalos de tempo de 50 minutos ou mais.

## 5.2 Caracterização da fibra de poliuretano

### 5.2.1 Densidade aparente

As amostras de PU contendo um diâmetro aproximado de 35 mm e espessura aproximada de 70 mm, foram medidas com um paquímetro e aferidas seu peso em uma

balança eletrônica com precisão de 0,0001 g. O valor foi reportado como massa total (kg) da amostra de espuma por unidade de área (m<sup>2</sup>), sendo denominada densidade aparente do material (massa do material com os poros ou vazios). Utilizaram-se quatro espumas e o resultado é mostrado a seguir na Tabela 2.

Tabela 2. Densidade aparente das amostras de poliuretano

<b>Amostra</b>	<b>Densidade Aparente (kg/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Densidade aparente média (kg/cm<sup>3</sup>)</b>
1	21,95	
2	20,40	
3	19,89	20,39±0,78
4	19,33	

Fonte. AUTOR (2017)

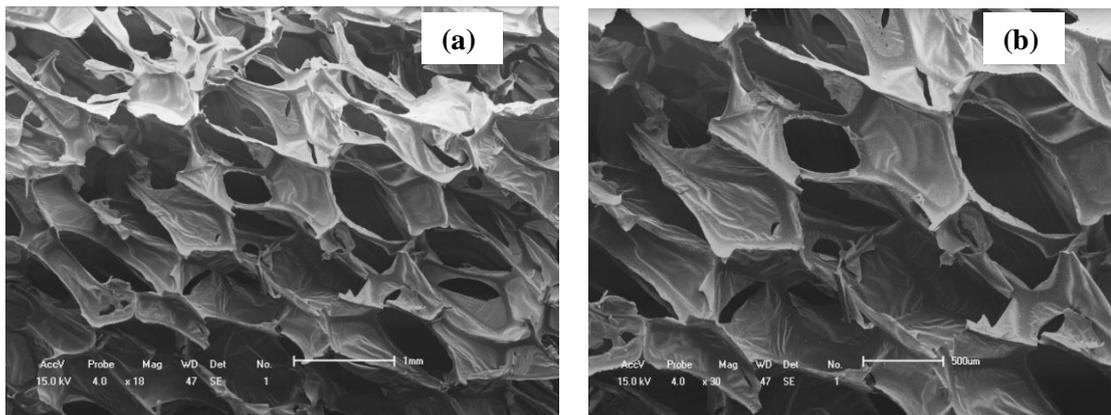
Tanobe (2007) avaliou o uso de espumas de poliuretano flexíveis oriundas de reciclagem primária na sorção de óleo. Espumas com densidade de 13 kg/cm<sup>3</sup> e 17 kg/cm<sup>3</sup> apresentaram maior capacidade de sorção (sistema seco), sendo 59,9 g/g e 46,7 g/g, respectivamente. Duong e Burford (2005) estudaram espumas de poliuretano provenientes de embalagens com quatro densidades diferentes. Foi observado no estudo que as espumas leves, com densidade de 6 kg/m<sup>3</sup> são capazes de aumentar seu peso quase 100 vezes, enquanto que a espuma mais densa (9 kg/m<sup>3</sup>) sorveu cerca de 4 g de óleo por grama da espuma de poliuretano.

### 5.2.2 Análise da Morfologia das Espumas por Microscopia Eletrônica de varredura (MEV)

Uma visão ampliada do interior da estrutura celular é obtida através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), a qual reproduz as relações tridimensionais das células transversas e as membranas celulares. (TANOBE 2007)

Através das imagens de MEV apresentadas na Figura 20 (a) e (b) podem-se obter as informações sobre a morfologia da superfície dessas espumas.

Figura 18. Fotomicrografia de MEV da espuma de PU: (a) PU (18x) (b) PU (30x)

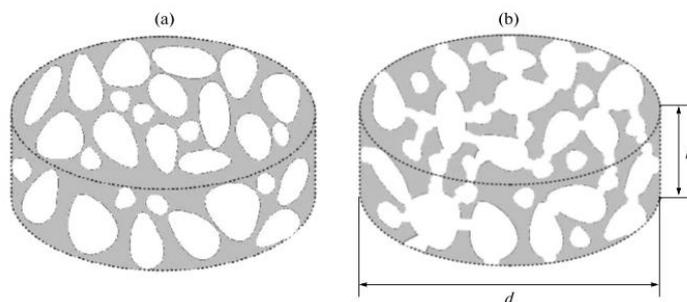


Fonte. AUTOR (2017)

Observa-se nas fotomicrografias a existência de poros não uniformes. Essa heterogeneidade na forma e tamanho das células é considerada normal quando se trata de materiais celulares de PU. Nota-se também que algumas células permanecem como um filme fino não colapsado. Esse fenômeno ocorre durante a fase de espumação sendo comum algumas células permanecerem parcialmente fechadas. (TANOBE, 2007)

O grau de abertura da célula também interfere na capacidade de sorção. Segundo Kumpakenko et al., (2015), esse grau de abertura, apresentado na Figura 19, é responsável pela permeabilidade do material.

Figura 19. Fragmentos de espumas de poliuretano



Fonte. KUMPANENKO et al., (2015)

Observa-se na Figura 19 fragmentos de espumas de poliuretano com as células fechadas (Figura 19a) e com células parcialmente abertas (Figura 19b).

