



CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS
E TECNOLOGIAS – PGEPROTEC

AVALIAÇÃO DOS PROCESSOS DE SORÇÃO DE ÓLEOS EM
MANTAS NÃO TECIDAS DE PP

Marcelo Zaro

Caxias do Sul, dezembro de 2014

Marcelo Zaro

AVALIAÇÃO DOS PROCESSOS DE SORÇÃO DE ÓLEOS EM MANTAS NÃO TECIDAS DE PP

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, visando a obtenção de grau de Mestre em Engenharia de Processos e Tecnologias, orientado pela Dra. Camila Baldasso e co-orientado pela Dra. Mára Zeni Andrade

Caxias do Sul, dezembro de 2014

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
UCS - BICE - Processamento Técnico

Z38a Zaro, Marcelo, 1985-
Avaliação dos processos de sorção de óleos em mantas não tecidas de
PP / Marcelo Zaro. – 2014.
103 f. : il. ; 30 cm

Apresenta bibliografia.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de
Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologia, 2014.

Orientadora: Profa. Dra. Camila Baldasso. Coorientadora: Profa. Dra.
Mára Zeni Andrade.

1. Cinética química. 2. Isotermas. 3. Adsorção. 4. Petróleo. 5.
Polimerização. I. Título.

CDU 2.ed.: 544.4

Índice para o catálogo sistemático:

1. Cinética química	544.4
2. Isotermas	551.524.2
3. Adsorção	544.723
4. Petróleo	665.61
5. Polimerização	66.095.26

Catalogação na fonte elaborada pela bibliotecária
Roberta da Silva Freitas – CRB 10/1730

“AVALIAÇÃO DOS PROCESSOS DE SORÇÃO DE ÓLEOS EM MANTAS
NÃO TECIDAS DE PP.”

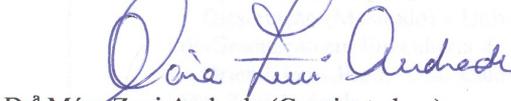
MARCELO ZARO

Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos e Tecnologias, Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos e Produtos Industriais.

Caxias do Sul, 29 de Agosto de 2014.

Banca Examinadora:


Dr^a Camila Baldasso (Orientadora)
Universidade de Caxias do Sul (UCS)


Dr^a Mára Zeni Andrade (Coorientadora)
Universidade de Caxias do Sul (UCS)


Dr^a Aline Dettmer
Universidade de Caxias do Sul (UCS)


Dr^a Isabel Cristina Tessaro
Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)


Dr^a Rosmary Nichele Brandalise
Universidade de Caxias do Sul (UCS)

AGRADECIMENTOS

Agradeço especialmente à minha orientadora Camila Baldasso que, nessa breve, mas intensa trajetória, me concedeu ensinamentos que transpassaram os de produção científica, como ser bravo frente às dificuldades e não desistir, respeitar opiniões contrárias, e ver as mesmas sempre como contribuições, ter entusiasmo e gosto em ser pesquisador e, acima de tudo, ser humilde e honesto. Quando o desânimo batia em minha porta, sorrisos e incontáveis palavras de conforto me deram condições para seguir em frente, e mostrar que eu era capaz. No caso da professora Camila, a arrogância e prepotência muito presente no meio acadêmico, deram lugar ao companheirismo e um bom senso infundável. Além de tudo, sempre respeitou os meus limites, como ser humano, e não mediu esforços para me ajudar quando precisei. A profe Camila, em síntese, é amor, carinho, respeito, inteligência, humildade, bom humor e ética. Enfim, deixo o mestrado com um pedacinho do meu coração com essa pessoa tão querida.

À minha co-orientadora Mára Zeni Andrade, por ter me recebido de braços abertos quando iniciei as atividades no projeto de pesquisa que atuei e pelas palavras de sabedoria, que me foram muito úteis no decorrer dos meus estudos.

Ao Laboratório de Pesquisas em Química de Materiais – LPQM, pelo espaço oferecido para pesquisa.

À técnica do LPQM Joicele Duarte, por ter sido uma grande amiga e por sempre ter contribuído com o meu trabalho.

Às professoras Ana Maria Coulon Grisa e Maria Fernanda Nunes, que acompanharam o andar dos meus estudos de forma prestativa.

À minha mãe por sempre ter valorizado e estimulado os meus estudos, assim como pelo carinho que só uma mãe é capaz de dedicar. Ainda pela compreensão e paciência com um filho muitas vezes cansado e ausente.

Aos excelentes bolsistas de iniciação científica Marcos Vinicius Rizzo, Fernanda Borghetti Kerwald, Rafael Tessari Bim, Amanda Klamer de Almeida, João Augusto Grison Pizzato, Leonardo Bertele Tosin e Tanara Dariva Beux, que formaram uma grande equipe, permitindo que o impossível de ser realizado, em 10 meses, por uma só pessoa, fosse concluído.

Ao coordenador do Mestrado em Engenharia de Processos e Tecnologias, professor Ademir José Zattera, que não mediu esforços para viabilizar um sonho.

À professora Rejane Rech, que ao longo da graduação muito me inspirou, me fazendo sentir cativado pelo meio acadêmico.

À professora Suzana Maria De Conto, por todo o conhecimento e estímulo que me deu na iniciação científica, que hoje se reflete em tudo que faço e na confiança que tenho como pesquisador.

Aos amigos de mestrado, Marilda Chiarello, Paloma Forest, Carolina Lucena Rezende, Guilherme Maurina e Tatiana Bisoto, pelo coleguismo, carinho e incontáveis risadas.

“Que os vossos esforços desafiem as impossibilidades, lembrai-vos de que as grandes coisas do homem foram conquistadas do que parecia impossível.”

Charles Chaplin

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 OBJETIVOS	18
2.1 Objetivo geral.....	18
2.2 Objetivos específicos.....	18
3 REFERENCIAL TEÓRICO	19
3.1 Polipropileno (PP).....	19
3.1.1 Produção de fibras de polipropileno.....	21
3.2 O petróleo e seus derivados.....	23
3.2.1 Derramamentos de óleo.....	24
3.2.2 Técnicas de remediação em ambientes aquáticos	27
3.2.3 Impactos de derramamentos de óleo sobre plantas e animais	30
3.2.4 Impactos dos derramamentos de óleos sobre a saúde humana.....	31
3.3 Processo de sorção	32
3.4 Materiais sorventes.....	34
3.5 Fatores intervenientes no processo de sorção.....	38
3.5.1 Viscosidade do óleo	38
3.5.2 Tensão superficial e capilaridade	40
3.5.3 Área superficial específica	41
3.5.4 Grupos funcionais	41
3.5.5 Temperatura	42
3.5.6 Tempo de contato	43
3.5.7 Gradiente de concentração de óleo.....	44
3.5.8 Potencial hidrogeniônico.....	44
3.5.9 Tamanho de partícula.....	45
3.5.10 Densidade dos sorventes	46
3.5.11 Porosidade	47
3.5.12 Hidrofobicidade do sorvente	48

3.5.13 Diâmetro das fibras	49
3.5.14 Influência da água do mar	50
3.5.15 Agitação do meio	51
3.6 Reusabilidade de sorventes	52
3.7 Isotermas de adsorção	54
3.8 Cinética de sorção em meio heterogêneo	55
3.9 Considerações finais do referencial teórico.....	55
4 MATERIAIS E MÉTODOS	56
4.1 Materiais.....	56
4.2 Metodologia	56
4.2.1 Caracterização dos materiais.....	56
4.2.2 Ensaios de sorção de óleo em meio homogêneo estático	58
4.2.3 Ensaios de sorção de óleo em meio heterogêneo estático	63
4.2.4 Ensaios de toxicidade	67
4.2.5 Ensaios de fluutuabilidade e sorção de água	67
4.2.6 Reusabilidade da manta.....	68
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	69
5.1 Caracterização dos materiais.....	69
5.2 Ensaios de sorção de óleo em meio homogêneo estático	74
5.2.1 Ensaios de sorção segundo método ASTM 726-12 de curta duração	74
5.2.2 Ensaios de sorção segundo método ASTM 726-12 de longa duração	75
5.2.3 Ensaios de sorção de óleo segundo método CT BIO n.º 95	76
5.2.4 Cinética de sorção	77
5.2.5 Cinética de dessorção	78
5.3 Ensaios de sorção de óleos em meio heterogêneo estático.....	80
5.3.1 Cinética de sorção	80
5.3.2 Isotermas de adsorção	84
5.4 Fluutuabilidade e sorção de água	88
5.5 Ensaios de toxicidade	89

5.6 Reusabilidade	89
CONCLUSÃO	91
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	93
REFERÊNCIAS	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Frações típicas obtidas na destilação do petróleo.....	24
Tabela 2: Capacidade de sorção de diferentes materiais sorventes.....	35
Tabela 3: Viscosidade dinâmica de diferentes tipos de óleos.	39
Tabela 4: Espessura e densidade média real da manta.	69
Tabela 5: Resultados da análise termogravimétrica da manta.....	70
Tabela 6: Valores de viscosidade dinâmica e massa específica dos óleos.	74
Tabela 7: Análise de variância dos ensaios de curta e longa duração do óleo diesel, lubrificante e petróleo.....	76
Tabela 8: Desvios-padrão mínimos e máximos dos ensaios cinéticos realizados em meio homogêneo	77
Tabela 9: Valores do coeficiente de determinação do ajuste dos dados ao modelo logístico.	78
Tabela 10: Análise de variância dos ensaios de sorção de diesel em meio heterogêneo.	81
Tabela 11: Desvios padrão mínimos e máximos dos ensaios cinéticos realizados com diferentes massas de óleo diesel e petróleo.....	83
Tabela 12: Valores das constantes cinéticas obtidas experimentalmente e calculadas.	84
Tabela 13: Valores do fator adimensional R_L e o tipo da isoterma que ele representa para o óleo diesel.	86
Tabela 14: Valores do fator adimensional R_L e o tipo da isoterma que ele representa para o petróleo.	87
Tabela 15: Constantes das isotermas de adsorção.....	88
Tabela 16: Massa do sorvente inicial e após cada compressão.	90

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Valores do fator adimensional R_L e o tipo da isoterma que ele representa.	66
---	----

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Formação do polipropileno.....	19
Figura 2: Estereoisomerismo de um polímero isotático (a), sindiotático (b) e atático (c).	20
Figura 3: Projeção da célula cristalina do PP visualizada ao longo do eixo c (eixo da cadeia principal).	20
Figura 4: Fenômenos que ocorrem em ambientes aquáticos em caso de derramamento de óleo.	25
Figura 5: Queima in situ do petróleo.....	28
Figura 6: Ensaio de intemperização do petróleo em placa de Petri por 345 h à temperatura de $23 \pm 4^{\circ}\text{C}$	57
Figura 7: Viscosímetro Quimis Q860A utilizado na análise da viscosidade do diesel.	57
Figura 8: Corpo de prova da manta de PP nas dimensões de 13x13 cm.	58
Figura 9: Ensaio de sorção de diesel, petróleo e óleo lubrificante segundo método ASTM 726-12.....	59
Figura 10: Câmaras de contato construídas para os ensaios conforme especificações da norma CT BIO n.º 95.	60
Figura 11: Ensaio da cinética de dessorção de óleo lubrificante.....	62
Figura 12: Corpos de prova utilizados nos ensaios cinéticos de sorção de óleos nas dimensões de 1,5 x 1,5 cm.....	63
Figura 13: Visão superior (a) e lateral (b) do béquer utilizado para a realização do ensaio cinético com diesel em meio heterogêneo.	64
Figura 14: TGA da manta de PP.	69
Figura 15: Espectros no infravermelho (FTIR/ATR) da manta.	70
Figura 16: Micrografia de MEV da manta com magnificação de 50X.	71
Figura 17: Micrografia de MEV das fibras com magnificação de 300X.	71
Figura 18: Micrografia de MEV da seção transversal das fibras com magnificação de 150X.	72
Figura 19: Micrografia de MEV da seção transversal das fibras com magnificação de 500X.	72
Figura 20: Micrografia de MEV da seção transversal das fibras com magnificação de 1000X.	72
Figura 21: Perda de massa do petróleo bruto em função do tempo.....	73
Figura 22: Capacidade de sorção de óleos segundo método ASTM de curta duração.....	75
Figura 23: Capacidade de sorção de óleos segundo método ASTM de longa duração.....	76
Figura 24: Capacidade de sorção de óleo diesel e lubrificante segundo a norma CT BIO n.º 95.	76
Figura 25: Cinética de sorção de óleo diesel.....	77
Figura 26: Cinética de dessorção de diesel da manta à temperatura de $23 \pm 4^{\circ}\text{C}$ em função do tempo.....	79
Figura 27: Cinética de dessorção de lubrificante da manta à temperatura de $23 \pm 4^{\circ}\text{C}$ em função do tempo.....	79

Figura 28: Cinética de dessorção de petróleo da manta à temperatura de $23 \pm 4^{\circ}\text{C}$ em função do tempo.	79
Figura 29: Cinética de sorção para diferentes massas de óleo diesel à temperatura de $23 \pm 4^{\circ}\text{C}$ em função do tempo.	80
Figura 30: Remoção de óleo diesel da emulsão diesel à temperatura de $23 \pm 4^{\circ}\text{C}$ em função do tempo.	81
Figura 31: Cinética de sorção para diferentes massas de petróleo à temperatura de $23 \pm 4^{\circ}\text{C}$ em função do tempo.	82
Figura 32: Remoção de petróleo da emulsão diesel à temperatura de $23 \pm 4^{\circ}\text{C}$ em função do tempo..	83
Figura 33: Isoterma de adsorção de Langmuir para o óleo diesel.	85
Figura 34: Isoterma de adsorção de Freundlich para o óleo diesel.	85
Figura 35: Isoterma de adsorção de Temkin para o óleo diesel.	86
Figura 36: Isoterma de adsorção de Langmuir para o petróleo.	87
Figura 37: Isoterma de adsorção de Freundlich para o petróleo.	87
Figura 38: Isoterma de adsorção de Temkin para o petróleo.	88
Figura 39: Sorção de água em massa.	89
Figura 40: Sorção de óleo diesel em cada ciclo de reuso da manta.	90

RESUMO

Os sorventes não tecidos de polipropileno (PP) são utilizados na recuperação de óleos devido às suas características hidrofóbicas e oleofílicas. O objetivo deste trabalho foi avaliar uma manta não tecida de PP quanto às suas características físico-químicas, capacidade de sorção e cinética de sorção e dessorção de óleos, potencial de reuso, fluutuabilidade, resistência física em ambientes hostis e toxicidade. O estudo físico-químico da manta compreendeu a determinação da espessura, densidade, morfologia (microscopia eletrônica de varredura), propriedades térmicas (calorimetria diferencial de varredura e análise termogravimétrica) e químicas (espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier). Os testes de sorção de óleos foram divididos em ensaios realizados em meio homogêneo (contendo apenas óleo) e em meio heterogêneo (contendo água e óleo). Em meio homogêneo determinou-se a capacidade de sorção de óleos seguindo as normas ASTM 726-12 de curta e longa duração e CT BIO n.º 95, e as cinéticas de sorção e dessorção de óleos. Os óleos usados nos ensaios ASTM e estudos cinéticos foram óleo diesel, petróleo intemperizado e lubrificante de transmissão SAE 85W-140. Pelo método CT BIO foram desenvolvidos ensaios apenas com os óleos diesel e lubrificante. Em meio heterogêneo foram realizados ensaios cinéticos de sorção e o estudo das isotermas de adsorção utilizando óleo diesel e petróleo intemperizado. A medida da espessura da manta indicou uma espessura real 29,2% menor que a nominal. Além disso, foi observado que a manta não apresentava uniformidade quanto à sua espessura e densidade, dependendo da região em que a amostra era coletada. As fibras apresentaram um diâmetro variável e morfologia de aspecto visual rugoso. As propriedades térmicas e grupos funcionais presentes na manta indicaram características de um PP isotático puro. Nos ensaios de sorção em meio homogêneo segundo método ASTM de longa duração, as capacidades máximas de sorção de óleo diesel, petróleo e lubrificante foram de 5,3; 12,3; e 18,7 g.g⁻¹, respectivamente. Observou-se que os resultados obtidos pelo método ASTM de curta e longa duração não apresentaram diferenças estatísticas significativas, e denotam valores de sorção crescentes conforme o emprego de óleos mais viscosos. Os estudos cinéticos em meio homogêneo indicaram uma rápida sorção e dessorção de óleo diesel e petróleo, ao contrário do óleo lubrificante que é mais viscoso. Em meio heterogêneo, observou-se que o valor da capacidade de sorção de óleo diesel no equilíbrio apresentou resultados semelhantes ao se variar a concentração do meio, diferentemente dos valores obtidos quando utilizado o petróleo como sorvato. Entre os modelos cinéticos testados para determinar a cinética de sorção em meio heterogêneo, o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se correlacionou com os resultados experimentais. No estudo das isotermas de adsorção, Langmuir representou bem o processo de sorção de diesel, enquanto que tanto Langmuir como Freundlich e Tenkim apresentaram bons coeficientes de determinação quando o sorvato foi o petróleo. A manta apresentou resultados satisfatórios nos ensaios de fluutuabilidade, assim como mostrou não conferir risco de toxicidade ao meio ambiente. Finalmente, obteve-se que o material sorvente pode ser reutilizado diversas vezes, apesar da elevada perda da sua capacidade de sorção após passar pelo primeiro ciclo de reuso.

Palavras-chave: polipropileno não tecido; sorção de óleos; cinética; isotermas de adsorção

ABSTRACT

Nonwoven polypropylene sorbents (PP) are used for oil spill recovery due to their hydrophobic and oleophilic properties. The aim of this work was evaluate a nonwoven polypropylene sorbent with regard to its physicochemical features, oil sorption capacity, kinetics of sorption and desorption of oil, reusability, buoyancy, physical resistance in tough conditions and toxicity. The physicochemical study of the sorbent included the determination of its thickness, density, thermal (thermal gravimetric analysis and differential scanning calorimetry) and chemical properties (Fourier transform infrared spectroscopy) and fibers morphology (scanning electron microscopy). The sorption analysis were divided in tests performed in homogeneous (containing only oil) and in heterogeneous (cointaining oil and water) medium. In homogeneous medium were performed studies over de oil sorption capacity according to the testing methods ASTM 726-12 (short and long test) and CT BIO n.º 95, and the kinetics of sorption and desorption of oil. The oils utilized in the tests following the ASTM method and in the kinetic studies were diesel, weathered crude petroleum and lubricant oil SAE 85W-140. The studies related to the CT BIO method used only diesel and lubricant oil as sorbates. In heterogeneous medium were realized kinetics tests and the study of adsorption isotherms using diesel and weathered crude petroleum. The measure of the sorbent thickness revealed that the real thickness is 29,2% lower than the nominal value stated by the manufacturer. In addition, it was noted that the sorbent did not exhibit uniformity with regard to its thickness and density, depending on the region that the samples were collected. The fibers showed a variable diameter and a rough visual aspect. The thermal properties and functional groups present in the sorbent indicated similar characteristics of a pure isotatic PP. The oil sorption tests performed in homogeneous medium, according to the ASTM method of long duration, resulted in a maximum diesel, petroleum and lubricant sorption of 5.3; 12.3; and 18.7 g.g⁻¹. The variation of the results obtained using the ASTM method of short and long duration did not show significant statistical differences. The results indicate growing values of sorption when the viscosity is increased. The kinetics studies in homogeneous medium showed a fast process of sorption and desorption of diesel and petroleum, differently of the behavior observed for lubricant oil, which is more viscous. In heterogeneous medium and different concentrations, it was obtained that the values of the diesel sorption capacity in the equilibrium were similar, unlike the values obtained when using petroleum. Among the kinetic models used for the determination of the sorption kinetics in heterogeneous medium, the pseudo-second order model was the one that fitted the best to the experimental data. In the study of the adsorption isotherms, Langmuir represented successfully the diesel adsorption process, whereas both Langmuir as Freundlich and Temkin showed good coefficients of determination when the petroleum was used as the sorbate. The sorbent reached satisfactory results in the buoyancy tests and did not confer toxicity to the environment. Finally, it was noticed that the sorbent material can be reused plenty times, besides de high loss of its oil sorption capacity after the first cycle of reuse.