Shuai et al., (2015), apresenta imagens do MEV para esponja de PU não modificada e para esponja modificada (PDMS-TiO<sub>2</sub>-PU), que exibem uma estrutura porosa semelhante. No

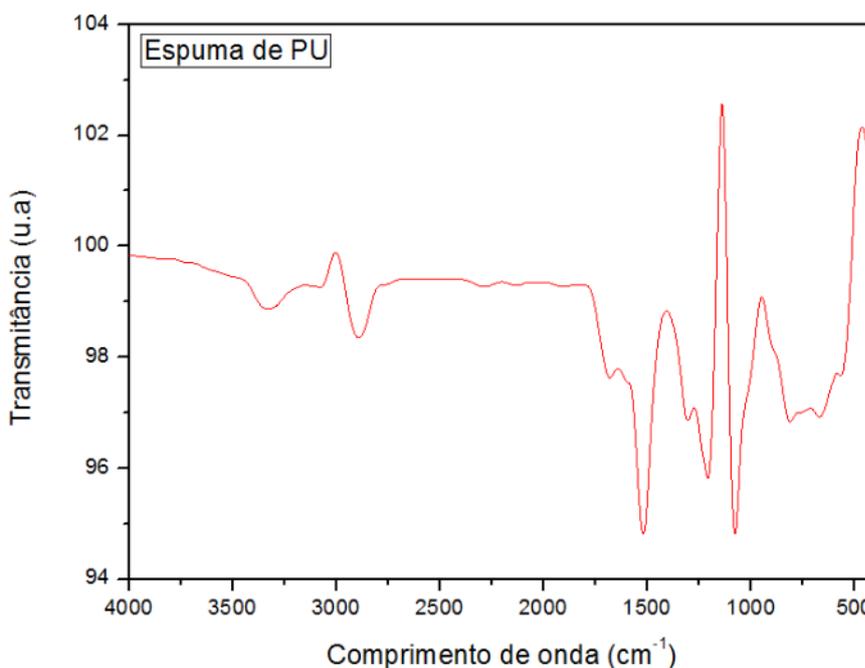
entanto, a esponja de PU apresenta uma superfície de esqueleto lisa, enquanto que a esponja PDMS-TiO<sub>2</sub>-PU apresenta uma superfície de esqueleto áspera devido à introdução da película composta de PDMS-TiO<sub>2</sub> na esponja de PU.

Todas as espumas estudadas por Pinto et al., (2016), apresentaram uma estrutura de célula aberta, com praticamente todos os poros disponíveis para armazenar óleo. No entanto, diferenças significativas são encontradas em termos do grau de conectividade dos poros. Segundo os pesquisadores, quanto menor o tamanho dos poros, mais estreita é a distribuição de tamanho para todos os casos, indicando que as espumas com tamanhos de poro menores têm uma morfologia mais homogênea.

### 5.2. 3 Análise dos grupos funcionais (FTIR)

Para efeito de caracterização, a Figura 20 apresenta o espectro de FTIR da amostra de poliuretano.

Figura 20. Análise dos grupos funcionais (FTIR)



Fonte. AUTOR (2017)

Na Figura 20, o pico em 3340 cm<sup>-1</sup>, relaciona-se à vibração O-H, provavelmente devido à sua existência em poliálcool não reagido (reação de poliálcool com isocianato), como relatado por Nikkhah et al., (2014). Bandas nas regiões 2976-2800 cm<sup>-1</sup> estão relacionadas a vibração do grupo funcional -CH<sub>2</sub> e -CH nas cadeias carbônicas (NIKKHAH et al., 2014), provavelmente associada aos grupos metilênicos presentes no isocianato (TANOBE, 2007). O

pico com o número de onda de  $1730\text{ cm}^{-1}$  relaciona-se ao grupo funcional uretano e o grupo funcional carbonilo existentes na ligação de uretano. A banda na região  $1540\text{ cm}^{-1}$  está associada a presença de amidas secundárias que tem relação direta com a hidrofobicidade do material sorvente (ASADPOUR et al., 2016). A banda na região de  $1388\text{ cm}^{-1}$  refere-se a presença de ligações C-O-C (grupo éter) e a banda na região de  $1067\text{ cm}^{-1}$  está associada a segmentos rígidos de ligações uretânicas. As presenças dessas ligações uretânicas possibilitam confirmar que o material estudo refere-se ao poliuretano.

A Tabela 3 fornece um resumo das regiões e o número de onda com as suas respectivas atribuições, características dos sistemas de poliuretanos.