Keywords: nonwoven polypropylene, oil sorption, kinetics, adsorption isotherms

1 INTRODUÇÃO

Derramamentos de óleos causam diversos impactos à flora e fauna, assim como à saúde humana. A fim de conter e recuperar óleos em situações de derramamento emprega-se com frequência materiais sorventes fibrosos poliméricos, como mantas não tecidas de polipropileno (PP).

O processo de sorção, que inclui os fenômenos de adsorção e absorção, depende de diversos fatores físico-químicos relacionados às características do material sorvente e do meio em que o derramamento ocorre, como o pH, temperatura e condições de agitação (SIMONOVIC et al., 2009; LIN et al., 2012; SINGH et al., 2013; BANSAL et al., 2011; WU et al., 2012; SOKKER et al., 2011; JOHNSON; MANJREKAR; HALLIGAN, 1973; QI et al., 2011; IBRAHIM; ANG; WANG, 2009; TANOBE, 2007; LIN; HUANG; SHERN, 2008; WEI et al., 2003). Também depende do tipo de óleo derramado, que inclui óleo bruto (petróleo) e produtos refinados, tais como óleo combustível pesado e marítimo, gasolina, diesel e resíduos de óleo (IMO, 2005; CETESB, 2014; DAVE; GHALY, 2011).

A determinação da eficiência de materiais sorventes de óleos pode ser feita a partir de ensaios que simulem variações desses fatores físico-químicos e a interação entre os mesmos. O processo de sorção de óleos em meio estático ou dinâmico, e homogêneo ou heterogêneo também configura outra variável de relevante estudo.

Os sorventes também são avaliados pela sua capacidade e cinética de sorção e dessorção de óleos, assim como através do estudo de isotermas de adsorção. A capacidade de sorção pode ser obtida a partir de normas já estabelecidas, e indica a massa ou volume de óleo que um material sorvente pode reter. Os estudos cinéticos são importantes no sentido de indicar as taxas com que o processo de sorção ocorre, podendo ser desenvolvidos a partir de equações de pseudo-primeira e segunda ordem (TAN; HAMEED; AHMAD, 2007; ILGEN, 2014; SOKKER et al., 2011). Finalmente, o estudo das isotermas de sorção, como as de Langmuir, Freundlich, Temkin e BET, apontam a compatibilidade de um sorvente com o sorvato (MOHAMMED; KETABCHI; McKAY, 2014; ALIHOSSEINI et al., 2010; TAN; HAMEED; AHMAD, 2007; ILGEN, 2014; FRANCO; CORTÉS; NASSAR, 2014).

Em relação a materiais sorventes, a reusabilidade é uma característica desejada, no sentido de maximizar o uso do material e reduzir a geração de resíduos sólidos que carecem de tratamento e disposição final, conforme premissa expressa na Lei Federal n. 12.305, que

institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos (BRASIL, 2010). Os sorventes, em geral, também não devem conferir toxicidade ao meio ambiente.

Dentro deste contexto, verifica-se a importância de avaliar o desempenho de mantas não tecidas de PP disponibilizadas no mercado, quanto à capacidade de sorção e cinética de sorção e dessorção de óleos, potencial de reuso, fluotabilidade, resistência física em ambientes hostis e toxicidade.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Caracterizar uma manta não tecida de polipropileno (PP) quanto à capacidade de sorção e à cinética de sorção e dessorção de óleos e avaliar o processo de sorção por meio de modelos de isothermas.

2.2 Objetivos específicos

- Caracterizar a manta de PP quanto às propriedades morfológicas, físicas, químicas e toxicidade.
- Determinar a capacidade de sorção de óleos da manta em meio homogêneo utilizando métodos distintos.
- Avaliar a cinética de sorção e dessorção de óleos em meio homogêneo estático.
- Determinar a cinética de sorção da manta em meio heterogêneo estático.
- Obter as constantes cinéticas de sorção.
- Estudar o comportamento do sorvente através de modelos de isothermas de adsorção.
- Investigar a hidrofobicidade e flutuabilidade da manta.
- Simular processo de reuso do sorvente.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Polipropileno (PP)

O PP é um termoplástico produzido a partir da polimerização do propileno, que é um subproduto gasoso do refino do petróleo (Figura 1), usando catalisadores estereoespecíficos. A polimerização refere-se às reações químicas que conduzem dos monômeros aos polímeros, ou seja, o processo em que moléculas de cadeia longa ou em rede são formadas a partir de moléculas orgânicas relativamente pequenas. O propileno usado para a obtenção do PP deve ter um grau de pureza superior a 99,5% e ser isento de água, oxigênio, dióxido de carbono, hidrogênio, acetileno e enxofre (SHACKELFORD, 2000; SHOEMAKER, 2006; MONTENEGRO et al., 1996).

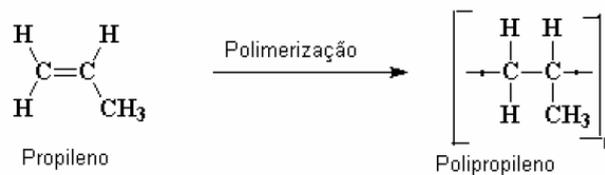


Figura 1: Formação do polipropileno.

Fonte: Carvalho, 2008.

O PP pode ter três configurações, dependendo do seu estereoisomerismo: isotática, sindiotática e atática (KARGER-KOCSIS, 1995). Estereoisomerismo denota a situação em que os átomos estão ligados uns aos outros na mesma ordem, no entanto diferem no seu arranjo espacial (CALLISTER; RETHWISCH, 2010). As densidades relativas do PP isotático, sindiotático e atático são, respectivamente, 0,90-0,92, 0,89-0,91 e 0,86-0,89. A Figura 2 apresenta uma esquematização das três configurações, onde R representa um átomo ou grupo lateral diferente do hidrogênio. No caso do PP, R é representado pelo grupo metil.

O PP isotático, que é o mais produzido, é usualmente utilizado na fabricação de peças para veículos e eletrodomésticos, cordas, cordames, *webbing* (espécie de tira tecida), carpetes e filmes (SHOEMAKER, 2006; STEVENS, 1999).

O PP isotático apresenta uma célula monoclinica com os seguintes parâmetros de rede:

$$\begin{aligned}
 a &= 6,65 \pm 0,05 \text{ \AA} \\
 b &= 20,96 \pm 0,15 \text{ \AA} \\
 c &= 6,50 \pm 0,04 \text{ \AA} \\
 \alpha &= \gamma = 90^\circ \\
 \beta &= 99^\circ 20'
 \end{aligned}$$

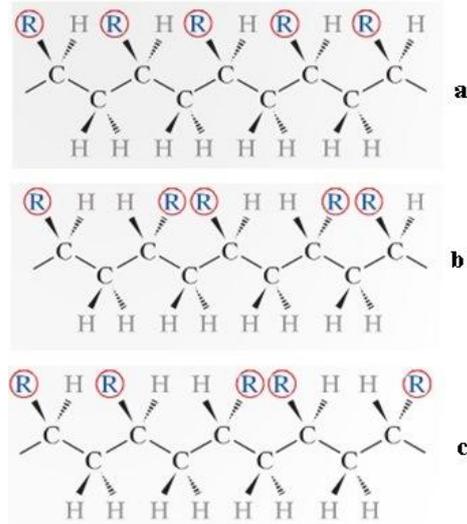


Figura 2: Estereoisomerismo de um polímero isotático (a), sindiotático (b) e atático (c).

Fonte: Callister e Rethwisch, 2010

A Figura 3 mostra uma visão ao longo do eixo c (cadeia principal). As flechas indicam o sentido de rotação da hélice, enquanto os números apontam a altura parcial do átomo contado a partir do plano basal (CANEVAROLO, 2006).

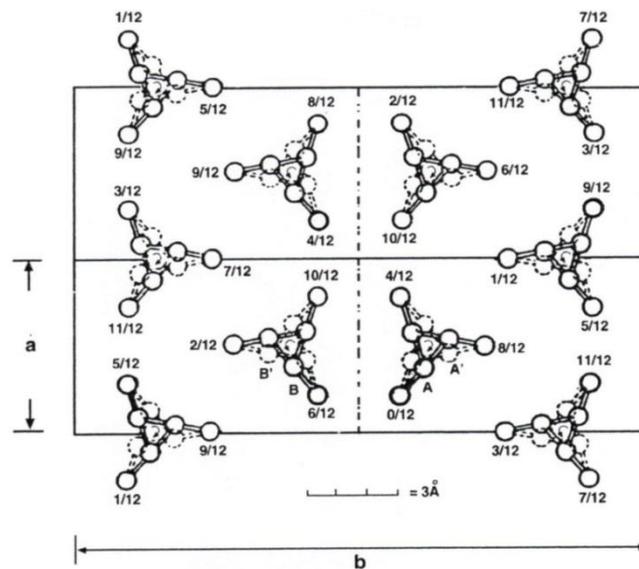


Figura 3: Projeção da célula cristalina do PP visualizada ao longo do eixo c (eixo da cadeia principal).

Fonte: Canevarolo, 2006

O ponto de fusão de um PP isotático é de aproximadamente 174°C, enquanto um sindiotático não ultrapassa os 138°C. O PP atático não cristaliza, portanto, não possui ponto

de fusão, apresentando apenas temperatura de transição vítrea (BRANDRUP; IMMERGUT, 1989).

O PP é denominado semicristalino, quando isotático, ou amorfo, quando atático. Um material é cristalino quando as cadeias moleculares estão alinhadas em um arranjo atômico ordenado, e amorfo quando há a inexistência de qualquer ordem estrutural. Deste modo, um polímero é dito semicristalino quando apresenta regiões cristalinas intercaladas com regiões amorfas. Essa condição ocorre em razão do tamanho e complexidade das moléculas poliméricas. O grau de cristalinidade de polímeros, em geral, pode variar de completamente amorfo a até quase totalmente cristalino (em torno de 95%) (CALLISTER; RETHWISCH, 2010; STEVENS, 1999; SHACKELFORD, 2000). O polipropileno amorfo é utilizado em blendas de asfalto, selantes, adesivos e cabos de revestimento (STEVENS, 1999).

Entre as características gerais de um PP isotático destacam-se a sua elevada resistência a rupturas por flexão e fadiga; resistência química; boas propriedades elétricas; resistência a impactos em temperaturas acima de 15°C; excelente estabilidade térmica; baixa densidade; e custo reduzido (ALBUQUERQUE, 2001; CALLISTER; RETHWISCH, 2010). No que se refere à resistência química, porém, o PP não é resistente a hidrocarbonetos aromáticos, como o benzeno, e hidrocarbonetos clorados, como o tetracloreto de carbono (SHOEMAKER, 2006). Também não é resistente à radiação UV (CALLISTER; RETHWISCH, 2010).

Em relação às suas características de sorbância, o PP é um sorvente com caráter apolar, o que faz com que o mesmo seja um bom sorvente de sorvatos apolares, como óleos (SHAW, 1975).

3.1.1 Produção de fibras de polipropileno

Os principais métodos de produção de fibras de PP são:

- *Melt-spinning*: nesse processo as fibras são fiadas a partir do seu estado fundido. O material a ser fiado (*pellets* ou grânulos) primeiramente é aquecido em uma extrusora (230-315°C) até formar um líquido relativamente viscoso. Na sequência, ele é bombeado através de um placa fiadora chamada *spinneret*, que contém inúmeros orifícios pequenos e redondos. No caso do PP, que é bastante viscoso, uma extrusora do tipo rosca é usada para alimentar o *spinneret*. Conforme o polímero fundido passa através desses orifícios, fibras individuais são formadas, e são rapidamente solidificadas ao se resfriarem por ação de sopradores. As fibras que deixam os orifícios do *spinneret* são lançadas em direção a uma esteira ou rolo coletor que tem a sua

velocidade linear controlada. A cristalinidade de uma fibra produzida por esse método depende da taxa de resfriamento durante o processo. A fiação pelo método *melt-spinning* geralmente é feita quase que exclusivamente utilizando PP isotático em sua forma semicristalina. (CHANDA; ROY, 1998; SPRUIELL; BOND, 1999; CALLISTER; RETHWISCH, 2010).

- *Melt-blowing*: é uma variação do *melt-spinning*. Nesse processo as fibras que deixam o *spinneret*, geralmente são interceptadas por um fluxo de ar quente (usualmente na mesma temperatura do polímero fundido), formando as fibras. Geralmente, esse método resulta em diâmetro de fibras menor que no processo *melt spinning*, podendo produzir fibras em escala nano (ELLISON et al. 2007).

- *Electrospinning*: pode ser realizado tanto em escala laboratorial como industrial, com diversas variações de montagem, podendo produzir micro e nanofibras. A montagem básica em escala laboratorial consiste em uma fonte de alta tensão (kV) em corrente contínua ligada eletricamente a uma solução polimérica armazenada em uma seringa comum dotada de agulha; uma bomba que força a saída do fluido armazenado na seringa; e um coletor (geralmente o terra do sistema). Um campo elétrico é criado entre a agulha e o coletor. Um jato do fluido polimérico é liberado da agulha da seringa, e projetado contra o coletor. Se a distância do coletor (variável na ordem de mm) é reduzida, o jato desloca-se em direção ao coletor praticamente em linha reta. Se a distância for maior, o jato é lançado de forma instável, em espiral (PORTELA, 2010). Em suas pesquisas Fang et al. (2012) e Wu et al. (2012) apresentam métodos de fabricação de fibras nanoporosas de PP e PS por *electrospinning* a baixo custo e alta eficiência.

- *Forcespinning*: é um processo que proporciona uma alternativa viável para a fabricação de nanofibras (em torno de 500 nm) utilizando processo de fundição do PP ou utilizando uma solução polimérica (polímero dissolvido em um solvente). O método utiliza forças centrífugas para conduzir o material polimérico através dos orifícios do *spinneret*. A formação e morfologia das fibras dependem, por exemplo, da concentração da solução (no caso em que o polímero é dissolvido em um solvente), viscosidade do material (no caso do método que funde o polímero), velocidade rotacional, distância do sistema de coleta das fibras e tamanho do *spinneret*. Possui a vantagem de não requerer altas voltagens ou propriedades dielétricas específicas do material como requerido pelo método de *electrospinning*. Elimina também a necessidade de ar quente soprado em alta velocidade do método *melt-blowing* (RAGHAVAN; SOTO; LOZANO, 2013).

3.2 O petróleo e seus derivados

Apesar dos recentes esforços buscando diversificar a matriz energética nacional e mundial, o petróleo ainda é a principal fonte de energia. No Brasil, 38,8% da energia consumida provém do petróleo e seus derivados. Essa dependência, além de contribuir para o efeito estufa, está relacionada a impactos ambientais devido à exploração do petróleo, como os advindos de derramamentos (TEIXEIRA et al., 2009).

O petróleo é um líquido oleoso, com a massa específica entre 800-980 kg.m⁻³. A cor varia de incolor até o preto, passando por verde e marrom. O petróleo, geralmente, coexiste com o gás natural, e representa a principal fonte de alcanos. Além dos alcanos, podem ser encontrados também cicloalcanos, conhecidos como naftenos e compostos aromáticos (ex. benzeno, tolueno e xilenos). Em menores concentrações também são encontrados alcenos, ácidos naftênicos, enxofre e compostos nitrogenados e oxigenados. Traços de metais, como o vanádio (5-170 ppm), também podem ser encontrados (SOLOMONS; FRYHLE, 2011; TEIXEIRA et al. 2009; MORRISON; BOYD, 1983; BAKER, 1970; DAVE; GHALY, 2011; IMO, 2005).

O petróleo mais leve tende a ser altamente fluido, se dispersa rapidamente, possui forte odor, alta taxa de evaporação, é inflamável e altamente tóxico. Penetra rapidamente em substratos porosos, mas não adere tão facilmente em superfícies sólidas. O petróleo pesado é menos volátil, pode ser inflamável, e possui características mais variáveis que o petróleo leve, que influenciam na sua taxa de evaporação. O petróleo mais pesado penetra substratos porosos em menor velocidade, adere superfícies sólidas mais facilmente, e confere menor toxicidade ao meio ambiente. Alguns tipos de petróleo pesado são sólidos à temperatura ambiente, são relativamente não tóxicos e não penetram em superfícies porosas (IMO, 2005).

A partir de técnicas de destilação do petróleo, diversas frações são obtidas. Alguns exemplos são apresentados na Tabela 1.

As frações do petróleo são utilizadas dependendo das suas características de volatilidade e viscosidade. As frações, com exceção das não voláteis, são utilizadas principalmente como combustíveis. A gasolina é utilizada em motores de combustão interna que exigem um combustível bastante volátil, o querosene é utilizado na aviação, e o diesel em motores de combustão interna e ignição por compressão (motores do ciclo diesel). O asfalto é utilizado em impermeabilizações diversas e construção de estradas. O coque obtido do petróleo bruto de base parafínica consiste em uma mistura de hidrocarbonetos complexos com

relação carbono/hidrogênio bastante elevada, podendo ser utilizado como combustível (MORRISON; BOYD, 1983; PETROBRAS, 2014).

Tabela 1: Frações típicas obtidas na destilação do petróleo.

Fração	Temperatura de destilação (°C)	Número de átomos de carbono por molécula
Gás natural	Abaixo de 20	C ₁ -C ₄
Éter de petróleo e solventes	20-60	C ₅ -C ₆
Nafta leve e solventes	60-100	C ₆ -C ₇
Gasolina	40-200	C ₅ -C ₁₀ e cicloalcanos
Querosene e combustível de aviões	175-325	C ₁₂ -C ₁₈ e aromáticos
Gasóleo, óleo combustível e diesel	250-400	C ₁₂ e mais altos
Óleo mineral refinado; óleo lubrificante e graxa	Líquidos não voláteis	C ₂₀ e mais altos
Asfalto ou coque	Sólidos não voláteis	C ₂₀ e mais altos

Fonte: Solomons e Fryhle (2011) e Morrison e Boyd (1983).

Os óleos lubrificantes são utilizados em veículos e máquinas, e possuem o duplo papel de auxiliar na transferência de calor e também reduzir a fricção que reduz o calor gerado em motores de combustão interna. Os óleos lubrificantes podem conter em sua composição diversos aditivos, como detergentes, dispersantes, antioxidantes, corantes, anti-espumantes, entre outros. O tipo de aditivo usado depende do emprego do óleo. Geralmente, um lubrificante possui em torno de 71,5-96,2% (m/m) de óleo e o restante é representado por aditivos (KAJDAS, 2000; TEXACO, 2005).

3.2.1 Derramamentos de óleo

Os derramamentos de óleo em meio marítimo incluem óleo bruto, produtos refinados, tais como gasolina e diesel, e resíduos de óleo. A poluição aquática por óleo ocorre devido a vazamentos em navios petroleiros, plataformas de extração, portos, terminais e cercanias e por ações de limpeza de tanques no mar. Em solo, a substituição de óleos lubrificantes em áreas sem infraestrutura e coleta adequada, vazamentos em postos de abastecimento, refinarias e dutos, e acidentes rodoviários e ferroviários envolvendo combustíveis, podem fazer com que

o óleo chegue até corpos hídricos por ação da chuva (ROSA; FRACETO; MOSCHINI-CARLOS, 2012; DO VALLE; LAGE, 2009; FINGAS, 2000).

O óleo advindo tanto de fontes naturais como sintéticas é considerado poluente persistente. Além de trazer efeitos adversos nos organismos aquáticos e no homem, um grande derramamento de óleo pode afetar a economia de uma região, ao prejudicar atividades de pesca e o turismo. Também, confere um aspecto visual ruim e odor (WAHI et al., 2013; ROSA; FRACETO; MOSCHINI-CARLOS, 2012; YANG et al., 2009).