Tabela 3. Principais bandas detectadas no FTIR da espuma de PU

Absorção (cm-1)	Descrição
3446-3140	N-H Vibração de estiramento
2976-2800	Grupos metilênicos – Vibração de estiramento
1540	Amida II
1388	Grupo éter – vibração de estiramento
1067	Segmento rígido uretânico – vibração de estiramento

Fonte. TANOBE (2007)

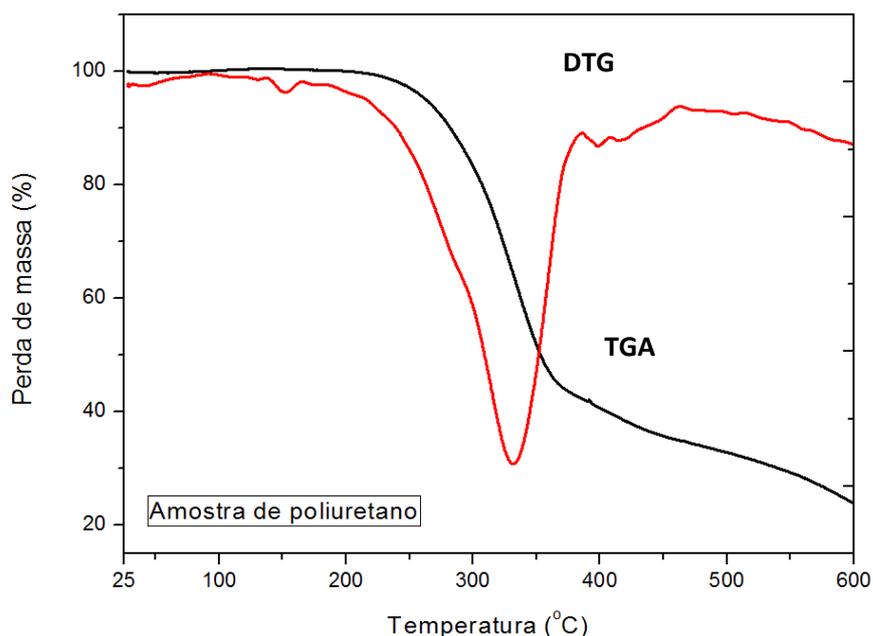
Vale ressaltar que o espectro para amostras de poliuretano sem tratamento superficial (TANOBE, 2007; KUMPANENKO et al., 2015; PINTO et al., 2016) são semelhantes a Figura 21, diferindo apenas na banda da região de  $3500\text{ cm}^{-1}$  a  $3000\text{ cm}^{-1}$  que se refere ao teor de água no material que está diretamente associada a formulação para obtenção de diferentes densidades.

O elemento estrutural e característico de praticamente todos os poliuretanos é o grupo uretano, resultado principalmente da reação entre o isocianato ( $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ ) com um álcool ( $-\text{OH}$ ).

#### 5.2.4 Análise termogravimétrica (TGA)

A Figura 21 apresenta a análise termogravimétrica da amostra de poliuretano onde a curva em preto refere-se à curva de TGA e a curva em vermelho a curva de DTG. De acordo com os termogramas, foi observado que as amostras sofrem dois estágios de perda de massa.

Figura 21. Curva de uma análise TGA de PU



Cardoso (2010) estudou as características de uma espuma rígida de poliuretano derivado de óleo de mamona. A espuma é muito utilizada nos forros como forma de isolante térmico. De acordo com a TGA da amostra de poliuretano, foi observado que o processo total de decomposição ocorre em duas etapas, tendo início em 170°C. A primeira etapa está associada à quebra das ligações uretanas e a segunda a quebra das ligações ésteres.

Observa-se na Figura 21 um estágio de degradação próximo de 300°C. De acordo com Oliveira (2012) o primeiro estágio de degradação ocorre entre 330 e 370°C e pode ser atribuída a degradação do grupo uretano. Um segundo estágio, corresponde à degradação efetiva da cadeia de carbono com grande perda de massa. De acordo com a Figura 21, esse segundo estágio de degradação foi observado próximo a 450°C.

Oliveira (2012) relata que a degradação térmica do poliuretano modificado é muito parecida com o poliuretano original, indicando que com a modificação não houve aumento significativo na resistência térmica.

### 5.3 Sorção estática a seco da espuma de PU e paina no diesel ( $T_{\text{ambiente}}$ )

Para os testes de sorção a seco, sem a presença de água, utilizando apenas óleo diesel S-10 e as amostras de poliuretano e paina nos tempos de contato pré-determinados de contato, construiu-se a Tabela 4 com os principais resultados da análise.

Tabela 4. Teste de sorção estática a seco ( $T_{\text{amb}}$ )

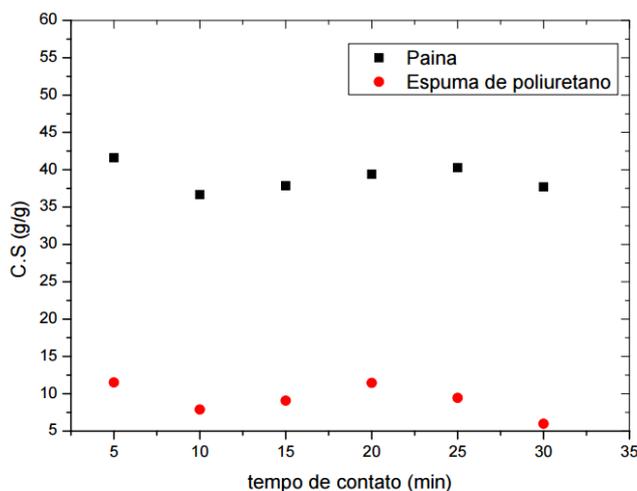
Material Sorvente	Tempo de contato (min)	Capacidade de sorção (g/g)	Capacidade de sorção (%)	Média	Desvio padrão
Espuma de poliuretano	5	11,52	1152	11,76	0,34
	10	7,89	789	7,77	0,17
	15	9,07	907	8,14	0,93
	20	11,45	1145	7,70	0,07
	25	9,45	945	9,27	0,25
	30	5,99	599	5,97	0,02
Paina	5	41,61	4161	37,14	6,31
	10	36,67	3667	36,00	0,943
	20	37,86	3786	36,08	2,516
	25	39,40	3940	35,88	4,97
	30	40,28	4028	37,70	3,64