Os impactos ambientais de um derramamento em um ambiente aquático dependem da quantidade de óleo e das suas características físicas e químicas, que afetam uma série de processos que, em conjunto, são conhecidos por promover o intemperismo do óleo. São eles: evaporação, dispersão, emulsificação, dissolução, oxidação, sedimentação e fotólise (Figura 4). Esses processos, em combinação, podem gerar produtos de difícil remoção e tratamento (FERNANDO, 2013; IMO, 2005; CETESB, 2014; MADIGAN et al., 2010; DAVE; GHALY, 2011; DO VALLE; LAGE, 2009). Entre os processos descritos, o mais importante é a dispersão, também denominado espalhamento. Nesse processo, o óleo é quebrado pela ação das ondas em pequenas gotas (0,01-1 mm de diâmetro), as quais ficam retidas na coluna d'água até serem degradadas por bactérias (KINGSTON, 2002; DO VALLE; LAGE, 2009).

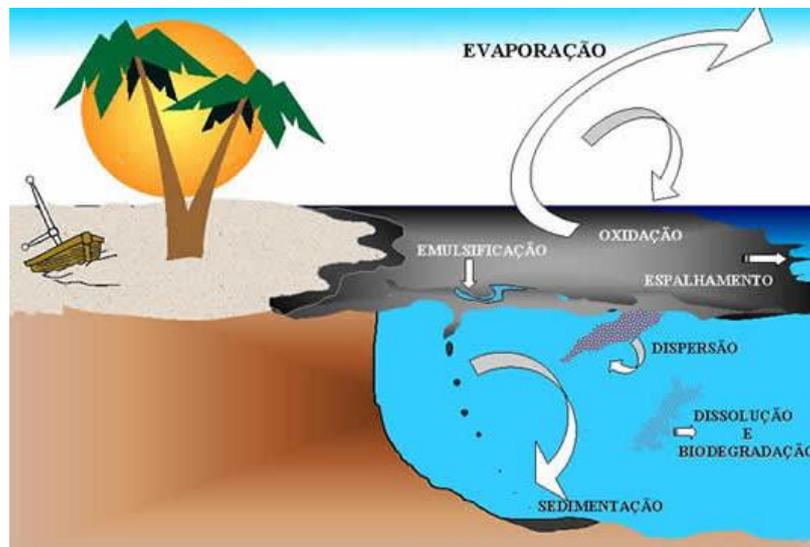


Figura 4: Fenômenos que ocorrem em ambientes aquáticos em caso de derramamento de óleo.

Fonte: CETESB, 2014

A dispersão do óleo no meio ambiente sofre a ação da tensão superficial, gravidade específica (densidade relativa) e viscosidade. Óleos com grande viscosidade tendem a

dificultar a dispersão da mancha de óleo, enquanto um óleo com baixa tensão superficial favorece o fenômeno, mesmo em ambiente com pouca ação dos ventos. A tensão superficial do óleo está relacionada à temperatura, que faz com que a dispersão do óleo aumente em águas mais quentes. Como a densidade dos óleos geralmente é baixa, os mesmos tendem a flotar e se dispersar horizontalmente (IMO, 2005; DAVE; GHALY, 2011).

Em derramamentos de óleo as frações de hidrocarbonetos voláteis tendem a evaporar rapidamente, restando compostos aromáticos e alifáticos de cadeias médias a longas, o que aumenta a massa específica do óleo. Esse fenômeno favorece a possibilidade do óleo se movimentar verticalmente, formando *tar balls* (borras), que podem interagir com rochas ou sedimentos do leito marinho. Óleos leves, tais como a gasolina e o querosene podem evaporar completamente dentro de poucas horas após o derramamento, enquanto 40% de um petróleo leve podem evaporar em um dia. O petróleo pesado, por sua vez, tende a não apresentar evaporação significativa após o seu derramamento (MADIGAN et al., 2010; IMO, 2005; DAVE; GHALY, 2011).

Johnson, Manjrekar e Halligan (1973) simularam a perda de compostos voláteis do petróleo em laboratório, mantendo o mesmo em bandejas e em camadas finas por 48 h em uma capela e em temperatura ambiente. Nesse período o óleo testado perdeu 16,5% da sua massa. De acordo com o estudo, 190 h seriam necessárias para se atingir uma perda de massa de 22,5%, e a partir daí a perda de massa passa a ser negligenciável.

O óleo pode ainda ser carregado para o leito d'água em associação com outras substâncias presentes na coluna d'água. No entanto, essa quantidade geralmente é pequena e é rapidamente degradada pelos organismos bênticos, ou seja, que vivem associados aos sedimentos do leito aquático (KINGSTON, 2002).

A radiação ultravioleta (UV) do sol oxida alguns componentes presentes no óleo, em um processo conhecido como fotólise. Essa oxidação inclui compostos ácidos e fenólicos, alguns deles podendo ser mais tóxicos que os hidrocarbonetos. As suas concentrações, no entanto, são baixas e não representam grande impacto ambiental. Essa foto-oxidação depende da quantidade de radiação solar recebida, dependente da região em que o derramamento de óleo ocorreu, estação do ano e cobertura por nuvens (KINGSTON, 2002; BOESCH; RABALAIS, 2003; FERNANDO, 2013).

Alguns hidrocarbonetos também se dissolvem na água, geralmente compostos de baixa massa molar que são pouco tóxicos. Esses compostos são rapidamente diluídos e degradados (KINGSTON, 2002; FERNANDO, 2013).

3.2.2 Técnicas de remediação em ambientes aquáticos

A remediação de ambientes aquáticos atingidos por derramamentos de óleo é feita através do emprego de diversas técnicas físicas, químicas e biológicas, tais como: dispersantes; solidificantes; sorventes; barreiras de contenção; raspadores; queima *in situ*; biorremediação; recuperação fotoquímica; filtração; filtração por membranas; e eletrocoagulação (KARAN, RENGASAMY, DAS, 2011; WAHI et al., 2013; DAVE; GHALY, 2011; ADEBAJO et al., 2003; AL-MAJED; ADEBAYO; HOSSAIN, 2012).

Os dispersantes simplesmente espalham a mancha de óleo, fazendo com que a mesma se dilua na coluna d'água e seja facilmente degradada pelos microrganismos. Eles reduzem a tensão superficial entre a água e o óleo, permitindo que o óleo se misture à água em pequenas gotículas. A fim de não conferir ou reduzir danos à vida marinha, as correntes marinhas rapidamente distribuem as gotículas de óleo na coluna d'água, fazendo com que a concentração de óleo seja muito baixa. Os dispersantes podem ser efetivos em quebrar derramamentos de óleo de baixa e média densidade, embora as condições de mistura e a capacidade do dispersante sejam os principais fatores que influenciam no bom desempenho do emprego desse tipo de técnica (BOESCH; RABALAIS, 2003; DO VALLE; LAGE, 2009; LESSARD; DEMARCO, 2000).

Apesar de diversas vantagens, o emprego de dispersantes pode trazer diversos impactos ao meio ambiente, como aumentar consideravelmente a carga de matéria orgânica biodegradável do meio ambiente, se traduzindo em risco de poluição (ODOKUMA; OKPOKWASILI, 1992). Outra limitação refere-se ao tempo de ação dos dispersantes, cujos efeitos podem não ser imediatos, principalmente em derramamentos envolvendo óleos pesados e emulsões. Nesse caso, a taxa de dispersão pode ser baixa por causa do tempo que os agentes químicos levam para penetrar no óleo (LESSARD; DEMARCO, 2000). No Brasil, a aplicação de dispersantes em áreas atingidas por derramamentos de óleo é regulamentada pela Resolução Conama n.º 269 (CONAMA, 2000).

Os solidificantes são polímeros granulares hidrofóbicos que reagem com o óleo para formar uma massa coesa e sólida que flota na água, que pode ser facilmente removida por meios físicos. A eficiência desse método está relacionada à agitação do meio, dependendo da presença de ondas, e também da composição do óleo (DAVE; GHALY, 2011).

Os sorventes recuperam o óleo do meio, separando ele da água. Esses podem ser usados para pequenos volumes de óleo derramado ou para finalizar o processo de limpeza

depois que outros métodos de remediação já tiverem sido empregados (CETESB, 2014; GUMTZ; MELOY, 1975; DO VALLE; LAGE, 2009).

As barreiras de contenção podem ser fixas ou móveis, e são utilizadas para confinar o óleo em uma área específica ou para desviá-lo para outra. Deste modo, evita-se que o contaminante chegue até áreas de interesse ecológico e socioeconômico. Essa solução, geralmente é associada com sistemas de limpeza mecânica, a fim de recolher o óleo contido dentro do perímetro da barreira (DO VALLE; LAGE, 2009). A limpeza mecânica refere-se ao uso de raspadores, que removem o óleo da superfície da água (ADEBAJO et al., 2003; CETESB, 2014). Dave e Ghaly (2011) destacam o cuidado que se deve ter em prevenir a movimentação do óleo em direção à costa, a fim de reduzir os impactos à vida marinha.

Na combustão *in situ* uma fina camada de óleo presente na superfície da água é queimada (Figura 5). No entanto, esse processo é viável quando a mancha de óleo é extensa, então um bom volume de óleo pode ser queimado; a camada de óleo é espessa para sustentar a combustão; a água é pouco agitada; e a área de derramamento é distante de instalações que podem ser prejudicadas de alguma maneira pelos efeitos da combustão. Porém, devido às condições marítimas de tempo quase sempre adversas, essa técnica tende a ser pouco empregada. Outro problema refere-se à evaporação das camadas de óleo mais leves e inflamáveis, o que dificulta a ignição. Para a ignição ocorrer é desejável que haja uma camada de óleo com espessura mínima de 2-3 mm. Para a maioria dos óleos brutos dispersos no mar essa condição se mantém por apenas algumas horas após o derramamento. Além dessas limitações, a queima *in situ* pode gerar grandes quantidades de fumaça, contando inclusive com componentes tóxicos como hidrocarbonetos aromáticos (AL-MAJED; ADEBAYO; HOSSAIN, 2012).



Figura 5: Queima *in situ* do petróleo.

Fonte: Al-Majed, Adebayo e Hossain, 2012

A biorremediação é um processo que ocorre naturalmente e envolve o emprego de microrganismos na remoção de óleo. Nesse processo microrganismos quebram compostos complexos em compostos menores, transformando-os em dióxido de carbono. O emprego da técnica envolve a introdução desses agentes biológicos – nativos ou não – assim como fertilizantes e nutrientes para que eles possam proliferar e assim acelerar o processo de biodegradação. Depende ainda da espessura da camada de óleo e da intensidade de luz. Em condições ideais de biorremediação, cerca de 80% dos componentes não voláteis do óleo podem ser oxidados no período de um ano. Porém, algumas frações de hidrocarbonetos de cadeia ramificada ou policíclicos, podem permanecer no meio ambiente por mais tempo (YANG et al., 2009; MADIGAN et al., 2010; AL-MAJED; ADEBAYO; HOSSAIN, 2012; KINGSTON, 2002). As desvantagens desse método referem-se ao tempo necessário para que a biorremediação se efetive, a baixa tolerância dos microrganismos a altas concentrações de poluentes, a dependência de fatores ambientais e a biodegradabilidade limitada de hidrocarbonetos do petróleo (DAVE; GHALY, 2011; YANG et al., 2009).

Enfim, a prevalência de um método frente aos outros se deve às características específicas de cada tipo de derramamento de óleo e das áreas atingidas. As condições ambientais representam um dos fatores mais relevantes em processos de seleção de técnicas de remediação. As condições do mar, por exemplo, influenciam na altura e frequência das ondas. A velocidade do vento é capaz de espalhar o óleo no mar com mais intensidade que as correntes e marés. A velocidade de corrente, por sua vez, pode gerar forças hidráulicas suficientes para permitir a passagem do óleo por baixo de barreiras de contenção. As grandes marés ameaçam a proteção da costa e dificultam os processos de limpeza. A temperatura influencia na evaporação das frações mais leves do óleo, fazendo com que as frações remanescentes mais pesadas apresentem uma tendência em ficar na superfície da água, podendo reduzir a eficiência de agentes dispersantes de óleo. Além disso, neve, chuva e neblina podem dificultar o acesso a áreas contaminadas com óleo (AL-MAJED; ADEBAYO; HOSSAIN, 2012; KINGSTON, 2002; CETESB, 2014; IMO, 2005).

A seleção e aplicação dos métodos de remediação físicos ou biológicos precisa também considerar questões não mencionadas, como as geográficas, habitacionais, logística, legislação local e protocolos de remediação (YANG et al., 2009). Em relação à legislação local, no Brasil deve-se considerar a Resolução Conama n.º 398 (CONAMA, 2008), que apresenta o conteúdo mínimo do Plano de Emergência Individual para incidentes de poluição por óleo em águas sob jurisdição nacional.

3.2.3 Impactos de derramamentos de óleo sobre plantas e animais

Os impactos ambientais e tempo de recuperação ambiental em caso de derramamento de óleo são, geralmente, proporcionais à quantidade de óleo derramado. No entanto, existem casos em que pequenos derramamentos conferem maiores danos biológicos que grandes derramamentos. Nesse caso, as características químicas do óleo derramado podem estar associadas a esse impacto. Os impactos causados em organismos marinhos apresentam duas vias principais, que são o efeito físico de recobrimento e o efeito químico dos componentes do óleo, que podem ser tóxicos. Deste modo, os impactos são resultantes de um dos efeitos ou da combinação deles. Em óleos de alta densidade o efeito físico é predominante, enquanto nos óleos de baixa densidade o efeito químico prevalece (CETESB, 2014). A toxicidade do petróleo, por exemplo, varia de acordo com o teor de compostos de baixa ebulição, compostos insaturados, aromáticos e ácidos. Quanto maior é a concentração desses constituintes, mais tóxico é o óleo (BAKER, 1970; IMO, 2005).

Além da morte direta por intoxicação e recobrimento e asfixia, outros efeitos sobre organismos aquáticos podem ser elencados, tais como:

- redução na taxa de fertilização;
- perturbação nos recursos alimentares dos grupos tróficos superiores;
- bioacumulação de hidrocarbonetos que atravessam as paredes intestinais de organismos marítimos, incorporando-se às moléculas proteicas e aos tecidos lipídicos;
- incorporação de substâncias carcinogênicas;
- efeitos diretos subletais – não representam a morte imediata dos organismos, mas representam perturbações importantes que impedem que o organismo em questão realize suas funções no ecossistema, podendo progredir para a morte;
- redução da penetração dos raios solares devido à camada de óleo formada, prejudicando a fotossíntese realizada por seres autótrofos fotossintetizantes, como as algas, processo metabólico o qual depende toda a biota marinha (CETESB, 2014; TEIXEIRA et al., 2009; ROSA; RACETO; MOSCHINI-CARLOS, 2010; IMO, 2005).

Em acidentes marinhos envolvendo o derramamento de óleo, a morte de aves, por exemplo, é comum (KINGSTON, 2002). Entre os casos mais emblemáticos, destaca-se um derramamento de óleo ocorrido em 1989 envolvendo um petroleiro da Exxon Valdez. No evento, o derramamento de 260.000 barris de óleo no Alasca, matou uma população de pássaros estimada em mais de 100.000 animais (PIATT et al., 1990).

Em casos de derramamento de óleo em solo, Baker (1970) descreve em detalhes os efeitos nocivos do óleo no desenvolvimento de plantas. Nesse caso, depois de penetrar nas plantas, o óleo se desloca nos espaços intercelulares e possivelmente no sistema vascular. As membranas celulares são danificadas pela penetração de moléculas de hidrocarbonetos, ocasionando a perda do conteúdo celular, e assim permitindo a entrada do óleo nas células. Os óleos reduzem a taxa de transpiração e a fotossíntese provavelmente por bloquear estômatos e espaços intercelulares.

Exemplos práticos de efeitos adversos em plantas foram notados em uma área não marítima atingida por um derramamento de óleo no Canadá, na década de 70. No episódio uma tubulação se rompeu, fazendo com que o óleo se deslocasse no solo horizontalmente e verticalmente. A contaminação do solo provocou uma redução substancial do rendimento de culturas de grãos nos hectares atingidos. O óleo reduziu o conteúdo de nitrogênio do solo – provavelmente devido à ação de microrganismos decompositores de óleo – e reduziu a captação de água pela cultura de trigo (JONG, 1980).

Sisinno (2006) realizou ensaios de comportamento, letalidade e reprodução de minhocas em áreas contaminadas por hidrocarbonetos. Nos ensaios de letalidade, por exemplo, todas as minhocas colocadas em contato com os solos suspeitos de contaminação morreram, indicando, portanto, uma mortalidade de 100%.

3.2.4 Impactos dos derramamentos de óleos sobre a saúde humana

No caso da saúde humana, destacam-se os efeitos cancerígenos e mutagênicos de alguns componentes do óleo (WAHI et al., 2013; YANG et al., 2009).

Nesse sentido, são importantes as contribuições de D'Andrea, Facro e Reddy (2010) que investigaram os efeitos sobre a saúde de trabalhadores que atuaram na remediação de uma área atingida por um derramamento de óleo que aconteceu em abril de 2010 na costa da Louisiana, no Golfo do México. Os resultados da pesquisa indicaram que a exposição humana ao derramamento de óleo tem potencial de induzir a alterações hematológicas e hepáticas. Além disso, dores de cabeça, falta de ar, erupções cutâneas, tosse, fadiga, dores nas articulações e dores no peito ocorreram com mais frequência nos indivíduos que trabalharam na remediação do derramamento. No entanto, os autores destacam que são necessários mais estudos para entender a importância clínica da exposição ao óleo em longo prazo.

Segundo Merhi (2010), a exposição aos hidrocarbonetos do petróleo também aumenta o risco de aborto instantâneo e diminui a qualidade do sêmen do homem. Deste modo, o autor chama a atenção quanto aos impactos potenciais adversos de derramamentos de óleo sobre a saúde humana, encorajando o meio científico a acompanhar e estudar os efeitos desses desastres e buscar soluções para estes problemas. Um exemplo apontado no artigo refere-se ao emprego de dispersantes em remediação de áreas atingidas por derramamentos, os quais possuem potencial tóxico, como indicado por Zheng et al. (2013).

No entanto, na pesquisa de Zock et al. (2014) os resultados não permitiram afirmar se houve danos permanentes à saúde de trabalhadores que exerceram atividades de limpeza em área atingida por derramamento de óleo na Costa da Galícia em 2002/2003, Espanha. De acordo com os autores, outros estudos efetuados logo após o derramamento indicaram danos à saúde de trabalhadores envolvidos na limpeza da área, afetando principalmente o sistema respiratório.

3.3 Processo de sorção

O processo de sorção acontece de diferentes maneiras, dependendo do material sorvente utilizado. Como exemplo, análises de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo feitas por Singh et al. (2013) em algodão de baixo índice *micronaire* (relacionado à finura e maturidade do algodão) indicaram que o óleo não apenas é adsorvido, mas também difuso através das fibras por efeito da capilaridade e absorvido. Em sorventes desenvolvidos à base de PP, os fenômenos predominantes são a adsorção e captação capilar.

O termo sorção é utilizado para indicar tanto a absorção como a adsorção, sendo que muitas vezes esses dois termos são confundidos. A absorção é a incorporação de uma substância em outra, por exemplo, gases sendo absorvidos pela água ou líquidos por um sólido. A adsorção refere-se à aderência física e ligações de íons e moléculas na superfície de outras moléculas (KARAN; RENGASAMY; DAS, 2011).

Pode-se considerar um material como sendo absorvente quando o mesmo sorve e retém um líquido distribuído através da sua estrutura molecular causando o inchamento do sólido (50% ou mais). Um material adsorvente é aquele em que o sorvato é depositado na sua superfície, incluindo poros e capilares, sem inchar mais que 50% em excesso de sorvato (ASTM, 2012).

Em relação à adsorção, é possível afirmar que ela representa a atração entre as superfícies externas de um sorvente e um sorvato. Nesse processo, moléculas do sorvato se acumulam na superfície do sorvente sem penetrar no sorvente. Esse é um fenômeno que ocorre por três etapas: difusão das moléculas de óleo na superfície do sorvente, aprisionamento do óleo na estrutura do sorvente por ação da capilaridade, e aglomeração de pequenas quantidades de óleo nos poros e estruturas irregulares do sorvente. Para que a adsorção ocorra, vários tipos de forças atrativas agem em conjunto. Essas forças podem ser agrupadas em forças químicas (covalentes), físicas (*Coulomb*, energia de *Kiesom* e *Debye* e energia de dispersão de *London*) e eletrostáticas (íon-íon, íon-dipolo). A adsorção física é reversível, enquanto a adsorção química geralmente é irreversível (ATKINS, 1999; WAHI et al., 2013; WEDLER, 2001; TURNS, 2013). Na adsorção química, ou quimissorção, verifica-se uma entalpia maior que a da adsorção física, sendo que os valores representativos estão na faixa de 200 kJ.mol^{-1} . Na adsorção física, ou fisissorção, esse valor é de aproximadamente 20 kJ.mol^{-1} (ATKINS, 1999).

A capacidade de sorção, em geral, está condicionada a diversos fatores relacionados às características do próprio material sorvente e do meio em que o derramamento ocorre. Como exemplos, destacam-se a temperatura (SIMONOVIC et al., 2009; JOHNSON; MANJREKAR; HALLIGAN, 1973; SAYED; ZAYED, 2006; LIN; HUANG; SHERN, 2008; TANOBE, 2007), pressão (WEDLER, 2001); tempo de contato (AHMAD; SUMATHI; HAMEED, 2005; SAYED; ZAYED, 2006; LIN et al., 2012; WU et al., 2012), área superficial (SINGH et al., 2013; WU et al., 2012), viscosidade do óleo (LIN et al., 2012; WEI et al., 2003), tensão superficial (BANSAL et al., 2011), hidrofobicidade (WU et al., 2012), pH (SOKKER et al., 2011; IBRAHIM; ANG; WANG, 2009; AHMAD; SUMATHI; HAMEED, 2005), densidade (JOHNSON; MANJREKAR; HALLIGAN, 1973; TANOBE, 2007), porosidade (QI et al., 2011; WU et al., 2012), tamanho de partícula (IBRAHIM; ANG; WANG, 2009; LIN; HUANG; SHERN, 2008), gradiente de concentração de óleo (JOHNSON; MANJREKAR; HALLIGAN, 1973; TANOBE, 2007), pré-tratamentos e (TABONE, 2007; LIN; HUANG; SHERN, 2008) métodos de produção de sorventes (WEI et al., 2003), e diâmetro e comprimento de fibra (LIN et al., 2012), no caso de sorventes fibrosos.

3.4 Materiais sorventes

Diversas propriedades são esperadas de materiais sorventes de óleo, tais como hidrofobia e oleofilia, grande capacidade e taxa de sorção, boa retenção de óleo ao longo do tempo, facilidade em se recuperar o óleo contido no sorvente; reusabilidade e biodegradabilidade. Vários sorventes apresentam no mínimo algumas dessas propriedades, tais como argilas organofílicas modificadas, cal, aerogéis de sílica, grafite esfoliado e polímeros. Os materiais sorventes podem ser separados em três grupos principais: produtos inorgânicos minerais, produtos orgânicos sintéticos e produtos orgânicos vegetais. O primeiro grupo é representado por materiais como zeólitas, sílica, perlita, grafite, vermiculitas, cal e diatomita. O segundo grupo por PP e espumas de poliuretano (PU), que são comumente disponibilizadas comercialmente para sorção em derramamentos de óleo devido às suas características hidrofóbicas. A desvantagem desses materiais está relacionada à sua baixa biodegradabilidade. O terceiro grupo é representado por fibras de algodão e de madeira, palha, fibra celulósica, palha de milho, turfa, etc. Os materiais vegetais, geralmente, apresentam baixa flutuabilidade além de baixa capacidade de sorção de óleo e reduzida hidrofobicidade (ADEBAJO et al., 2003; KARAN, RENGASAMY, DAS, 2011).

Apesar disso, Singh. et al. (2013), Angelova et al. (2011) e Al-Majed, Adebayo e Hossain (2012) vislumbram as fibras naturais como alternativas válidas e efetivas na recuperação de óleos, pela sua facilidade de obtenção e por serem fontes renováveis. Alguns sorventes naturais como palha e fibra de paineira são capazes de sorver mais óleo que os sorventes sintéticos produzidos a partir do PP. Como desvantagem desses materiais, destaca-se a sua não disponibilidade em algumas regiões, fazendo com que a logística torne o produto muito caro.

Os sorventes não tecidos de PP são materiais fibrosos consolidados em forma de rede, que são diferentes de tecidos têxteis convencionais. Essas redes fibrosas contém pequenos poros que facilitam o transporte de líquidos para o interior do sorvente, ao mesmo tempo que auxiliam a reter o sorvato depois de finalizada a sorção. A sorção de líquidos por sorventes não tecidos de PP é influenciada, principalmente, pela quantidade e distribuição de poros presentes entre fibras (KARAN, RENGASAMY, DAS, 2011).

Além de estudos efetuados com sorventes de PP (WEI et al., 2003; TEAS et al., 2001; JOHNSON; MANJREKAR; HALLIGAN, 1973; LIN et al., 2012), são encontrados na literatura diversos outros que avaliaram materiais sorventes alternativos, tais como espumas

de PU (LI; LIU; YANG, 2012) perlita expandida (TEAS et al., 2001), fibras nanoporosas de poliestireno (PS) (LIN et al., 2012); vermiculita hidrofobizada (FRANÇA; LUZ, 2002; CURBELO, 2002) algodão (JOHNSON; MANJREKAR; HALLIGAN, 1973; SINGH, 2013), lã, palha, raiom (espécie de seda artificial), poliéster, náilon, acrílico, triacetato de celulose e acetato de celulose (JOHNSON; MANJREKAR; HALLIGAN, 1973); cascas de alho e cebola (SAYED; ZAYED, 2006); lodo contendo silicato de alumínio e cálcio (SAYED; ZAYED, 2006); pó de pneu (LIN; HUANG; SHERN, 2008), grafite expandido (QI et al., 2011), pó e flocos de quitosana (AHMAD; SUMATHI; HAMEED, 2005); palha de cevada (IBRAHIM; ANG; WANG, 2009), carvão (SIMONOVIC et al., 2009); organo-argilas (CARMODY et al., 2007); nanopartículas de alumina (FRANCO; CORTÉS; NASSAR, 2014), casca de arroz carbonizada (ANGELOVA et al., 2011; UZUNOV et al., 2012), paina (ABDULLAH; RAHMAH, MAN, 2010), entre outros. A Tabela 2 apresenta a capacidade de sorção de alguns materiais.

Tabela 2: Capacidade de sorção de diferentes materiais sorventes.

Material	Capacidade de sorção (g.g ⁻¹)	Sorvatos	Referência
Vermiculita hidrofobizada	5,7-6,8	HD SAE 40	França; Luz (2002)
Fibras de PS produzidas por <i>electrospinning</i>	113,8/111,8	Óleo lubrificante automotivo/de soja	Lin et al. (2012)
Fibras de PS produzidas por <i>electrospinning</i>	7,1/81,4/112,3/131,6	Óleo diesel/de silício/amendoim/automotivo	Wu et al. (2012)
Espuma de PU tratada com SiO ₂ e gasolina	103,0/108,0/95,0	Óleo lubrificante/amendoim/diesel	Wu et al. (2014)
Espuma de PU modificada por <i>grafting</i>	50,0/69,0	Diesel/querosene	Li; Liu; Yang (2012)
Espuma de PU modificada por <i>grafting</i>	59,9	Petróleo	Tanobe (2007)
Fibra celulósica	2,0-5,0	Petróleo, <i>light cycle oil</i> e <i>light gas oil</i>	Teas et al. (2001)
Grafite esfoliado	60,0-80,0	Quatro tipos de petróleo pesado	Toyoda; Inagaki (2003)
Grafite expandido	32,0 g/g	Óleo bruto	Qi et al. (2011)
Fibras de PP	3,0-4,5 (meio heterogêneo) e 6,5-10,5 (meio homogêneo)	Petróleo, <i>light cycle oil</i> e <i>light gas oil</i>	Teas et al. (2001)
Fibras de PP	6,5-10,5/9,0-13,0	Petróleo/Petróleo intemperizado	Wei et al. (2003)
Fibras de PP	40,0	Petróleo	Johnson; Manjrekar; Halligan (1973)

Material	Capacidade de sorção (g.g ⁻¹)	Sorvatos	Referência
Fibras de PP	10,0/11,0/6,0	Óleo lubrificante/de amendoim/diesel	Wu et al. (2014)
Perlita expandida (três tipos)	0,7-3,5	Petróleo, light cycle oil e light gas oil	Teas et al. (2001)
Pó de pneu	2,2	Óleo automotivo	Lin; Huang; Shern (2008)
Algodão	40,0	Petróleo	Johnson; Manjrekar; Halligan (1973)
Algodão	30,5	Petróleo	Singh et al (2013)
Palha	5,0	Petróleo	Johnson; Manjrekar; Halligan (1973)
Lodo de estação de tratamento de água	1,3-2,0	Petróleo	Sayed; Zayed (2006)
Casca de alho	0,3	Petróleo	Sayed; Zayed (2006)
Casca de cebola	0,4	Petróleo	Sayed; Zayed (2006)
Casca de arroz carbonizada	3,7/5,5/6,0/7,5/9,2	Gasolina/diesel/petróleo leve/óleo lubrificante de motor/petróleo pesado	Angelova et al. (2011)
Palha de cevada modificada	0,6/0,7	Óleo de canola/mineral	Ibrahim; Ang; Wang (2009)
Fibra de paineira <i>Ceiba pentandra</i> (L.) Gaertn.	10,8-36,7/12,2-50,8/12,1-47,4	Diesel/lubrificante usado/lubrificante não usado	Abdullah; Rahmah. Man (2010)
Hidrogel de poliácridamida	2,3	Petróleo	Sokker et al. (2011)
Haste de milho modificada com celulase	18,5/16,1/27,2	Óleo vegetal/diesel/petróleo	Peng et al. (2013)
Organo-argilas (cinco tipos)	1,3-3,6/1,2-7,2/1,3-3,6	Óleo hidráulico/diesel/óleo automotivo	Carmody et al. (2007)
Biomassa fúngica <i>M. rouxii</i>	0,07/0,09/0,08	Óleo mineral/canola/óleo de corte	Srinivasan; Viraraghavan (2010)

Johnson, Manjrekar e Halligan (1973) avaliaram o fenômeno de sorção de petróleo em fibras não tecidas, tais como o algodão, lã, palha, raiom (espécie de seda artificial), poliéster, náilon, acrílico, PP, triacetato de celulose e acetato de celulose. O material que apresentou os melhores resultados foi o algodão, sendo que 1 g desse material foi capaz de sorver mais de 40 g de óleo. O PP também se destacou, apresentando uma sorção de aproximadamente 40 g.g⁻¹. O material que menos sorveu óleo no estudo foi a palha (5 g.g⁻¹).

Teas et al. (2001) compararam a sorção de petróleo e de óleos de ciclo leve LCO (*light cycle oil*) e LGO (*light gas oil*) por diferentes materiais sorventes: três tipos de perlita expandida (1, 2 e 3) com diferentes *mesh*, PP e fibra celulósica. O PP ($6,5-10,2 \text{ g.g}^{-1}$) apresentou resultados de sorção bem superiores àqueles obtidos pelos sorventes de perlita expandida ($2,0-3,5 \text{ g.g}^{-1}$) e fibra celulósica ($2,3-3,8 \text{ g.g}^{-1}$). Os pesquisadores destacam que a substituição de sorventes sintéticos por materiais como a perlita é possível, porém, é preciso considerar fatores tais como a sua abundância na região de derramamento.

Sayed e Zayed (2006) investigaram a sorção de petróleo por três tipos de materiais: um lodo composto principalmente de silicato de alumínio e cálcio gerado em unidades de filtração e clarificação de água e em unidades de flotação tratando efluentes de refinaria de petróleo, e casca de alho e cebola, que são resíduos da agricultura. O lodo também foi testado após passar por um tratamento com ácido dodecil benzeno sulfônico. As capacidades de sorção obtidas para o lodo tratado e não tratado foram de $2,0$ e $1,4 \text{ g.g}^{-1}$, respectivamente, enquanto as cascas de alho e cebola apresentaram capacidade de sorção de apenas $0,4 \text{ g.g}^{-1}$.

Comparando o pó de pneu de 20 mesh com um sorvente vendido comercialmente (espuma Ecosol), Lin, Huang e Shern (2008) destacam que o pó de pneu é bem menos eficiente na remoção de óleo. Enquanto o pó de pneu de 20 mesh foi capaz de adsorver $2,2 \text{ g.g}^{-1}$, a espuma vendida comercialmente foi capaz de reter $103,3 \text{ g.g}^{-1}$ de óleo lubrificante. No entanto, essa espuma só pode ser reutilizada uma vez depois de passar por um processo de recuperação do óleo por compressão, enquanto o pó de pneu pode ser reutilizado por mais de 100 vezes, conforme os resultados obtidos na pesquisa, recuperando 220 g de óleo lubrificante. Enquanto a espuma Ecosol custava no ano de 2008 \$ $65,00/\text{kg}$, o pó de pneu custava apenas \$ $0,065/\text{kg}$, ao menos a preços locais, como destaca a pesquisa.

Singh et al. (2013) estudaram a capacidade de sorção e os mecanismos envolvidos na sorção de petróleo por algodão de diferentes *micronaire*. *Micronaire* do algodão, também conhecido como “índice de finura”, está relacionado à sua densidade linear e à sua maturidade – grau de deposição da celulose (desenvolvimento da parede celular). Quanto menor o *micronaire* do algodão, menor é a maturidade, maior é o conteúdo de cera e mais fina é a fibra. Um algodão com baixo *micronaire* tem baixo valor comercial. Os resultados apontam que quanto menor o *micronaire*, maior é a sorção. O algodão com menor *micronaire* apresentou uma sorção de $35,8 \text{ g.g}^{-1}$, enquanto o de maior *micronaire* sorveu $30,5 \text{ g.g}^{-1}$.

As nanofibras poliméricas produzidas por técnica de *electrospinning*, úteis em aplicações médicas (ZANATTA, 2010) e na obtenção de conversores catalíticos (PONTELLI,

2011) também têm se destacado como sorventes de óleo (WU et al., 2012; LIN et al., 2012; AVILA et al., 2014). Apenas controlando o processo de *electrospinning*, é possível se obter fibras com diâmetro e morfologia que resultam em capacidade de sorção acima de 100 g.g⁻¹ (WU et al., 2012).

3.5 Fatores intervenientes no processo de sorção

3.5.1 Viscosidade do óleo

A viscosidade (μ) é uma medida do atrito interno do fluido, ou seja, da resistência à deformação (Equação 1).

$$\tau = \mu \frac{du}{dy} \quad (1)$$

sendo:

τ a tensão de cisalhamento;

du/dr o gradiente de velocidade.

A viscosidade é influenciada principalmente pela temperatura, cuja dependência pode ser visualizada a partir da análise da equação empírica de *Andrade*, que representa a viscosidade dinâmica (Equação 2). Conforme a temperatura diminui, há um aumento da viscosidade (POTTER; WIGGERT, 2004; FOX; PRITCHARD; McDONALD, 2010; IMO, 2005). Além da temperatura, a viscosidade de um óleo também depende da quantidade de frações leves presentes na mistura (CETESB, 2014).

$$\mu = Ae^{B/(T-C)} \quad (2)$$

sendo:

T a temperatura absoluta;

A e B constantes.

A viscosidade, que influencia a taxa de dispersão e a espessura de manchas de óleo (IMO, 2005; CETESB, 2014), também afeta o processo de sorção em materiais sorventes.

Wei et al. (2003) mostraram que o aumento da viscosidade foi capaz de aumentar a capacidade de sorção de petróleo por diferentes sorventes não tecidos de PP. Por outro lado, prejudicou a penetração capilar do óleo nos pequenos poros dos materiais sorventes. Além de influenciar na capacidade de sorção, a viscosidade também tem um importante papel no que se refere às taxas de sorção de óleos em sorventes, como mostra Lin et al. (2012). Os autores

obtiveram que em um tempo de contato inicial de 5 minutos, apenas 3 g de óleo lubrificante automotivo puderam ser sorvidos por um fibra nanoporosa de PS, enquanto que ao mesmo tempo, aproximadamente 76 e 80 g de óleo de soja e girassol, que são menos viscosos, puderam ser sorvidos.

Em pesquisa com 3 tipos de perlita expandida (1, 2 e 3), fibras celulósicas e de PP em variadas concentrações de petróleo, *light cycle oil* (LCO) e *light gas oil* (LGO), Teas et al. (2001) também evidenciam o papel da viscosidade em processos de sorção. No estudo, as diferentes viscosidades dos óleos testados promoveram resultados variados, dependendo do tipo de material sorvente avaliado. Quando utilizado o óleo LCO, a capacidade de sorção do PP foi maior (3,2-4,5 g.g⁻¹), seguida da perlita expandida 3 (2,6-3,5 g.g⁻¹). Na avaliação feita utilizando óleo LGO, o PP (3,8-4,3 g.g⁻¹) e a fibra celulósica (3,2-3,7 g.g⁻¹) alcançaram a maior capacidade de sorção. No entanto, quando utilizado o petróleo (mais viscoso), a maior capacidade de sorção foi obtida com a fibra celulósica (5,0 g.g⁻¹) e de PP (3,2-4,5 g.g⁻¹).

A Tabela 3 apresenta a viscosidade de alguns tipos de óleo.

Tabela 3: Viscosidade dinâmica de diferentes tipos de óleos.

Óleo	Viscosidade (Pa.s)	T (°C)	Referência
Petróleo	0,028	ambiente	Peng et al. (2013)
Petróleo	0,003	25	Franco; Cortés; Nassar (2014)
Petróleo	0,018	20	Wei et al. (2003)
Petróleo	0,01	25	Hasan; Ghannam; Esmail (2010)
Petróleo	0,067-40,0	15-27	Trudel et al. (2010)
Petróleo	0,037 (amostra a) e 52 (amostra b)	20	Kok (2011)
Petróleo	0,011	40	Teas et al. (2001)
Petróleo	0,093	-	Qi et al. (2011)
Petróleo	0,010-0,1	25	Total (2014)
Óleo combustível pesado	3,0	23	Stamoudis; Chryssakis; Kaiktsis (2014)
Óleo combustível pesado	2,47	15	Li et al. (2010)
Diesel	0,008	23	Stamoudis; Chryssakis; Kaiktsis (2014)
Diesel	0,004	ambiente	Peng et al. (2013)
Diesel	0,006	25	Abdullah; Rahmah; Man (2010)
Motor SAE 30	0,2440	20	Canciam (2012)
Motor SAE 40	0,4501	20	Canciam (2012)
Motor SAE 50	0,7101	20	Canciam (2012)
Canola	0,070	20	Srinivasan; Viraraghavan, (2010)
Milho	0,058	ambiente	Peng et al. (2013)
Milho	0,067	20	Brock et al. (2008)
Arroz	0,073	20	Brock et al. (2008)
Girassol	0,050	ambiente	Lin et al. (2012)
Soja	0,047	ambiente	Lin et al. (2012)

3.5.2 Tensão superficial e capilaridade

A tensão superficial representa uma propriedade que resulta de forças atrativas entre moléculas, e que se manifesta apenas em líquidos (POTTER; WIGGERT, 2004). Quando um líquido está em contato com outros líquidos ou gases, ou com uma superfície gás/sólido, cria-se uma interface que age como uma membrana elástica esticada, criando tensão superficial. Essa membrana apresenta duas características: o módulo da tensão superficial (N.m^{-1}) e o ângulo de contato (θ). As duas estão relacionadas ao tipo de líquido e superfície sólida com a qual esse líquido compartilha uma interface. O ângulo de contato representa uma medida do processo de molhabilidade de uma superfície (FOX; PRITCHARD; McDONALD, 2010).

A tensão superficial provoca ondas capilares (comprimentos de onda muito pequenos) em uma superfície líquida e fenômenos de ascensão ou depressão capilar, cujo efeito é conhecido como capilaridade. Um efeito prático da tensão superficial é a criação de um menisco curvo em tubos de leitura de manômetros ou barômetros, ou o fenômeno em que pequenos insetos podem caminhar sobre a água. Composto surfactantes provocam uma redução significativa da tensão superficial quando adicionados à água. A maioria dos detergentes contém surfactantes que auxiliam a água penetrar e retirar a sujeira de superfícies. A tensão superficial é dependente da temperatura, diminuindo conforme a mesma também diminui (FOX; PRITCHARD; McDONALD, 2010).