Fonte. AUTOR (2017)

De acordo com a Tabela 4, a espuma de poliuretano, objeto de estudo, apresenta maior capacidade de sorção em 5 minutos (11,76 g/g). No mesmo tempo de contato a paina apresentou uma capacidade de sorção três vezes maior, o que demonstra sua potencialidade quanto à sorção de óleo. Em relação ao perfil de drenagem de ambos os materiais, observou-se nas análises de bancada que a paina cessa seu gotejamento antes que a espuma de poliuretano. Bazargan et al., (2015) explicam que imediatamente após a remoção do adsorvente sobre o líquido, as forças gravitacionais agem sobre o sistema, causando a remoção rápida de grandes quantidades de óleo a partir do adsorvente. Como mais óleo é perdido e a drenagem progride, o óleo remanescente do adsorvente torna-se menos suscetíveis a gotas. A espuma de poliuretano leva um pouco mais de tempo de drenagem se comparado a paina. Observa-se na Figura 22 que com a passagem do tempo, menos óleo é perdido devido à queda da força gravitacional. O processo continua até que a gravidade não seja forte o suficiente para remover todo o óleo a mais do sorvente. A capacidade de absorção de

equilíbrio ( $C_e$ ) pode ser definida como a capacidade de adsorção no momento em que não há mais gotas de líquido.

Figura 22. Capacidade de sorção estática a seco ( $T_{\text{ambiente}}$ )



Fonte. AUTOR (2017)

A estrutura de poros permite uma difusão rápida do óleo e grande acúmulo deste. O fato da paina apresentar essa alta capacidade de sorção está associada a sua estrutura. Além disso, a mobilidade é facilitada no meio poroso menos denso. (TANOBE, 2007).

Ferreira (2009) estudou a capacidade de sorção de duas fibras de semente (kapok e algodão) e três fibras folhosas (folha do abacaxizeiro, de sisal e de curauá) em caso de derramamento de petróleo acidental no mar e na análise morfológica da superfície da fibra de kapok, foi revelado a existência de lúmen, cerca de 77% do volume da fibra. Segundo o autor, devido a essa estrutura tubular, o fenômeno da capilaridade favorece a retenção de óleo no interior da fibra de kapok.

De acordo com Ferreira (2009), a fibra de kapok apresenta um grau de sorção maior que a fibra de algodão devido a sua estrutura tubular, que possui ação capilar, retendo o petróleo dentro da fibra (absorção). Entretanto, nada pode ser afirmado quanto a sorção de óleo na superfície. A lignina atua como material adesivo entre as fibras, além de conferir dureza e rigidez a parede celular.

A baixa retenção da espuma de poliuretano em relação a fibra de paina pode ser explicada por sua porosidade que na presença de óleo de baixa viscosidade apresenta-se limitada.

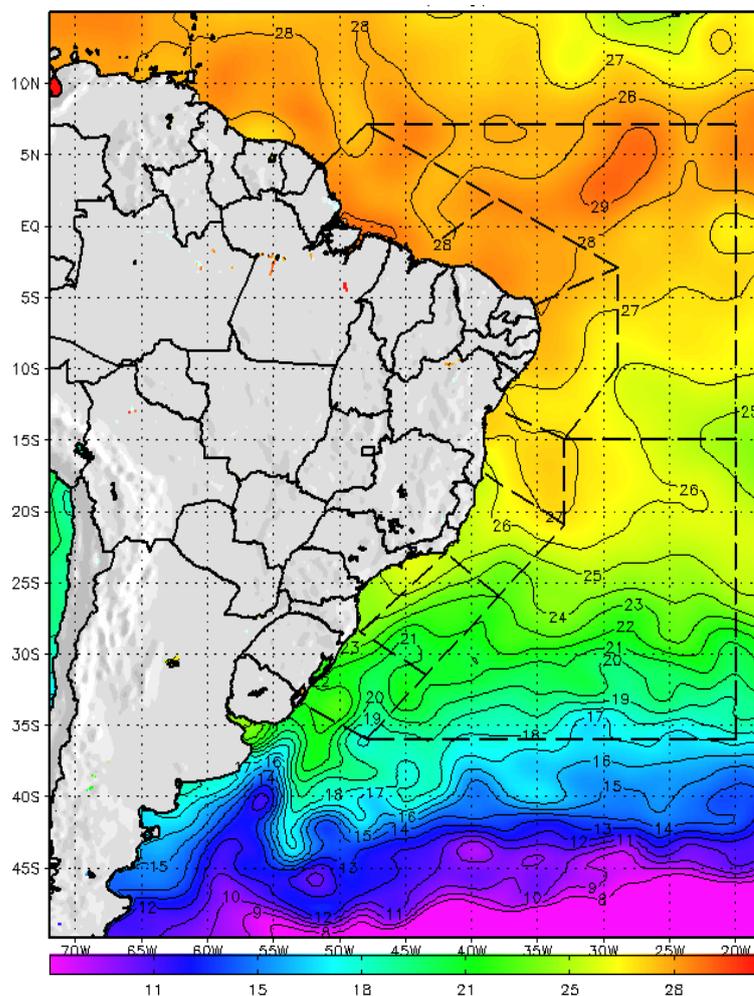
Segundo Kumpanenko et al.,(2015) a capacidade de sorção do poliuretano depende substancialmente do grau de abertura da célula, que é responsável pela permeabilidade do

material. Segundo os autores, frações leves do petróleo como a gasolina e óleo diesel saturam o sorvente em períodos curtos de tempo (não mais que 30 minutos), enquanto frações mais pesadas de petróleo bruto causam a saturação em intervalos de tempo maiores que 50 minutos.