Como exemplo do papel da tensão superficial no processo de sorção, pode-se utilizar o exemplo de esponjas de PU. Nelas, o ângulo de contato de um óleo lubrificante normalmente é elevado (118°), o que barra a sua sorção. O ângulo de contato da água, por sua vez, não pode ser medido, visto que uma gota de água é sorvida pela esponja em menos de 1 s. Porém, se a esponja for tratada com gasolina, a sorção de água diminui, mas a gota de água ainda pode entrar completamente no sorvente em menos de 3 s. Uma gota de óleo, por sua vez, já pode ser sorvida dentro de 6 s. Quando efetuado um tratamento com SiO_2 e gasolina, uma gota de água não pode mais ser sorvida pelo sorvente, apresentando ângulo de contato de 126° . Assim, a esponja passa a apresentar um comportamento altamente hidrofóbico e oleofílico, fazendo com que uma gota de óleo possa ser sorvida em menos de 2 s (WU et al., 2014).

3.5.3 Área superficial específica

A sorção de óleo é dependente do número de sítios ativos para deposição de óleo presente na superfície de um sorvente. Quanto maior a área superficial específica, maior a capacidade de sorção de óleo. Como exemplo, filmes de PS produzidos por *electrospinning* podem apresentar uma maior capacidade de sorção de óleo devido à sua grande área superficial específica. Nesse tipo de material, a maior área específica da superfície é resultante da sua estrutura irregular e porosa, o que se traduz em maior área de contato sobre os filmes de PS, além de potencializar a capilaridade (WU et al., 2012).

Singh et al. (2013) obtiveram em sua pesquisa que um algodão de 3,1 *micronaires* apresenta uma área superficial de aproximadamente $0,665 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, enquanto um de 4,6 *micronaires* apresenta uma área de $0,400 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. De acordo com os autores, em um algodão de baixo *micronaire*, a combinação de grande área superficial e maior finura resulta em um maior número de sítios ativos na superfície da fibra para sorção e intensifica a sorção por capilaridade entre fibras, o que representa maior sorção de óleo.

Outro material sorvente que se destaca pela sua grande área superficial são as nanopartículas de alumina funcionalizadas com resíduos de vácuo gerados no refino do petróleo, que chegam a apresentar uma área de $5,0-8,0 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Como resultado, esse sorvente é capaz de sorver óleos muito rapidamente (em tempos menores que 25 min). Esse resultado, atribuído à elevada área superficial do material, também é consequência da sua boa dispersabilidade (FRANCO; CORTÉS, NASSAR, 2014).

3.5.4 Grupos funcionais

A presença ou ausência de alguns grupos funcionais na superfície de sorventes pode estar vinculada ao aumento da capacidade de sorção de óleos (UZUNOV et al., 2012; WAHI et al., 2013). Wahi et al. (2013) associam os grupos assimétricos e simétricos alifáticos CH_2 e CH_3 ao processo de sorção de óleos. Em estudos com cascas de arroz, por exemplo, Uzunov et al. (2012) indicam modificações na estrutura química superficial do material após tratamento por pirólise, com consequente aumento da capacidade de sorção de petróleo.

3.5.5 Temperatura

Em processos de sorção de óleo, em geral, quanto menor a temperatura, maior é a capacidade de sorção. Isso pode ser explicado em parte ao movimento *Browniano* das moléculas. As moléculas do sorvato estão em constante movimento e são atraídas por efeito de forças superficiais, se aderindo à superfície dos sorventes. O aumento da temperatura acelera o movimento *Browniano*, o que exige mais força para manter as moléculas aderidas à superfície. Ao se utilizar carvão como sorvente, temperaturas de 22, 54 e 66°C resultaram em capacidades de sorção decrescentes (6,0, 3,8, 3,2 mg óleo/100 g adsorvente, respectivamente) (SIMONOVIC et al., 2009). Resultados semelhantes foram obtidos ao se avaliar o processo de sorção por nanopartículas de alumina. O aumento da temperatura de 10 a 55°C diminuiu a quantidade de óleo sorvido, sugerindo que a temperatura tem um forte impacto sobre as forças de interação entre partículas, e que a adsorção é um processo exotérmico (FRANCO; CORTÉS; NASSAR, 2014).

Em testes de sorção desenvolvidos em diferentes temperaturas utilizando pó de pneu de 20 e 40 *mesh* e óleo lubrificante 5W-40, constatou-se uma diminuição significativa da capacidade de sorção conforme a temperatura foi sendo aumentada de 0 a 40°C. Quando usado o pó de 40 *mesh* a sorção diminuiu de 3,6 para 2,8 g.g⁻¹, enquanto com o pó de 20 *mesh* os valores diminuíram de 2,7 para 1,5 g.g⁻¹ (LIN; HUANG; SHERN, 2008).

No entanto, ao contrário desses resultados, Tanobe (2007) obteve que o aumento da temperatura aumentou a sorção de petróleo em espuma de PU, e também acelerou o processo. Os experimentos foram efetuados em concentrações de óleo de 15 a 45 g/100 mL de água do mar artificial e temperaturas de 15 e 25°C. Como exemplo, na concentração de óleo de 35 g/100 mL o aumento da temperatura aumentou a sorção de 16,0 para 35,0 g.g⁻¹. De acordo com a pesquisadora, a diminuição da temperatura leva a um aumento da viscosidade, o que dificulta a difusão e o acesso aos poros, que se reflete na diminuição da mobilidade de óleo nas espumas.

Johnson, Manjrekar e Halligan (1973) avaliaram o efeito da temperatura no processo de sorção de petróleo utilizando algodão hidrofóbico e um meio sintético de água do mar para o teste. As concentrações de óleo foram variadas de 0 a 50 g/500 mL de meio sintético. Foi obtido que, ao se aumentar a temperatura de 5 para 25°C, a capacidade de sorção apresentou variação pouco significativa e apenas em concentrações de óleo inicial acima de 30 g.

Toyoda e Inagaki (2003) também relatam o efeito da temperatura na capacidade de sorção de quatro tipos de petróleo pesado (A, B, C e D) por grafite esfoliado. Quando o petróleo A foi aquecido gradualmente de 0 a 30°C, obteve-se uma sorção máxima de 90,0 g.g⁻¹, ou seja, 10,0 g.g⁻¹ maior que na menor temperatura. O petróleo C, por sua vez, apresentou uma dependência ainda maior da temperatura. A capacidade de sorção decresceu abruptamente com a redução da temperatura para 20°C, não havendo sorção de óleo abaixo de 15°C. A sorção dos petróleos B e D mostraram uma dependência intermediária. Para o óleo D, a capacidade de sorção foi de 80,0 e 60,0 g.g⁻¹ a 30 e 0°C, enquanto que para o óleo B foi de 75,0 e 40,0 g.g⁻¹ a 30 e 0°C.

3.5.6 Tempo de contato

A capacidade de sorção é potencializada com o aumento do tempo de contato. Em uma coluna contendo carvão, Simonovic et al. (2009) obtiveram que a maior parte da sorção de óleo mineral ocorreu na primeira hora. Depois desse tempo, a taxa de remoção do óleo foi diminuindo gradualmente, até atingir o equilíbrio em 12 h de processo, com remoção de 100% do óleo. Os autores sugerem que o processo de sorção ocorreu em duas etapas principais: no primeiro momento, de até 1 h, o óleo foi sorvido rapidamente na superfície hidrofóbica do carvão através de interações de adesão. Em um segundo estágio, que seguiu pelas 11 h seguintes, uma migração menos acentuada do óleo ocorreu em direção aos sítios de deposição menos acessíveis do sorvente. Também no segundo estágio, o óleo mineral se aderiu à camada de óleo já aderida na superfície do carvão.

Franco, Cortés e Nassar (2014) e Sayed e Zayed (2006) alcançaram tempos menores para se atingir o equilíbrio de sorção. No primeiro estudo, apenas 25 minutos foram necessários para que um petróleo emulsificado em diferentes concentrações fosse sorvido por nanopartículas de alumina. Na pesquisa seguinte, as eficiências de sorção de petróleo em meio aquoso por 0,36 g de lodo de estação de tratamento e 1 g de casca de alho e cebola alcançaram valores máximos de 77, 67 e 80% em tempos de apenas 90, 30 e 30 s, respectivamente.

3.5.7 Gradiente de concentração de óleo

Quando a espessura do filme de óleo na água é maior, diminui a influência da interface sorvente/água e sorvente/ar, por causa da maior disponibilidade de óleo no meio. Assim, promove-se uma menor resistência à transferência de massa. Baseado nisso, Tanobe (2007) obteve que o aumento do gradiente de concentração para valores próximos da saturação do óleo resultou em uma maior capacidade de sorção. Sokker et al. (2011) notaram que a sorção de óleo aumentou com o aumento da concentração inicial de óleo até um certo valor, e então tendeu a alcançar o equilíbrio. Os autores destacam que em alta concentração inicial de óleo, o gradiente entre a solução e o centro da partícula aumenta a difusão de óleo através do filme que envolve a partícula e dentro da rede de poros do sorvente.

Ao contrário desses resultados, Wu et al. (2014) relatam que a espessura do óleo (1 a 4 mm) não foi relevante na avaliação da capacidade de sorção por uma espuma de PU tratada com SiO₂ (WU et al., 2014). Desta maneira, esses sorventes podem ser utilizados com eficiência no estágio final de procedimentos de limpeza de áreas atingidas por derramamento, quando a espessura do óleo na água é muito pequena.

3.5.8 Potencial hidrogeniônico

De acordo com Simonovic et al (2009) o potencial hidrogeniônico (pH) afeta pouco o processo de sorção de óleo mineral por carvão. Uma variação de pH entre 3,0 e 10,5 fez com que a capacidade de sorção variasse menos de 15%. Os autores explicam que esses resultados se devem às propriedades químicas do óleo, visto que o mesmo é quimicamente inerte devido a sua composição. Óleos minerais são formados principalmente por alcanos, que lhe conferem estabilidade química. Deste modo, óleos pesados, com cadeias mais longas, são menos afetados pelo pH. Além disso, o óleo não possui compostos ionizáveis e hidrofílicos que podem ser influenciados pelo pH. Como a sorção de óleo em carvão é uma interação hidrofóbica, a sorção de compostos com maior massa molar é afetada em menor nível, ao menos na faixa de pH estudada pelos pesquisadores. Simonovic et al (2009) sugerem que a adesão ou a tensão interfacial entre o óleo mineral e a superfície do carvão é o principal mecanismo que promove a sorção.

Já para Ibrahim, Ang e Wang (2009) o pH se mostrou um importante parâmetro no processo de sorção. Resultados obtidos na pesquisa demonstraram que a sorção de uma

emulsão oleosa (óleo de canola ou mineral + água) por palha de cevada modificada por ação de um surfactante é altamente dependente do pH. A sorção de óleo da emulsão diminuiu em pHs baixos (pH 2) e aumentou conforme o pH foi sendo elevado. Os autores destacam que um pH neutro, entre 6 e 8, promoveu a recuperação do óleo satisfatoriamente, com eficiência acima de 90%.

No processo de sorção de óleo por nanopartículas de alumina, o pH também demonstrou ser um parâmetro importante. Comparando a capacidade de sorção de óleo bruto em pH de 4, 7 e 10 por nanopartículas de alumina, obteve-se que o pH 7 foi àquele capaz de promover a maior capacidade de sorção de óleo, e o pH 10, a menor capacidade. Essa variação da capacidade de sorção pode ocorrer devido ao efeito que o pH tem sobre os grupos funcionais presentes tanto no óleo como na superfície das nanopartículas (FRANCO, CORTÉS, NASSAR, 2014).

3.5.9 Tamanho de partícula

No caso de materiais sorventes na forma de grânulos, o tamanho de partícula influencia na área superficial específica, relacionada ao número de sítios ativos para adsorção de óleo.

Utilizando biomassa seca de *Chara contraria* como material sorvente de uma tintura denominada RR120, diferentes tamanhos de partícula (125-250, 250-500 e >500 μ m) resultaram em capacidades de sorção diferentes. Diminuindo o tamanho de partícula, a quantidade de tintura sorvida aumentou (ÇELEKLI; ILGUN; BOZKURT, 2012).

Na sorção de óleos, dados da literatura também indicam que um tamanho de partícula menor resulta em maiores capacidades de sorção. Para hastes de milho tratadas por enzima celulase em tamanhos de partícula < 0,25, 0,25-0,85 e > 0,85 mm, as capacidades de sorção obtidas foram de 25,47; 27,23 e 24,96 g.g⁻¹, respectivamente (PENG et al., 2013). Em ensaios efetuados com partícula de pó de pneu, um tamanho de partícula de 5 *mesh* resultou em uma capacidade de sorção de óleo de 2 g.g⁻¹, enquanto que para um *mesh* de 40, esse valor foi de 3.3 g.g⁻¹ (LIN; HUANG; SHERN, 2008). Ao se utilizar casca de arroz carbonizada como sorvente, a variação de tamanho de partícula entre 10 e 40 *mesh* também promoveu o aumento da taxa de sorção de um petróleo leve. O aumento do tamanho de partícula favorece a ação do fenômeno da capilaridade, que acaba se sobressaindo sobre as forças gravitacionais (ANGELOVA et al., 2011).

3.5.10 Densidade dos sorventes

Ao se diminuir a densidade de materiais sorventes, aumenta-se a área superficial específica e o volume de óleo sorvido, como demonstrado nas pesquisas de Abdullah, Rahmah e Man (2010), Toyoda e Inagaki (2003) e Tanobe (2007).

No primeiro estudo, sorventes de Paina *Ceiba pentandra* (L.) Gaertn com densidades de empacotamento (m/v) decrescentes (0,08-0,02 g.mL⁻¹), resultaram em maiores capacidades de sorção de diesel e óleos lubrificantes usado e não usado. Para o diesel, a capacidade de sorção passou de 10,8 para 36,7 g.g⁻¹, enquanto que para óleos lubrificantes usado e não usado, de 12,2 e 12,1 para 50,8 e 47,4 g.g⁻¹, respectivamente.

Toyoda e Inagaki (2003) mostram que a capacidade de sorção de quatro tipos de petróleo pesado por grafite esfoliado é dependente da sua densidade aparente. Em ensaios feitos com todos os óleos, a capacidade de sorção diminuiu significativamente com o aumento da densidade aparente. Nesse caso, a capacidade de sorção pôde ser calculada a partir da Equação 3:

$$C = (\rho_s - \rho_u)\rho_o/\rho_s \cdot \rho_u \quad (3)$$

sendo:

C a capacidade de sorção de óleo;

ρ_s a massa específica do grafite (2250 kg.m⁻³);

ρ_u a massa específica aparente do grafite esfoliado; e

ρ_o a massa específica do petróleo.

Tanobe (2007) obteve que duas espumas de PU com menor massa específica, chamadas de PU A e PU B (13,2 e 17,3 kg.m⁻³), apresentaram melhores propriedades como sorventes do que outras quatro espumas mais densas (21,5-25,9 kg.m⁻³), denominadas de PU C, PU D, PU E e PU F. As espumas PU A e PU B apresentaram capacidade de sorção de petróleo de 50 e 45 g.g⁻¹, enquanto as outras variaram entre 20 e 35 g.g⁻¹. A autora infere que, embora as espumas de menor densidade tenham apresentado menor capacidade de retenção de óleo, as mesmas ainda foram capazes de reter o óleo de maneira satisfatória. Além disso, apresentaram maiores taxas de sorção quando comparadas com espumas de maior densidade.

3.5.11 Porosidade

A porosidade permite a rápida difusão do óleo e grande retenção do mesmo no material sorvente. Além disso, quanto maior a porosidade, maior é a capacidade de sorção de óleo. Porém, há um limite: quando a porosidade é muito grande, alguns dos poros se tornam muito grandes, fazendo com que as forças capilares sejam insuficientes para superar as forças gravitacionais do óleo nos poros (RENGASAMY; DAS; KARAN, 2011).

Uzunov et al. (2012) compararam a porosidade e capacidade de sorção de petróleo de cascas de arroz tratadas e não tratadas por pirólise. A casca de arroz virgem, em comparação com a tratada por pirólise, apresentou uma maior porcentagem de poros com tamanho menor que 1 μm e menor quantidade de grandes poros. Os resultados indicam que o processo de pirólise levou ao desenvolvimento de uma estrutura porosa que, juntamente com mudanças nas propriedades químicas superficiais da casca, promoveram um aumento na capacidade de sorção de óleo. Em decorrência disso, a capacidade de sorção de petróleo passou de 6,0 para até 10,0 g.g^{-1} . Portanto, a formação de uma estrutura macroporosa foi importante para a sorção de diferentes moléculas contidas no petróleo.

Wu et al. (2012) compararam o processo de sorção de diferentes óleos por fibras e filme fibroso de PS produzidos por *electrospinning*. As fibras de PS sorveram 98,7, 67,1, 113,0 e 6,28 g.g^{-1} de óleo de amendoim, de silício, lubrificante automotivo e óleo diesel, respectivamente. No caso do filme de estrutura porosa, a capacidade de sorção foi de 112,3, 81,4, 131,6 e 7,13 g.g^{-1} , na mesma ordem, indicando resultados relativamente melhores que os obtidos com as fibras não porosas.

Outro material que apresenta elevada porosidade é o grafite expandido. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura por Qi et al. (2011) indicam um grande número de microporos para armazenamento de óleo. Como consequência, esse material apresenta elevado nível de sorção de óleo (32,0 g.g^{-1}) quando comparado a outros. Porém, tem como desvantagem a baixa resistência estrutural e baixa densidade, fazendo com que o grafite expandido seja difícil de ser aplicado em derramamentos de óleo e também seja facilmente carregado pelo vento. Assim, é necessário acondicionar o grafite expandido em um material suporte adequado.

Embora a capacidade de sorção de óleos seja maior em sorventes porosos, a capacidade de retenção de óleos pode vir a ser prejudicada. Essa observação é bem argumentada em estudos de Wei et al. (2003), que avaliaram a sorção de petróleo por

diferentes sorventes não tecidos de PP: *stitch-bonded*, *needle punched* e *melt-blown*. Cada sorvente apresentava massas, espessuras e porosidades características. Os óleos utilizados nos testes foram petróleo bruto (P1) e dois petróleos que passaram por um processo de intemperização. O petróleo foi aquecido promovendo uma consequente evaporação e perda de massa do óleo, no caso 25% (P2) e 50% (P3) da sua massa original, respectivamente. Essa evaporação resultou em uma viscosidade crescente ao longo do tratamento. Os resultados mostraram que o sorvente com a maior porosidade, no caso o *stitch-bonded* (94,5%), tendeu a apresentar uma maior taxa de sorção inicial dos óleos testados. Quando utilizado o óleo P3, a capacidade inicial de sorção do sorvente *melt-blown* foi a mais prejudicada, apresentando valores bem menores do que quando utilizados os óleos P1 e P2, que são menos viscosos. Os autores destacam que os sorventes com maior porosidade possuem uma maior capacidade de sorção inicial, porém, baixa capacidade de retenção. Por exemplo, o sorvente *stitch-bonded* perdeu quase 50% do óleo que havia sido sorvido nos primeiros minutos depois da remoção da câmara com óleo.

3.5.12 Hidrofobicidade do sorvente

Refere-se à afinidade de um material com a água, que apresenta características polares. No caso de um material sorvente, indica a sua não interação ou reduzida interação com a água, como ocorre com macrófitas *Salvinia* sp., avaliadas por Ribeiro, Rubio e Smith (2003). Na pesquisa, o material foi capaz de sorver óleo contido em uma emulsão com eficiência de até 90%.

Em experimentos utilizando espumas de PU tratadas por *grafting* com PS, observou-se que a capacidade de sorção desse material não é comprometida em processos de recuperação de óleo em ambientes aquosos. Essa constatação foi feita ao se realizar uma destilação de amostras de PU contendo óleo que foi sorvido em água do mar artificial, a fim de determinar a porcentagem de água contida junto com o óleo na espuma. A porcentagem de água sorvida com relação ao óleo sorvido não excedeu a 10% para o conteúdo de 2,9 g (TANOBE, 2007). Espumas de PU tratadas com SiO₂ também apresentam alta hidrofobicidade, visto que a sorção de água por esse material tanto em meio estático como dinâmico é menor que 0,1 g.g⁻¹ (WU et al., 2014).

Ensaio de sorção conduzidos em meio contendo água e óleo e utilizando fibras porosas e não porosas de PS produzidas por *electrospinning* também indicaram alta

hidrofobicidade do material sorvente testado. As amostras foram colocadas em um meio contendo água e óleo lubrificante de motor na proporção de 10%, e, em 3 minutos, o óleo foi quase que totalmente sorvido da água. A melhor amostra sorveu quase 10 g de óleo por 0,1 g de sorvente (WU et al., 2012).

Teas et al. (2001) também apresentam importantes contribuições ao estado da arte, ao avaliarem a capacidade de sorção de óleo por fibras de PP e três tipos de perlita expandida em meio contendo água artificial do mar e em banhos de três tipos de óleo. No caso, fibras de PP que haviam apresentado uma sorção de até $4,5 \text{ g.g}^{-1}$ em meio contendo água artificial do mar, chegaram a sorver mais de $10,0 \text{ g.g}^{-1}$ em meio contendo apenas óleo. Uma das perlitas expandidas que havia apresentado os melhores resultados em meio aquoso, comparado aos outros dois tipos de perlita, apresentou resultados menos expressivos que esses no meio contendo apenas óleo. Portanto, os resultados estão relacionados às características hidrofílicas ou hidrofóbicas de cada material.

Em pesquisa realizada com pó de pneu, 1 g do material foi capaz de sorver até 2,2 g de óleo lubrificante quando em meio contendo apenas óleo. Em meio heterogêneo contendo água do mar e água comum, esses valores foram de 2,0 e $1,8 \text{ g.g}^{-1}$, respectivamente. Lin, Huang e Shern (2008) salientam, no entanto, que essa redução da capacidade de sorção pode não ser sentida na prática, visto que muitas vezes o sorvente é jogado diretamente sobre a mancha de óleo.

No caso do algodão, Johnson, Manjrekar e Halligan (1973) notaram uma redução da capacidade de sorção de petróleo de apenas 2-5% ao deixarem o sorvente em contato com água por 5 minutos. No entanto, pesquisadores destacam que muitas vezes a cera natural do algodão é removida, fazendo com que haja uma redução da hidrofobicidade desse material.

3.5.13 Diâmetro das fibras

No caso de sorventes fibrosos, quanto menor o diâmetro de fibra, maior é a capacidade de sorção. A alegação é discutida por Lin et al. (2012), que avaliaram a sorção de duas fibras nanoporosas de PS (S1 e S2) com grande área superficial específica, preparadas por *electrospinning*. Os resultados foram comparados com uma fibra comercial não tecida de PP (S3). Os óleos utilizados no teste foram óleo lubrificante automotivo, de soja e girassol. Análises de microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (FE-SEM) permitiram verificar que as fibras S1 apresentavam o menor diâmetro (em média $2,37 \mu\text{m}$). O diâmetro

médio das fibras S3 (20 μm) era bem maior que os diâmetros de S1 e S2. Como resultado, a capacidade de sorção da fibra S1 foi de 113,87, 111,80 e 96,89 $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ para o óleo lubrificante de motor, soja e girassol, respectivamente. A fibra S2 apresentou uma capacidade de sorção significativamente menor, mas bem maior que S3. Comparando os resultados obtidos nos ensaios feitos com a fibra S3 e S1, obteve-se que a fibra S3 apresentou uma capacidade de sorção 3-4 vezes menor, para qualquer um dos óleos testados. Deste modo, os pesquisadores inferem que o diâmetro da fibra exerce um papel muito importante no que se refere à capacidade de sorção de óleo.

3.5.14 Influência da água do mar

A sorção de óleo sofre a influência de diversos componentes presentes na água do mar, tais como sais dissolvidos. Nesse sentido, são importantes as contribuições de Franco, Cortés e Nassar (2014). Os autores compararam a sorção de um óleo bruto por uma dose de 2,5 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de nanopartículas de alumina em meio aquoso contendo 500 mg de cloreto de sódio por litro de água e em água doce. Em concentrações de equilíbrio menores que 35 mg de óleo por litro, as isotermas de adsorção para ambos os meios apresentaram comportamentos similares, com uma diferença de sorção máxima de apenas 12 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$. No entanto, em concentrações maiores que 35 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, a sorção de óleo em meio salino foi 80% maior. Esses resultados podem ter sido obtidos devido às fortes interações entre ânions e cátions presentes na superfície das nanopartículas e no meio salino. Portanto, a presença de sal em uma emulsão promoveu o aumento da sorção de óleo.

Em comparação realizada com duas espumas de PU (A e B), Tanobe (2007) obteve resultados de sorção de óleo diferentes de acordo com o meio em que o processo ocorreu. Em meio estático, colocando PU A e B na superfície de um recipiente contendo apenas óleo, a pesquisadora obteve que PU B apresentou uma maior sorção de óleo (PU B=85 $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ e PU A=58 $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$). Realizando o teste em meio contendo água destilada, o resultado se inverteu e PU A apresentou maior sorção (PU A= 63,5 $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ e PU B= 24,2 $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$). No meio simulando água do mar, o perfil cinético de sorção das amostras apresentou maior similaridade, (em torno de 40 $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ para PU A e B). A autora indica possíveis causas para a diferença registrada na cinética de sorção em diferentes meios: as forças de interação sorvente/água e sorvente/óleo são diferentes; em meio marinho verifica-se uma grande concentração de sais dissolvidos, sendo que o cloreto de sódio pode interferir na interface dos sistemas, o que não

ocorre em meio com água destilada; e possível aumento da viscosidade do óleo pela incorporação de água no sistema.

Sokker et al. (2011), a partir dos resultados obtidos em seus estudos, também relatam a influência que componentes presentes na água do mar têm na capacidade de sorção de óleo. Em sua pesquisa, a capacidade de sorção de óleo por um hidrogel de poliacrilamida foi reduzida de 2,0-2,3 em água doce para 1,8 g.g⁻¹ quando o processo ocorreu em meio contendo água do mar.

3.5.15 Agitação do meio

A dinâmica do meio em que o óleo se encontra pode promover um aumento da capacidade de sorção de óleos por materiais sorventes. No entanto, essa influência é variável, como exemplificado nos estudos de Wu et al. (2014), Lee et al. (1999) e Annunciado, Sydenstricker e Amico (2005), todos simulando meios heterogêneos.

No primeiro caso, os autores indicam resultados de sorção de óleo lubrificante por espumas de PU tratadas com SiO₂ semelhantes para um meio estático e dinâmico (103,0 e 106,0 g.g⁻¹, respectivamente). A sorção de água observada foi menor que 0,1 g.g⁻¹, tanto em meio estático como dinâmico.

No estudo seguinte observou-se uma redução da capacidade de sorção de óleo diesel por algodão quando o ambiente foi agitado severamente com um agitador orbital. Nessas condições, a capacidade de sorção foi reduzida de 30,6 para 8,0 g.g⁻¹, o que representa uma redução da capacidade de sorção acima de 70%.

Annunciado, Sydenstricker e Amico (2005) indicaram uma redução da capacidade de sorção de petróleo bruto por diferentes sorventes naturais menos expressiva que a obtida por Lee et al. (1999), na faixa dos 7%. A cinética de sorção de petróleo, com exceção de um material sorvente testado, também foi prejudicada. Os autores sinalizam, porém, que a influência da agitação depende de diversos fatores como, por exemplo, a relação água/óleo usada nos ensaios e características relacionadas à flutuabilidade e hidrofobicidade do material sorvente testado.

3.6 Reusabilidade de sorventes

A reusabilidade é uma característica desejada em materiais sorventes, pois permite economizar matéria-prima necessária para a fabricação de novos sorventes e também evita ou posterga a disposição final em aterros, trazendo ganhos ambientais e econômicos. A importância do estudo de reusabilidade de sorventes também se sustenta nas premissas expressas pela Política Nacional de Resíduos Sólidos, instituída pela Lei n.º 12.305 (BRASIL, 2010). São objetivos da Política a não geração, redução, reutilização, reciclagem e tratamento dos resíduos sólidos, o incentivo à indústria da reciclagem e a prioridade, nas aquisições e contratações governamentais, de produtos reciclados e recicláveis. Em relação às responsabilidades compartilhadas, a Lei ainda acentua que deve haver o incentivo à utilização de insumos de menor agressividade ao meio ambiente e de maior sustentabilidade e, também, o estímulo para o desenvolvimento de mercado, produção e consumo de produtos de materiais reciclados e recicláveis. Nesse sentido, são valiosos os estudos que investiguem a reusabilidade de sorventes, indicando, por exemplo, a eficiência de diferentes técnicas de reuso.

Johnson, Manjrekar e Halligan (1973) destacam a possibilidade de se reutilizar fibra de algodão após a mesma passar por um simples processo de recuperação do óleo por compressão. O experimento simulou 2,5 ciclos de recuperação com pequena perda da capacidade de sorção ao final do último ciclo. Os pesquisadores também testaram a remoção do óleo utilizando um processo de extração com tricloretileno, mas a sorção após esse ciclo de recuperação reduziu mais do que quando realizada a recuperação do óleo apenas por compressão mecânica.

Tanobe (2007) avaliou a reusabilidade de espuma de PU graftizada e não graftizada na sorção de óleo em água do mar artificial. A autora destaca o fato que a capacidade de sorção é perdida conforme o sorvente vai sendo reutilizado em função de *stress* mecânico (ex. compressão) e químico (ex. solvente) que acontecem nas etapas de recuperação do óleo. Na pesquisa em questão, o óleo foi recuperado por método de prensagem. Os resultados indicaram que, após a simulação de dois ciclos de uso, as amostras graftizadas e não graftizadas continuaram a sorver óleo sem afetar significativamente a sua eficiência original. A autora destaca que, embora o emprego de espumas de PU tenha se mostrado viável como sorvente de óleo em sua pesquisa, o descarte final desse material após passar por processo de sorção de hidrocarbonetos precisa ser avaliado.

Lin, Huang e Shern (2008) simularam o reuso de pó de pneu na sorção de óleo lubrificante por 100 vezes. Cada vez que o sorvente foi utilizado para remoção do óleo, o mesmo passava por um processo de compressão mecânica para simular a recuperação do óleo. Os testes confirmaram que o pó de pneu pode ser utilizado por mais de 100 vezes sem perda da sua capacidade de sorção. De acordo com os autores esse resultado é esperado conhecidas as características elásticas da borracha. Considerando a possibilidade de uso do pó por 100 vezes, a capacidade de sorção na prática seria de 220 g de óleo por g de pó, considerando resultados de sorção previamente obtidos na pesquisa.

Por outro lado, Wu et al. (2014) relatam uma perda crescente da capacidade de sorção de óleo lubrificante por espumas de PU tratadas com SiO₂. Após 15 ciclos de recuperação do óleo por compressão, a capacidade de sorção de óleo diminuiu de 100,0 para 76,0 g.g⁻¹, embora tenha mantido 70% da sua capacidade de sorção. Desta maneira, 1 g do material sorvente, pode recuperar 1.350 g de óleo após 15 ciclos. Para recuperar 1.000 ton de óleo derramado, apenas 0,75 ton de espuma de PU são necessárias para a recuperação do óleo, ao mesmo tempo que 1.000 ton de um sorvente à base de PP seriam necessárias para recuperar a mesma massa de óleo, conforme comparação feitas pelos autores.

Em fibras de paineira há uma redução da capacidade de sorção, porém, é apenas é expressiva no segundo ciclo de uso. De acordo com os resultados de Abdullah, Rahmah e Man (2010), as capacidades de sorção de óleo no primeiro e segundo ciclo de reuso foram de 17,0 e 13,0 g.g⁻¹, respectivamente. Do terceiro até o décimo quinto ciclo, a perda da capacidade de sorção foi insignificante. O fato da capacidade de sorção ter sido mais expressiva entre o primeiro e o segundo ciclo pode ser explicado por uma deformação irreversível das fibras.

No caso de fibras poliméricas, como as de PP, o uso como sorvente pode sujeitar o material a uma grande variedade de deformações mecânicas, tais como estiração, torção, cisalhamento e abrasão. Desta maneira, elas devem ter um limite de resistência à tração elevado (ao longo de uma faixa de temperaturas ampla) e um módulo de elasticidade alto, assim como resistência à abrasão. Essas propriedades dependem da química das cadeias poliméricas e também do processo de estiramento das fibras (CALLISTER; RETHWISCH, 2010).

3.7 Isotermas de adsorção

As isotermas de Langmuir, Freundlich, Temkin e de Brunauer, Emmett e Teller (BET) são aplicadas com frequência para descrever processos de adsorção. Essas são importantes para descrever como um soluto se inter-relaciona com um adsorvente (WEDLER, 2001; BARROW; 1982; SHAW, 1975; KYZAS; KOSTOGLU, 2014).

A **isoterma de Langmuir** considera que a adsorção ocorre em uma superfície uniforme (plana) e em monocamadas; que é localizada; todos os sítios de adsorção são equivalentes; a capacidade de uma molécula ser adsorvida em um sítio é independente da ocupação dos sítios vizinhos; e o calor de adsorção independe da extensão da superfície que é coberta pela adsorção. O ponto crítico dessa isoterma é a simplificação que considera o calor de adsorção independente da fração da superfície recoberta (SHAW, 1975; ATKINS, 1999).

A **isoterma de Freundlich** é aplicada para descrever a adsorção em multicamadas na superfície heterogênea de um sorvente. A equação de Freundlich é um somatório de uma distribuição de equações de Langmuir e corresponde a uma variação logarítmica (SHAW, 1975; ATKINS, 1999).

Como exemplo de pesquisas que utilizaram as isotermas de Langmuir e Freundlich pode-se destacar Peng et al. (2013), Sokker et al. (2011), Sidik et al. (2012), Ahmad, Sumathi e Hameed (2005), Çelekli, Ilgun e Bozkurt (2012), Alihosseini et al. (2010), Foo e Hameed (2013) e Ilgen (2014).

A **isoterma de Temkin** pondera que o calor de adsorção de todas as moléculas presentes na camada decrescem de forma linear e não logarítmica com a cobertura devido a interações adsorvente-adsorvato. Também indica que a adsorção é caracterizada pela distribuição uniforme de energias de ligação, até uma energia máxima de ligação (KIM et al., 2004; MANE; MALL; SRIVASTAVA, 2007). Esse modelo de isoterma é citado em pesquisas de Alihosseini et al. (2010) e Foo e Hameed (2013).

A **isoterma de BET** é uma ampliação do tratamento de Langmuir e não se limita à formação de uma camada monomolecular, podendo continuar até que uma camada multimolecular de líquido cubra a superfície do adsorvente. Esse modelo admite que a equação de Langmuir pode ser aplicada para cada uma das camadas; que o calor de adsorção da primeira camada pode ter um valor especial, mas o das outras camadas, porém, é igual ao calor de vaporização do sorvato líquido; e que a condensação e evaporação só ocorrem nas camadas expostas. (ATKINS, 1999; SHAW, 1975; RABOCKAI, 1979).

3.8 Cinética de sorção em meio heterogêneo

A cinética é importante para determinar a eficiência do processo de sorção, indicando a velocidade com que o mesmo ocorre. A cinética, geralmente, é avaliada empregando equações cinéticas de pseudo-primeira (equação de Lagergren) e segunda ordem (FRANCO; CORTÉS; NASSAR, 2014; TAN; HAMEED; AHMAD, 2007; ILGEN, 2014; SOKKER et al., 2011; PENG et al., 2012). Recentemente, o modelo logístico também vem sendo utilizado para descrever o processo de sorção. Até então, esse modelo era vastamente empregado para representar crescimento e produção de biomassa e biovolumes por microrganismos (ÇELEKLI; ILGUN; BOZKURT, 2012).

Comparando as equações cinéticas de pseudo primeira e segunda ordem, alguns resultados indicam que o modelo de segunda ordem é o que melhor descreve o processo de sorção. Por exemplo, na sorção de ácido oléico de um óleo de girassol por quatro dosagens de resina Amberlyst A26 (OH) (ILGEN, 2014), óleo bruto por um hidrogel de poliacrilamida (SOKKER et al., 2011), óleo de palma por pó e flocos de quitosana (AHMAD; SUMATHI; HAMEED, 2005) e petróleo por hastes de milho modificadas (PENG et al., 2012), a cinética de pseudo-segunda ordem foi a que apresentou os melhores coeficientes de determinação.

3.9 Considerações finais do referencial teórico

A partir do referencial teórico bibliográfica constata-se que o estudo dos processos de sorção com foco na remediação de ambiente aquáticos atingidos por derramamentos de óleo envolve situações e fatores diversos. Tal complexidade exige do pesquisador o domínio do tema, assim como incita novas abordagens investigativas, no sentido de contribuir para o estado da arte e, conseqüentemente, fornecer subsídios técnicos e tecnológicos para a remediação de áreas.

Na seção seguinte deste trabalho, será apresentada a metodologia do estudo proposto nos objetivos.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Os ensaios de sorção foram realizados utilizando uma manta não tecida de PP produzida por *melt-spinning*, com espessura nominal de 4 mm. Para a realização dos ensaios, foram selecionados três tipos de óleo: petróleo intemperizado, óleo diesel e lubrificante de transmissão SAE 85W-140.

4.2 Metodologia

4.2.1 Caracterização dos materiais

O sorvente foi caracterizado em laboratório quanto às suas características físicas (espessura, densidade, propriedades térmicas; morfologia de superfície) e químicas (grupos funcionais). Os óleos foram caracterizados quanto à viscosidade e à densidade.

A espessura e a densidade da manta foram medidas em sextuplicata, utilizando um espessímetro eletrônico marca Mitutoyo[®] (0-25 mm) e uma balança Ohaus[®] AS200.

A morfologia da manta foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando um equipamento da marca Shimadzu[®], modelo SSX-550, com tensão de aceleração de 15 kV. No caso da avaliação da seção transversal das fibras de PP, foi realizada a partição das amostras com auxílio de nitrogênio líquido.

A caracterização das propriedades químicas e térmicas da manta compreendeu as técnicas de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR/ATR), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise termogravimétrica (TGA). As análises de FTIR/ATR, DSC e TGA foram feitas utilizando um espectrofotômetro Nicolet[®] CM-2500d; um calorímetro de varredura diferencial Shimadzu[®] DSC-60 e uma termobalança Shimadzu[®] TA-60WS. A TGA foi realizada utilizando cerca de 10 mg de material a uma taxa de aquecimento de 20°C/min em atmosfera de nitrogênio. A análise de DSC foi realizada segundo a norma ASTM D3417-99. Essas análises foram realizadas com o interesse de verificar a configuração do PP (de acordo com o seu estereoisomerismo) utilizado na fabricação da manta, assim como averiguar a possível presença de outros materiais.

As viscosidades do óleo lubrificante e do petróleo foram obtidas utilizando um viscosímetro rotacional Brookfield[®] LV dotado de um *spindle* S63 e S61 à 100 rpm. Também se efetuou a avaliação da viscosidade do petróleo bruto e após um processo de intemperização (Figura 6), que consistiu em manter uma fina camada do mesmo (em torno de 1,5 cm) em placas de Petri por 1, 3, 6, 9, 24, 48 e 72, 172, 196, 220 e 345 h à temperatura de $23 \pm 4^\circ\text{C}$. A partir dos resultados de perda de massa e da construção de uma curva de perda de massa (%) *versus* tempo, definiu-se um tempo de intemperização que o petróleo deveria ser submetido antes de ser utilizado nos ensaios. A viscosidade do diesel foi medida, utilizando um viscosímetro analógico Quimis Q860A e o *spindle* n.º 1 (Figura 7).

As densidades dos óleos foram obtidas utilizando um densímetro segundo Baumé da Inco term.