#### 5.4 Capacidade de sorção em diesel marítimo em diferentes temperaturas

Primeiramente foi estabelecido as temperaturas as quais o meio estaria para simular o efeito da temperatura no sistema. De acordo com o mapa náutico da marinha brasileira (Figura 23) tem-se a temperatura superficial da costa brasileira. Observa-se no mapa (Figura 23) que a maior parte da costa brasileira possui temperaturas acima de 25°C e a região Sul, temperaturas de 16 a 8°C. Para simular um derramamento em águas superficiais quentes e frias, escolheu-se trabalhar com as temperaturas 10, 15 e 28 °C.

Figura 23. Temperatura da superfície do mar (Costa brasileira)



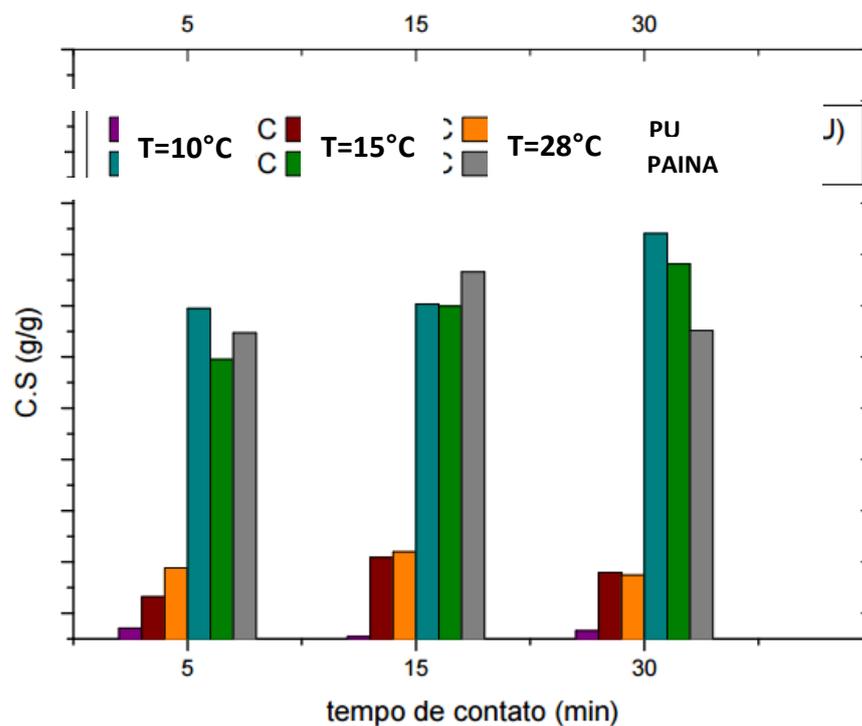
Fonte. <https://www.mar.mil.br/dhn/chm/meteo/>

Os resultados do teste de sorção a seco em diferentes temperaturas é apresentado na Tabela 5 e Figura 24.

Tabela 5. Capacidade de sorção estática a seco em diferentes temperaturas

Material Sorvente	Tempo de contato (min)	Temperatura (°C)	Capacidade de sorção (g/g)	Capacidade de sorção (%)	Média	Desvio padrão
Espuma de poliuretano	5	10	12,77	1276,81	10,275	2,495
	15		11,16	1116,18	9,245	1,915
	30		13,05	1305,47	10,73	2,32
	5	15	8	800	7,3	0,7
	15		11,33	1133,38	10,89	0,44
	30		9,85	984,86	9,41	0,44
	5	28	9,43	943,36	9,25	0,18
	15		10,98	1098,77	9,94	1,04
	30		8,83	883,87	8,74	0,089
Paina	5	10	36,11	3611,28	34,74	1,93
	15		33,96	3396,70	35,15	1,68
	30		44,92	4492,68	42,04	4,07
	5	15	32,80	3280,97	29,76	4,30
	15		36,81	3681,08	34,95	2,62
	30		41,89	4189,39	39,07	3,98
	5	28	32,51	3251,39	32,34	0,24
	15		41,42	4142,31	38,30	4,40
	30		33,38	3338,96	32,58	1,13

Figura 24. Sorção estática a seco em diferentes temperaturas do meio



Observou-se na Tabela 6 que a maior capacidade registrada ocorreu a 10 °C e 30 min de tempo de contato, sendo 13,05 g/g para a espuma de poliuretano e 44,92 g/g para a paina. A menor capacidade de sorção registrada ocorreu a 28°C e 15 min de tempo de contato, sendo 10,98 g/g para espuma de poliuretano e 41,42 g/g para a paina. Na temperatura de 15°C observou-se que em 15 min de sorção a espuma de poliuretano sorveu 11,33 g de óleo diesel para cada grama de sorvente, enquanto que a paina sorveu 41,89 g de óleo diesel para cada grama de sorvente. Na Figura 24 o aumento do tempo e da temperatura, provoca um aumento da capacidade de sorção da espuma de poliuretano. Observa-se que no tempo de contato de 30 minutos, a capacidade de sorção do poliuretano aumenta, enquanto que a da paina diminui a medida que a temperatura aumenta.