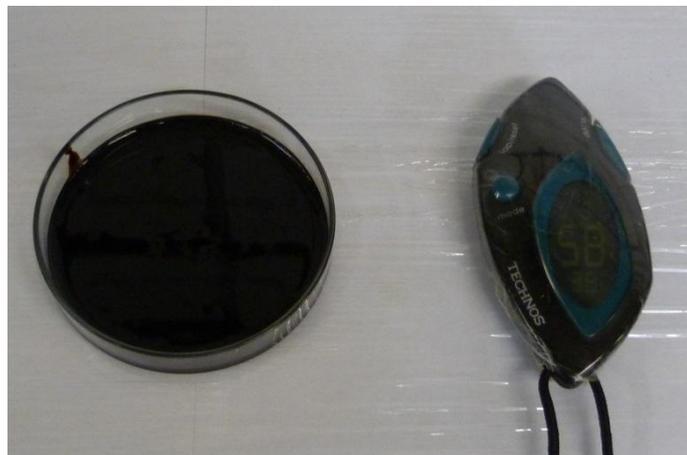


Figura 6: Ensaio de intemperização do petróleo em placa de Petri por 345 h à temperatura de $23 \pm 4^\circ\text{C}$.



Figura 7: Viscosímetro Quimis Q860A utilizado na análise da viscosidade do diesel.

4.2.2 Ensaios de sorção de óleo em meio homogêneo estático

Os ensaios para caracterização da capacidade de sorção de óleos pela manta em meio homogêneo foram realizados seguindo dois métodos distintos: norma *F726-12* da *American Society of Testing and Materials* (ASTM, 2012), de curta e longa duração, e adaptação da norma CT BIO n.º 95 (CENPES, 2001). Os ensaios com diferentes métodos tiveram como finalidade contrapor os dados obtidos e indicar se os resultados são comparáveis ou não. A escolha do método CT BIO para comparação também foi feita por ser um método recomendado pelo Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Mello (CENPES) como critério técnico para aquisição de produtos sorventes de óleo pela Petrobras.

Os ensaios pelo método ASTM foram feitos utilizando os óleos diesel, lubrificante e petróleo, enquanto os ensaios pelo método CT BIO foram desenvolvidos apenas com os óleos diesel e lubrificante. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

4.2.2.1 Ensaios de sorção segundo método ASTM 726-12 de curta duração

Os corpos de prova foram cortados em dimensões de 13x13 cm (Figura 8) e, após, mantidos juntamente com os óleos por no mínimo 24 h em ambiente à temperatura de $23 \pm 4^\circ\text{C}$ e umidade relativa de $70 \pm 20\%$. Todos os corpos de prova foram previamente pesados e colocados em um recipiente contendo óleo suficiente para que pudessem flutuar livremente por $15 \pm 0,3$ min (Figura 9). Durante os ensaios, a temperatura do ambiente foi mantida em $23 \pm 4^\circ\text{C}$.

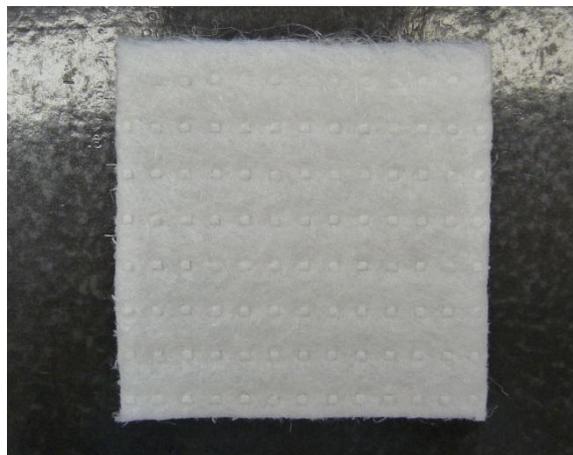


Figura 8: Corpo de prova da manta de PP nas dimensões de 13x13 cm.



Figura 9: Ensaio de sorção de diesel, petróleo e óleo lubrificante segundo método ASTM 726-12.

Em seguida, os corpos de prova foram retirados do meio contendo óleo, mantidos por 30 ± 2 s em posição vertical permitindo o óleo escorrer, e então pesados novamente. O resultado do teste é dado em grama de óleo por grama de sorvente (Equação 4).

$$\text{Capacidade de sorção} = \frac{(S_{st} - S_o)}{S_o} \quad (4)$$

sendo:

S_{st} a massa das amostras depois do teste (g); e

S_o a massa das amostras secas antes do teste (g).

Conforme a norma ASTM 726-12, se a capacidade de sorção obtida em cada ensaio apresentasse um desvio maior que 15% da média dos três ensaios, o teste era repetido com novas amostras.

4.2.2.2 Ensaios de sorção segundo método ASTM 726-12 de longa duração

Os ensaios foram realizados como descrito na seção 4.2.2.1, porém, mantendo os corpos de prova em contato com o óleo por $24 \pm 0,5$ h.

A partir dos resultados foi realizada a análise de significância estatística dos valores obtidos (ANOVA *ONE WAY*) para a capacidade de sorção de óleos nos ensaios ASTM de curta e longa duração, utilizando o software *OriginPro 8*[®].

4.2.2.3 Ensaio de sorção de óleo segundo método CT BIO n.º 95

Os ensaios foram realizados em câmaras de contato construídas conforme especificações da norma (Figura 10).

A climatização das amostras e do aparato de ensaio foi realizada sob as mesmas condições de temperatura e umidade dos ensaios realizados pela norma ASTM.



Figura 10: Câmaras de contato construídas para os ensaios conforme especificações da norma CT BIO n.º 95.

O procedimento experimental foi composto das seguintes etapas:

- pesagem de 10 g da manta picotada em pedaços de aproximadamente 5 mm²;
- pesagem de dois béqueres vazios e identificação dos mesmos como A (massa a) e B (massa b);
- pesagem de 70 gramas do óleo-teste em um terceiro béquer (béquer C), anotando o peso do béquer vazio (massa m_1) e com óleo (massa m_2). É importante salientar que a norma indica a pesagem de 20 g de óleo-teste, mas essa massa se mostrou insuficiente experimentalmente;
- posicionamento do béquer A abaixo da câmara de contato para coleta do óleo durante o ensaio;
- impregnação do sorvente de forma controlada, sem ultrapassar a linha limite presente na câmara de contato;
- pesagem do béquer C (massa m_3);
- troca do béquer A pelo B depois que escoasse em torno de 20 mL no béquer A;

- reimpregnação do sorvente com óleo – até uma quarta passagem de óleo – utilizando os béqueres A e B; e

- pesagem dos béqueres A (massa a') e B (massa b'). Nesse momento o teste era finalizado.

A quantidade de óleo sorvido corresponde à diferença entre a massa de óleo inicial utilizada no ensaio e a final retida nos béqueres. A massa de óleo final representa a quantidade de óleo restante após o contato com o sorvente, ou seja, corresponde ao óleo desprendido e não sorvido pelo produto. A capacidade de sorção de óleo foi obtida através das Equações 5, 6, 7, 8 e 9.

$$M = m_2 - m_1 \quad (5)$$

sendo:

M a massa de óleo inicial (g);

m_1 a massa do bécker C contendo óleo (g); e

m_2 a massa do bécker C vazio (g).

$$R_1 = m_3 - m_1 \quad (6)$$

sendo:

R_1 o óleo residual 1 (g); e

m_3 a massa do bécker C vazio após impregnação do sorvente com óleo (g).

$$R_2 = (ma' - ma) + (mb' - mb) \quad (7)$$

sendo:

R_2 o óleo residual 2 (g);

ma a massa do bécker A vazio (g);

ma' a massa do bécker A vazio após impregnação do sorvente com óleo (g);

mb a massa do bécker B vazio (g); e

mb' a massa do bécker B vazio após impregnação do sorvente com óleo (g).

$$ONA = R_1 + R_2 \quad (8)$$

sendo:

ONA a massa de óleo não sorvida (g)

$$OA = M - ONA \quad (9)$$

sendo:

OA a massa de óleo sorvida (g)

O resultado é dado em g.g^{-1} (Equação 10).

$$\text{Capacidade de sorção de óleo} = \frac{OA}{\text{massa } s} \quad (10)$$

sendo:

massa s a massa do sorvente seco (g).

4.2.2.4 Cinética de sorção

O estudo da cinética de sorção dos óleos seguiu o mesmo procedimento da seção 4.2.2.1, porém, diferindo por manter as amostras do sorvente flutuando livremente no banho de óleo em tempos pré-determinados de 0,25; 0,5; 1; 3; 5; 10; 20; 30; e 60 min. Quando necessário – em função da cinética de cada óleo – os tempos foram ajustados. Os testes foram realizados no mínimo em duplicata e os dados experimentais ajustados ao modelo de regressão logística, que será apresentado na seção 4.2.3.1. Os resultados são apresentados em termos de massa de óleo impregnada no sorvente em função do tempo.

A adaptação do método ASTM para a caracterização da cinética de sorção de óleos baseou-se em Wei et al. (2003).

4.2.2.5 Cinética de dessorção

O procedimento experimental é o mesmo apresentado na seção 4.2.2.1, porém, diferiu por manter as amostras em posição vertical para escorrimento do óleo em tempos pré-determinados de 0,25; 0,5; 1; 1,5; 2; 5; 10 e 30 min (Figura 11).

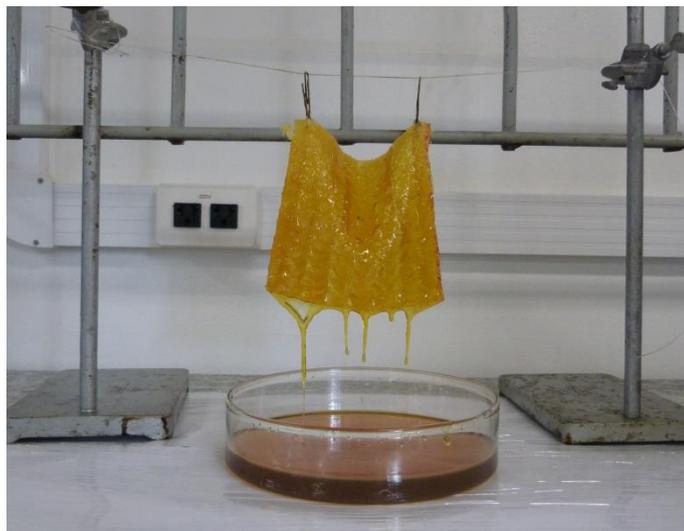


Figura 11: Ensaio da cinética de dessorção de óleo lubrificante.

Assim como feito na seção 4.2.2.4, os tempos foram ajustados quando necessário e os ensaios realizados no mínimo em duplicata. Os resultados são apresentados em termos de massa de óleo impregnada no sorvente em função do tempo.

A adaptação do método ASTM para a caracterização da cinética de dessorção de óleos baseou-se em Wei et al. (2003).

4.2.3 Ensaios de sorção de óleo em meio heterogêneo estático

4.2.3.1 Cinética de sorção de óleo

Amostras do sorvente com uma dimensão convencionada de 1,5 x 1,5 cm (Figura 12) foram colocadas em béqueres de 150 mL contendo uma solução de 100 g composta por água e 1, 3 e 5 g de óleo diesel ou petróleo (Figura 13). Os ensaios foram baseados em Lin et al. (2012). Essas concentrações foram escolhidas de forma que representassem uma capacidade de remoção de óleo do meio entre 10 e 100%. Deste modo, pôde-se avaliar o papel que o gradiente de concentração de óleo tem sobre a capacidade de sorção da manta em função do tempo (qt) e no equilíbrio (qe).



Figura 12: Corpos de prova utilizados nos ensaios cinéticos de sorção de óleos nas dimensões de 1,5 x 1,5 cm.

Como feito nos ensaios anteriores, os materiais foram climatizados à temperatura e umidade relativa controlada. Durante os ensaios, a temperatura do ambiente foi mantida a $23 \pm 4^\circ$ e os testes efetuados em triplicata. Foram pré-determinados tempos de mantimento dos corpos de prova no meio de 0,25; 0,5; 1; 3; 5; 10; 20; 30; e 60 min, os quais foram ajustados

conforme a cinética de cada óleo. O óleo residual no meio e a fração de água no sorvente após o processo de sorção foi determinado por extração com *n*-hexano, baseada em procedimento indicado pelo *Standard Methods* (2012) para óleos e graxas.

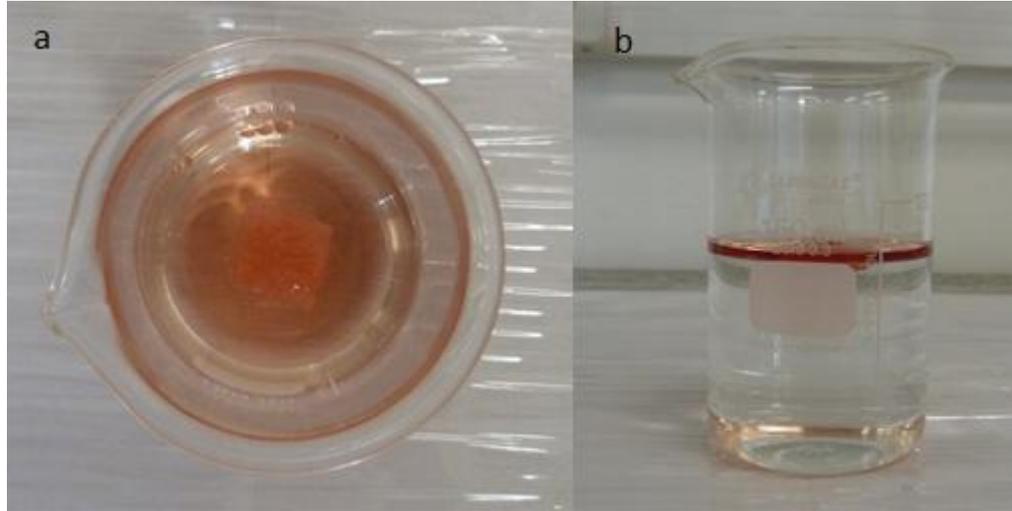


Figura 13: Visão superior (a) e lateral (b) do béquer utilizado para a realização do ensaio cinético com diesel em meio heterogêneo.

As porcentagens de remoção de óleo no equilíbrio e no tempo t foram calculadas pelas Equações 11 e 12:

$$\% \text{ remoção} = \frac{C_o - C_e}{C_o} 100 \quad (11)$$

sendo:

C_o a concentração de óleo inicial (g.L^{-1}); e

C_e a concentração de óleo no equilíbrio (g.L^{-1}).

$$\% \text{ remoção} = \frac{C_o - C_t}{C_o} 100 \quad (12)$$

sendo:

C_t a concentração de óleo no tempo t (g.L^{-1}).

As quantidades de óleo sorvidas pelo material sorvente no equilíbrio (q_e) e no tempo t (q_t) foram obtidas a partir das Equações 13 e 14:

$$q_e = \frac{C_o - C_e}{m} V \quad (13)$$

sendo:

q_e a capacidade de sorção no equilíbrio (g.g^{-1});

C_o e C_e as concentrações de óleo inicial e no equilíbrio, respectivamente (g.L^{-1});

V o volume da solução (L); e

m a massa do sorvente seco (g).

$$qt = \frac{C_0 - Ct}{m} V \quad (14)$$

sendo:

qt a capacidade de sorção no tempo t (g.g^{-1}).

As equações cinéticas de pseudo-primeira (Equação 15) e pseudo-segunda ordem (Equação 16) foram empregadas para se determinar as constantes da taxa de sorção e a capacidade de sorção no equilíbrio:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (15)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (16)$$

sendo:

k_1 (min^{-1}) e k_2 ($\text{g.g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) as constantes de taxa das equações (15) e (16).

O modelo logístico também foi ajustado aos dados cinéticos experimentais (Equação 17). A partir dele foi possível se obter a máxima capacidade de sorção (A_2).

$$q_t = A_2 + \frac{A_1 - A_2}{1 + \left(\frac{t}{x_0}\right)^p} \quad (17)$$

sendo:

A_1 igual a 0;

A_2 a máxima sorção no equilíbrio (g.g^{-1}); e

p e x_0 constantes do modelo logístico.

Realizou-se a análise de significância estatística dos valores obtidos (ANOVA *ONE WAY*) quando os resultados foram semelhantes.

4.2.3.2 Isotermas de adsorção

Efetou-se o estudo das isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin. Os dois primeiros modelos de isotermas são apresentados pelas Equações 18 e 19.

$$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{K_L q_0}\right) + \left(\frac{1}{q_0}\right) C_e \quad (18)$$

sendo:

q_0 (g.g^{-1}) e K_L (L.g^{-1}) as constantes de Langmuir.

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (19)$$

sendo:

K_f a constante de Freundlich; e

$1/n$ o fator de heterogeneidade.

A expressão de Freundlich pode ser obtida em uma forma linear através dos logaritmos da Equação 20:

$$\log q_e = \log K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e \quad (20)$$

Para definir se o processo de sorção é favorável, avalia-se o valor da constante adimensional R_L , expressa a partir da Equação 21:

$$R_L = \frac{1}{(1+K_L C_0)} \quad (21)$$

sendo:

R_L o fator adimensional de separação;

C_0 a concentração inicial de óleo (g.L^{-1}); e

K_L a constante de Langmuir (L.g^{-1}).

O Quadro 1 apresenta o que cada valor de R_L representa:

Quadro 1: Valores do fator adimensional R_L e o tipo da isoterma que ele representa (AHMAD; SUMATHI; HAMEED, 2005).

Valor de R_L	Tipo de isoterma
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

A Equação de Temkin é dada pela Equação 22:

$$qe = \frac{RT}{b} \times \ln (ACe) \quad (22)$$

sendo:

RT/b a constante B ; e

A uma constante

A equação pode ser reescrita conforme a equação 23:

$$qe = B \ln A + B \ln Ce \quad (23)$$

4.2.4 Ensaios de toxicidade

O ensaio de toxicologia aquática (toxicidade aguda) foi desenvolvido pelo método de ensaio com *Daphnia spp* (Crustacea, Cladocera), segundo a NBR 12713-09 (ABNT, 2009). O ensaio buscou identificar a presença de possíveis contaminantes químicos na manta, proveniente do processo de produção ou devido à origem dos materiais empregados na manta.

Para este teste foram utilizados neonatos da espécie *Daphnia magna* com idade entre 2 e 26 h a partir da fêmea com idade entre 10 e 60 dias. Este método consiste na exposição de no mínimo 5 organismos nas várias diluições de uma amostra de extrato aquoso lixiviado obtido segundo a NBR 10005-04 (ABNT, 2004). As diluições feitas a partir do extrato aquoso são de 100; 50; 25; 12,5 e 6,25%. O ensaio foi mantido entre 18 e 22°C por 48 h, com fotoperíodo de 12 a 16 h de luz difusa sem alimentação dos organismos. Ao final das 48 h de exposição, os organismos foram avaliados quanto à alteração da mobilidade, calculando-se o percentual de organismos afetados.

4.2.5 Ensaios de flutuabilidade e sorção de água

Os ensaios basearam-se na norma ASTM F726 (2012). Corpos de prova de 6x6 cm foram preparados, pesados e colocados em um recipiente de 4 L preenchidos com 2 L de água. Em um agitador com movimento recíproco Sartorius CERTOMAT[®], as amostras foram agitadas a 150 ciclos por minuto com amplitude aproximada de 2,5 cm por 15 min. Após, o material sorvente foi deixado em repouso no recipiente contendo água por 2 min. Nessa etapa, observações sobre a condição do sorvente e da água foram feitas. Se o sorvente não estivesse flutuando após esse período, o mesmo é reprovado. Na sequência, as amostras do sorvente foram drenadas com o auxílio de uma pinça por 30 s, e então pesadas. A sorção de água pelo sorvente foi calculada de acordo com a Equação 24:

$$\text{Sorbância de água} = \frac{S_{wt} - S_o}{S_o} \quad (24)$$

sendo:

S_{wt} a massa dos sorventes ao final do ensaio; e

S_o a massa inicial do sorvente seco.

Tanto os ensaios de flutuabilidade como os de sorção de água foram realizados em duplicata.