Com o aumento do tempo de sorção, houve um aumento da capacidade de sorção das espumas. Além disso, a estrutura dos poros permite uma difusão rápida de óleo e grande acúmulo deste, proporcionando uma excelente sorção de óleo diesel.

De acordo com Ifelebuegue e Momoh (2015) que estudaram a capacidade de sorção de resíduos de coco com óleo vegetal e óleo diesel, a capacidade de sorção diminuiu com o aumento da temperatura.

### **5.5 Grau de Hidrofobicidade**

O teste da hidrofobicidade demonstrou a elevada hidrofobicidade dos materiais estudados. A paina mostrou um valor de 98%, significando que o material tem baixa afinidade com a água. A espuma de poliuretano também apresentou uma alta taxa de hidrofobicidade (96%). A seguir na Figura 25, têm-se imagens do teste de partição com o hexano para determinação do grau de hidrofobicidade. A imagem (a) refere-se ao poliuretano, enquanto que o (b) a paina.

Figura 25. Determinação do grau de hidrofobicidade (partição hexano/água)



Fonte. AUTOR (2017)

Segundo Annunciado (2005), o baixo teor de água sorvido pela paina pode, em parte ser explicado pela sua alta hidrofobicidade. Em seu trabalho a paina apresentou 97% de hidrofobicidade. De acordo com Tanobe (2007) a hidrofobicidade das espumas, determinadas pelos testes de partição hexano/água corresponde às características químicas do material e geralmente são associadas às forças de van der Waals e a adsorção física.

O grau de hidrofobicidade dos materiais pode ser explicada pela presença de grupos funcionais responsáveis pela tomada de óleo. De acordo com Ifelebuegu e Momoh, 2015 e Likon et al., 2013, estes grupos incluem O-H, N-H, C-S e grupos C = O. A influência da morfologia da superfície sobre a adsorção pode ser visto em excelentes adsorventes como sementes de sumaúma (kapoc) e do gênero *populus* cujas estruturas ocas são revestidas com cera proporcionando uma grande área de superfície para adsorção.

## 6. CONCLUSÃO

A procura por tratamentos oleosos eficiente, de baixo custo e ambientalmente sustentáveis fazem dos adsorventes uma alternativa promissora na redução de contaminantes oleosos e na redução de passivos ambientais, como é o caso da reutilização de polímeros de lenta degradação aplicados ao derramamento de óleo em ambiente aquático. O espectro do FTIR apresentou as principais regiões atribuídas aos grupos funcionais, entre elas o pico em  $3340\text{ cm}^{-1}$ , relacionada à vibração O-H e que possui afinidade com compostos polares como a água (ASADPOUR et al., 2016). Tem-se dois estágios de degradação do material na análise termogravimétrica (TGA) como encontrado na literatura. Observou-se que o primeiro estágio de degradação ocorre entre  $330$  e  $370^{\circ}\text{C}$  e pode ser atribuída a degradação do grupo uretano e segunda degradação entre  $400$  e  $500^{\circ}\text{C}$ .

Nota-se nos ensaios gravimétricos que a paina possui maior capacidade de sorção do óleo diesel quando comparado ao poliuretano, no entanto a espuma de poliuretano apresenta uma estabilidade maior. Observou-se que a medida que o tempo e a temperatura aumentava, a capacidade de sorção do material também aumentava. Enquanto que a paina variava. No teste de sorção estática a seco e temperatura ambiente, a maior capacidade de sorção registrada foi  $11,76\text{ g/g}$  e  $37,70\text{ g/g}$  para a espuma de poliuretano e paina, respectivamente. O tempo de drenagem estabelecido ( $10\text{ min}$ ) favoreceu aos ensaios gravimétricos. A baixa retenção da espuma de poliuretano em relação a fibra de paina pode ser explicada por sua porosidade que na presença de óleo de baixa viscosidade apresenta-se limitada. A estrutura tubular (lúmen) da paina favorece o fenômeno da capilaridade e retenção de óleo em seu interior. Na sorção estática a seco variando a temperatura ( $10$ ,  $15$  e  $28^{\circ}\text{C}$ ), observou-se que a maior capacidade registrada ocorreu a  $10^{\circ}\text{C}$  e  $30\text{ min}$  de tempo de contato, sendo  $13,05\text{ g/g}$  para a espuma de poliuretano e  $44,92\text{ g/g}$  para a paina.

Analisando a hidrofobicidade dos materiais a partir do teste de partição com o hexano e água comprovou-se que os materiais tem algo grau de hidrofobicidade,  $96\%$  e  $98\%$  para a espuma de poliuretano e paina, respectivamente.

## 7. SUGESTÕES

Estudo de um compósito envolvendo espumas de poliuretano proveniente de reciclagem e a paina *in natura*, para estudo da capacidade de sorção estática e dinâmica em óleos leves;

Estudo das propriedades morfológicas, térmicas e físicas da paina/kapok e aplicação da fibra no tratamento de águas oleosas;

Estudo capacidade de sorção estática e dinâmica da paina em óleos leves e pesados a temperaturas abaixo de 10°C;

Avaliação da capacidade de sorção estática e dinâmica da espuma de poliuretano no óleo cru em ambientes de temperaturas abaixo de 10°C;

## REFERÊNCIAS

ADEBAJO, M. O., FROST, R. L., KLOPROGGE, J. T., CARMODY, O., AND KOKOT, S.; Porous Materials for Oil Spill Cleanup: A Review of Synthesis and Absorbing Properties, *J. Porous Mater.*, v. 10, n. 3, 2003, p. 159–170.

AL-MAJED, A. A., ADEBAYO, A. R., & HOSSAIN, M. E.; A sustainable approach to controlling oil spills. *Journal of environmental management*, v.113, p.213-227, 2012.

ANÁLISE INSTRUMENTAL APLICADA A POLÍMEROS. Disponível em: <[https://chasqueweb.ufrgs.br/~ruth.santana/analise\\_instrumental/aula2p.html](https://chasqueweb.ufrgs.br/~ruth.santana/analise_instrumental/aula2p.html)>. Acesso em 25 de Fevereiro de 2017.

ANNUNCIADO, Teoli Rodrigues. **Estudo da chorisia speciosa e outras fibras vegetais Como sorventes para o setor de Petróleo.** 2005, 106f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

ARAÚJO, M. J. F., MULLINARI, D. R., ARAÚJO, M. V. F. Sorção de óleo diesel a partir da reutilização de garrafas PET. Cadernos UNIFOA. Volta Redonda, n.29, 2015.

ASADPOUR, R., SAPARI, N. B., ISA, M. H., & KAKOOEI, S.; Acetylation of oil palm empty fruit bunch fiber as an adsorbent for removal of crude oil. *Environmental Science and Pollution Research*, 1-11, 2016.

BARA, R.P.; Aplicação de materiais sorventes alternativos para a limpeza de águas contaminadas por óleos. Dissertação de mestrado.Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011. 93p.

BAYAT, A., AGHAMIRI, S. F., MOHEB, A., & VAKILI-NEZHAAD, G. R.; Oil spill cleanup from sea water by sorbent materials. *Chemical engineering & technology*, v.28,n.12,p.1525-1528, 2005.

BAZARGAN, A., MCKAY, G., & TAN, J.; Standardization of Oil Sorbent Performance Testing. *Journal of Testing and Evaluation*, v.43, n.6, p. 1271-1278, 2015.

BONI, H.T.; Aplicação de biomassa na redução do teor de óleos e graxas presentes em efluentes aquosos. Dissertação mestrado. Universidade Federal do Paraná, Florianópolis, 2012. 121p.

BOTELHO, A. L. S.; Desenvolvimento de flakes para sorção de petróleo a partir de sacolas plásticas. Dissertação de mestrado, Fundação Oswaldo Aranha do Campus Três Poços, Volta Redonda, 2013, 64p.

CARDOSO, G.T.; Aplicação de biomassa na redução do teor de óleos e graxas presentes em efluentes aquosos. Dissertação de mestrado, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010, 84p.

COELHO, M. P. G.; Avaliação do potencial das fibras de Ceiba Pentandra (Kapok) e Calotropis Procera como adsorventes de petróleo. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2015. 83 p.

DERANI, G.B., CAVALHEIRO, E.T.G.; Princípios e aplicações de análise térmica. Material de apoio. Universidade Federal de São Paulo, São Carlos, 2012. 48p.

DUONG, HIEN T.T; BURFORD, R.P.; Effect of Foam Density, Oil Viscosity, and Temperature on Oil Sorption Behavior of Polyurethane. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 99, p.360-367, 2006.

ELIAS, E., COSTA, R., MARQUES, F., OLIVEIRA, G., GUO, Q., THOMAS, S., & SOUZA, F. G. (2015). Oil-spill cleanup: The influence of acetylated curaua fibers on the oil-removal capability of magnetic composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 132(13), 4–11. <http://doi.org/10.1002/app.41732>

FERREIRA, T. R.; Sorção de petróleo por fibras vegetais. Dissertação Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

FIGUEIREDO, A. S.; Uso de compósitos magnetizáveis baseados em poli (succinato de butileno) para a remoção de petróleo. Projeto de Graduação. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

FIORINI, E.J.; Fourier Transform Infrared Spectroscopy. Material de Apoio. Universidade Federal de Campinas. 2000.

FLORENTINO, W. M., & MULINARI, D. R. Sorção de óleo diesel em biocompósitos de PU. X Encontro brasileiro sobre adsorção. 2014.

IFELEBUEGU, A. O., & MOMOH, Z.; An Evaluation of the Adsorptive Properties of Coconut Husk for Oil Spill Cleanup. *adsorption*, v. 6, n.7, p.8, 2015. INTERNATIONAL TANKER OWNERS POLLUTION FEDERATION - ITOPF. Disponível em: < <http://www.itopf.com/> >. Acesso 08 de Maio de 2016.

KHAN, E., VIROJNAGUD, W., & RATPUKDI, T.; Use of biomass sorbents for oil removal from gas station runoff. *Chemosphere*, v.57, n.7, p.681-689, 2004.

KLOSS, J. R. (2007). Síntese e Caracterização de Poliuretanos Biodegradáveis à Base de Poli(e-Caprolactona) Diol. *Polymer*, 231.

KUMAR, A., SHARMA, G., NAUSHAD, M., & THAKUR, S.; SPION/ $\beta$ -cyclodextrin core-shell nanostructures for oil spill remediation and organic pollutant removal from waste water. *Chemical Engineering Journal*, v. 280, p. 175-187, 2015.

KUMPANENKO, I. V, ROSCHIN, A. V, IVANOVA, N. A., PANIN, E. O., & SAKHAROVA, N. A. (2015). Application of Sorbents to the Collection of Crude Oil and Refined Product Spills. *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 9(2), 295–299. <http://doi.org/10.1134/S1990793115020232>

LIKON, M , EMŠKA , M , DUCMAN, V , & ŠVEGL, F ; Populus seed fibers as a natural source for production of oil super absorbents. *Journal of environmental management*, v.114, p.158-167, 2013.

LIM, T. T., & HUANG, X.; Evaluation of kapok (*Ceiba pentandra* (L.) Gaertn.) as a natural hollow hydrophobic-oleophilic fibrous sorbent for oil spill cleanup. *Chemosphere*, v. 66, n.5, p. 955- 963, 2007.

LOPES, C. F., CARVALHO MILANELLI, J. C., & FERNANDES POFFO, I. R.; Ambientes costeiros contaminados por óleo. Procedimentos de limpeza: manual de orientação. Secretaria de Estado do Meio Ambiente, 2007.

MULLINARI, D. R. (2015). Sorção de óleo diesel a partir da reutilização de garrafas PET Sorption of diesel oil from reusing of pet bottles, 21–31.

NABEEL RASHIN, M., KUTTY, R. G., & HEMALATHA, J.; Novel coconut oil based magnetite nanofluid as an ecofriendly oil spill remover. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.53, n.40, p.15725-15730, 2014.

NIKKHAH, A. A., ZILOUEI, H., ASADINEZHAD, A., & KESHAVARZ, A.; Removal of oil from water using polyurethane foam modified with nanoclay. *Chemical Engineering Journal*, v.262, p.278-285, 2015.

OLIVEIRA, D.R.; Síntese e caracterização de membranas de poliuretano modificadas por reticulação e por incorporação de nanopartículas de sílica. Tese de doutorado. COPPE, Rio de Janeiro, 2012. 118p.

PAULAUSKIENĖ, T , & JUCIKĖ, I ; Aquatic oil spill cleanup using natural sorbents *Environmental Science and Pollution Research*, v.22,n.19, 14874-14881, 2015.

PINTO, J., ATHANASSIOU, A., & FRAGOULI, D. (2016). Effect of the porous structure of polymer foams on the remediation of oil spills. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 49(14), 145601. <http://doi.org/10.1088/0022-3727/49/14/145601>

RODRIGUES, E. M.; Prospecção de bactérias degradadoras de petróleo e avaliação de potenciais estratégias de biorremediação para a degradação de hidrocarbonetos na ilha da trindade. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2014.

SALEEM, J., NING, C., BARFORD, J., & MCKAY, G. (2015). Combating oil spill problem using plastic waste. *Waste Management*, 44, 34–38. <http://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.06.003>.

SHUAI, Q., YANG, X., LUO, Y., TANG, H., LUO, X., TAN, Y., & MA, M.; A superhydrophobic poly (dimethylsiloxane)-TiO<sub>2</sub> coated polyurethane sponge for selective absorption of oil from water. *Materials Chemistry and Physics*, v.162, p.94-99, 2015.

SOARES, M. S., ANDRADE, G. S. S., & CASTRO, H. F. D. E. (2012). Síntese e caracterização de espumas de poliuretano para imobilização de células íntegras, 1051–1060.

SOUZA, Cintia Rodrigues de et al. **Sumaúma (Ceiba pentandra (L.) Gaerth)**. Manaus: Embrapa Amazônia Ocidental, 2005. 22 p.

TANOBE, V. O. A.; Desenvolvimento de sorventes à base de espumas de poliuretanos flexíveis para o setor de petróleo. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007, 153p.

THOMAS, J. E.; Fundamentos de Engenharia de Petróleo. Editora Interciência e Petrobrás, Rio de Janeiro, 2001, 271p.

VENKATANARASIMHAN, S., & RAGHAVACHARI, D.; Epoxidized natural rubber–magnetite nanocomposites for oil spill recovery. *Journal of Materials Chemistry A*, v.1,n.3, p.868-876, 2013.

WANG, Jintao; ZHENG, Yian; WANG, Aiqin. Effect of Kapok fiber treated with various solvents on oil absorbency. **Industrial crops and products**, v40, p178-184, 2012.2.

ZHU, Q., CHU, Y., WANG, Z., CHEN, N., LIN, L., LIU, F., & PAN, Q.; Robust superhydrophobic polyurethane sponge as a highly reusable oil-absorption material. *Journal of Materials Chemistry A*, v.1, n.17, p. 5386-5393, 2013.