Também foram realizados ensaios de sorção de água em meio estático baseando-se nos ensaios de sorção de óleo de curta duração segundo a norma ASTM 726-12. Deste modo, é possível verificar a influência da agitação do meio na massa de água sorvida pela manta.

4.2.6 Reusabilidade da manta

Os ensaios basearam-se na norma ASTM F726 (2012), que permite determinar o quanto um adsorvente pode ser saturado, ter o óleo extraído e ter o ciclo repetido. Esse tipo de teste permite apontar o número de ciclos de recuperação de óleo possível a fim de evitar a perda da sua capacidade de sorção. Esse procedimento foi selecionado, pois é indicado tanto para óleos leves como para óleos pesados.

A extração do óleo da manta foi realizada através de compressão mecânica utilizando uma prensa hidráulica Schulz PHS 15t. No entanto, os ensaios foram realizados apenas com óleo diesel e sem replicata. A pressão aplicada foi de 0,7 kg/cm². As amostras secas foram saturadas, drenadas e pesadas novamente, como na seção 4.2.2.1. O ciclo foi repetido 5 vezes, e a massa de óleo sorvida na manta por ciclo calculada.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos materiais

A Tabela 4 apresenta a espessura e a densidade média real calculada da manta. As medidas realizadas em laboratório indicaram uma espessura real 29,2% menor que a nominal. Além disso, foi observado que a manta não apresenta uniformidade quanto à sua espessura e densidade, dependendo da região em que a amostra é coletada.

Tabela 4: Espessura e densidade média real da manta.

Espessura nominal (mm)	Espessura real (mm)	Densidade média (g.cm ⁻³)
4,00	2,83 ± 0,37	0,10 ± 0,01

Os resultados de DSC sinalizaram uma temperatura de fusão de 165,7°C. O valor é semelhante ao obtido em pesquisas desenvolvidas por Tokumoto (2003) com um PP isotático (165-166°C) e por Rosa (2007) com um PP homopolímero (164°C).

A Figura 14 apresenta a análise termogravimétrica do sorvente. A partir da análise identificou-se que a temperatura de degradação térmica da manta de PP foi de 441,5°C. Esse valor é semelhante ao obtido por Rosa (2007). A Tabela 5 apresenta dados complementares do estudo termogravimétrico.

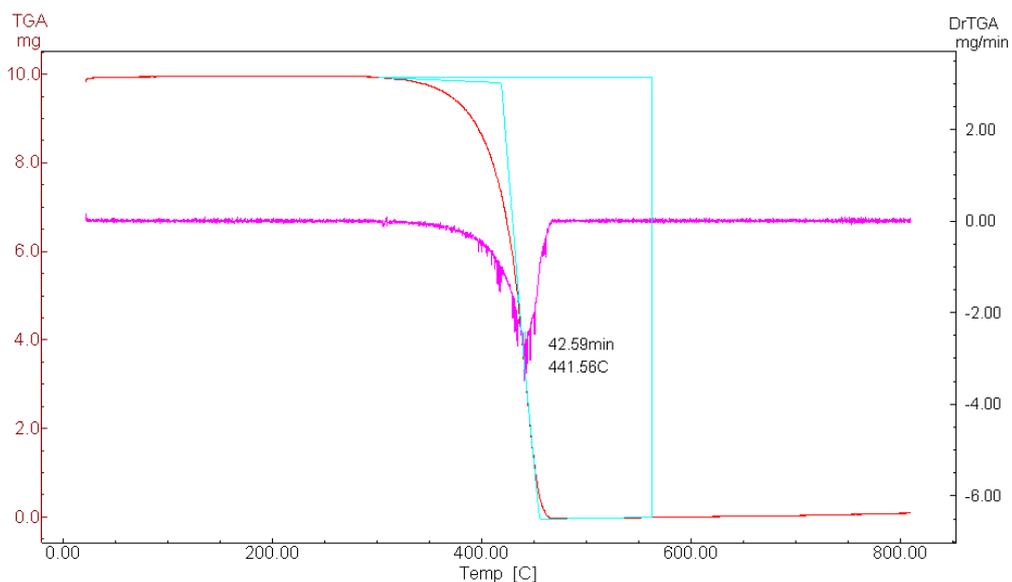


Figura 14: TGA da manta de PP.

Tabela 5: Resultados da análise termogravimétrica da manta.

<i>Onset</i> (°C)	<i>Mid point</i> (°C)	<i>Endset</i> (°C)	Perda de massa (%)
417,5	434,9	454,7	99,9

A Figura 15 ilustra o espectro no infravermelho da manta e as bandas características.

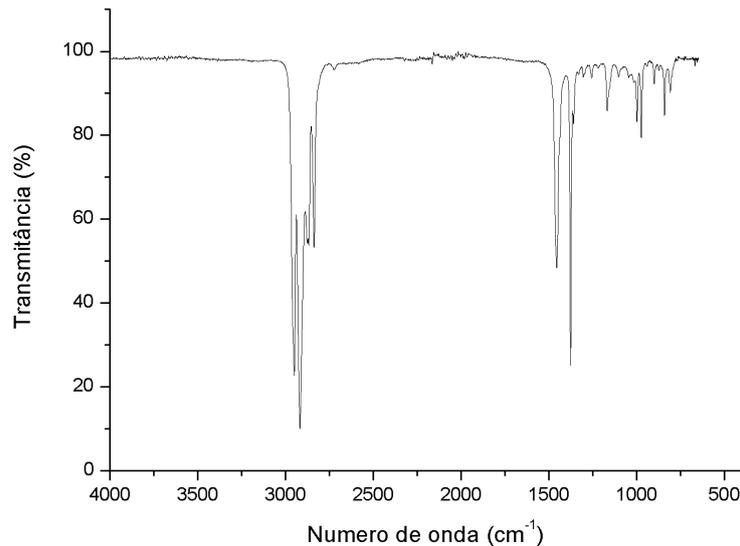


Figura 15: Espectros no infravermelho (FTIR/ATR) da manta.

As bandas em 2945 cm^{-1} , 2914 cm^{-1} , 1455 cm^{-1} e 1370 cm^{-1} evidenciam a presença de grupos CH, CH₂ e CH₃, que são característicos do PP (RENGASAMY; DAS; KARAN, 2011; TROMBETTA, 2010; LIN et al., 2012). É interessante destacar que o PP é formado exclusivamente por carbono e hidrogênio (KARGER-KOCSIS, 1995).

A partir das análises de DSC, TGA e FTIR pode-se afirmar que a matéria prima utilizada na produção da manta possui características próprias de um PP hopolímero isotático puro.

A micrografia de MEV da manta (Figura 16) demonstra um entrelaçamento de fibras desordenado, assim como a presença de fibras individuais e, possivelmente, formando agregados. Outra observação refere-se ao diâmetro das fibras, que possui bastante variação (Figura 17). Essas observações são resultado do método de produção da manta e se refletem na capacidade e cinética de sorção e desorção de óleos, como mostrado por Wei et al. (2003). Em sua pesquisa, os autores compararam cinco tipos de mantas não tecidas de PP, denominadas *stitch-bonded*, *needle-punched 1 e 2* e *melt-blown 1 e 2*, cada uma apresentando massa, espessura, porosidade e diâmetro de fibra próprios. Constatou-se que as mantas mais

porosas, como a *stitch-bonded*, sorviam o óleo mais rapidamente, mas em compensação a capacidade de retenção era menor que a de mantas de menor porosidade. As mantas do tipo *melt-blown* mostraram bons resultados de sorção de óleos devido ao menor diâmetro de suas fibras.

A morfologia de superfície varia de fibra para fibra, mas geralmente apresenta uma superfície de aspecto visual rugoso. Esta qualidade é importante, pois quanto mais irregular for a superfície de um sorvente maior é a sua área superficial, que se traduz em maior número de sítios ativos para deposição de óleo (WU et al., 2012; SINGH et al., 2013).

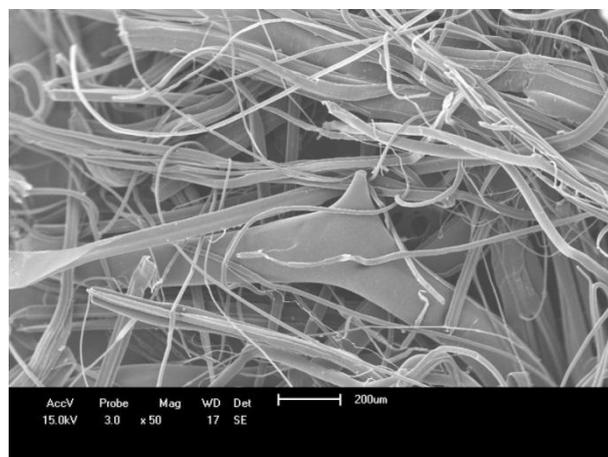


Figura 16: Micrografia de MEV da manta com magnificação de 50X.

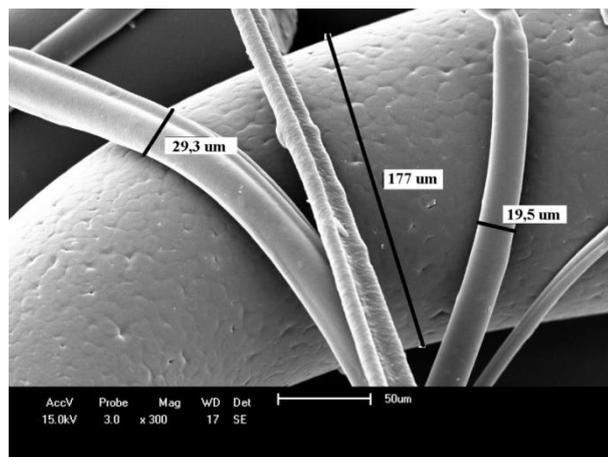


Figura 17: Micrografia de MEV das fibras com magnificação de 300X.

As imagens de MEV da seção transversal das fibras (Figuras 18, 19 e 20) denotam um interior que mescla seções maciças e ocas. Esses espaços podem vir a ser preenchidos pelo

óleo caso haja alguma ligação (ex. por meio de fraturas) entre o meio externo e interno das fibras.

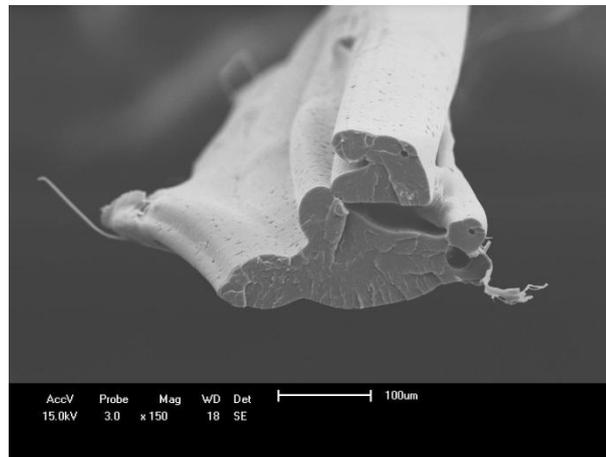


Figura 18: Micrografia de MEV da seção transversal das fibras com magnificação de 150X.

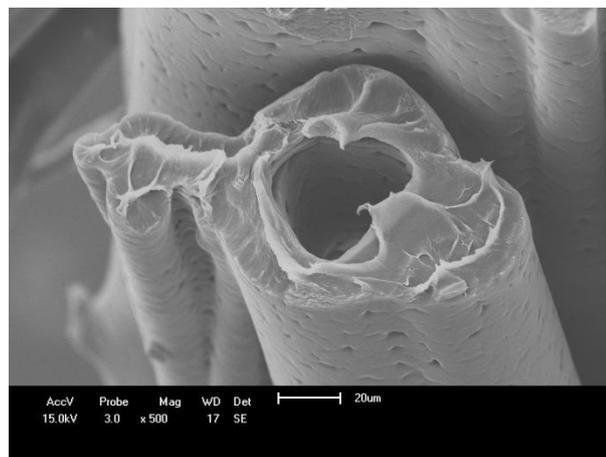


Figura 19: Micrografia de MEV da seção transversal das fibras com magnificação de 500X.

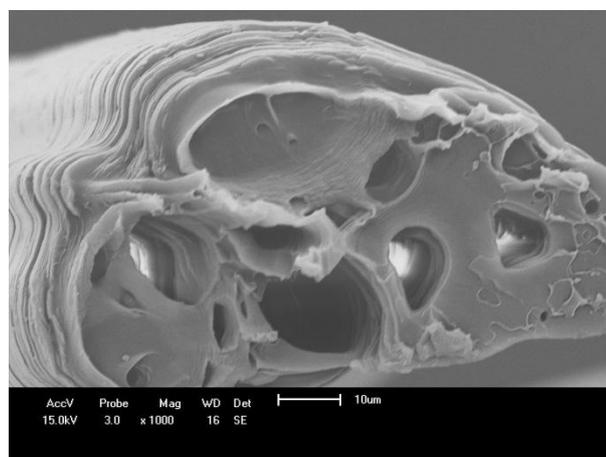


Figura 20: Micrografia de MEV da seção transversal das fibras com magnificação de 1000X.

No entanto, as fibras não podem ser caracterizadas como porosas, tais como as produzidas por Lin et al. (2012), visto que para fazer essa afirmação seriam necessárias análises adicionais. Os autores salientam a importância que a porosidade das fibras tem em processos de sorção de óleo, visto que potencializa fenômenos como o da capilaridade. Comparando fibras nanoporosas de PS com fibras de PP convencionais, constatou-se um aumento da capacidade de sorção de óleo na ordem de 3-4 vezes. Nesse caso, o aumento da sorção foi associado pelos autores tanto à porosidade da fibra, como também ao diâmetro da fibra de PS (2,37 μm), menor que a de PP (20 μm).

A Figura 21 apresenta os resultados do processo de intemperização do petróleo bruto em termos de perda de massa em função do tempo. A partir de 172 h a perda de massa, que é resultado da volatilização de compostos presentes no petróleo, apresenta uma tendência de estabilização. Entre os tempos de 172 e 345 h a perda de massa foi de 20,5-21,8%. Esses resultados são comparáveis aos obtidos por Johnson, Manjrekar e Halligan (1973). Em 48 h os pesquisadores sinalizam uma perda de massa de 16,5%, que é semelhante à obtida nesse estudo (16,9%). Também indicaram uma perda de massa máxima de 22,5% em 190 h. A partir desse momento, a perda de massa foi considerada negligenciável pelos autores. Nesse estudo, um tempo de 196 h resultou em uma perda de massa de 20,7%, com perda de massa pouco expressiva a partir desse tempo.

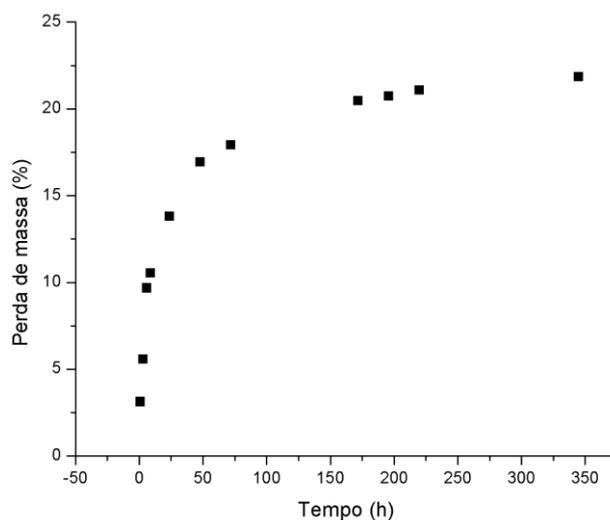


Figura 21: Perda de massa do petróleo bruto em função do tempo.

Souza e Triguis (2005) pesquisaram o processo de intemperismo do petróleo e constataram uma redução de alcanos, fenantrenos e dibenzotiofenos metilados desse óleo,

principalmente por evaporação. Os resultados mostraram que no quarto dia do experimento a perda de alcanos foi de 66%, chegando a 81% após 28 dias.

Aghajanloo e Pirooz (2011) simularam o processo de intemperização do petróleo utilizando modelos de espalhamento, evaporação, dispersão vertical, dissolução e emulsificação. Os resultados foram correlacionados com dados experimentais. De acordo com os resultados da simulação, após 5 dias de intemperização, 35% da massa de petróleo foi perdida por evaporação, 10% sofreu dissolução na água, e 55% permaneceram na coluna d'água. De acordo com os autores, esses resultados variam de acordo com as condições ambientais.

A Tabela 6 apresenta os valores de viscosidade dinâmica e massa específica dos óleos diesel, lubrificante SAE 85W-140, petróleo bruto e intemperizado. Os valores obtidos são semelhantes aos indicados na Tabela 3.

Tabela 6: Valores de viscosidade dinâmica e massa específica dos óleos.

Óleo	Viscosidade dinâmica (Pa.s)	Massa específica (kg.m ⁻³)
Diesel	0,005 (22°C)	832
Lubrificante automotivo SAE 85W-140	0,931 (24°C)	901
Petróleo bruto	0,018 (19,7°C)	830
Petróleo intemperizado	0,095 (20°C)	850

5.2 Ensaios de sorção de óleo em meio homogêneo estático

5.2.1 Ensaios de sorção segundo método ASTM 726-12 de curta duração

A Figura 22 apresenta a capacidade de sorção de diferentes óleos pela manta de PP. A capacidade de sorção de diesel foi de apenas 5,53 g.g⁻¹, sendo esse valor de 18,96 g.g⁻¹ quando utilizado óleo lubrificante. Lim e Huang (2007) caracterizaram fibras de PP quanto a sua capacidade de sorção de óleo diesel, hidráulico e de motor. A capacidade de sorção desses óleos foram semelhantes, variando entre 3,0 e 8,2 g.g⁻¹, dependendo apenas da massa específica do sorvente (0,10-0,22 g.cm⁻³). No caso do diesel, esses resultados são comparáveis com os obtidos nessa pesquisa.

O petróleo apresentou um valor de sorção intermediário, de 12,24 g.g⁻¹. Esse resultado é semelhante aos dados coletados por Teas et al. (2001) e Wei et al. (2003), que indicam valores de sorção de petróleo bruto e intemperizado em torno de 10,0 g.g⁻¹. Ambos os estudos

avaliaram o processo de sorção utilizando sorventes não tecidos de PP e com uma metodologia semelhante à utilizada nessa pesquisa.

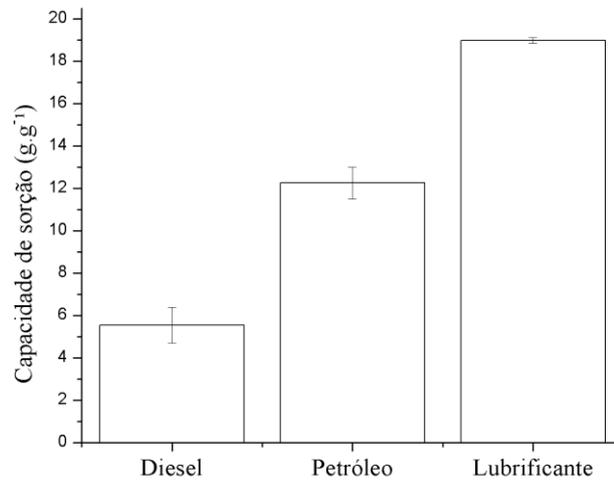


Figura 22: Capacidade de sorção de óleos segundo método ASTM de curta duração.

Os dados também mostram que quanto maior a viscosidade do óleo, maior é a capacidade de sorção da manta. Wei et al. (2003) observou que o aumento da viscosidade de 0,01 (petróleo bruto) até 0,05 Pa.s (petróleo intemperizado 1) foi positivo para o processo de sorção de petróleo por mantas não tecidas de PP produzidas pelo método *melt-blown*. Na viscosidade de 0,63 Pa.s (petróleo intemperizado 2), porém, a capacidade de sorção de óleo foi menor, o que pode ser atribuído ao menor diâmetro das fibras produzidas por esse método. Os pesquisadores salientam que a elevada viscosidade do óleo afetou significativamente a penetração capilar nos pequenos poros do material sorvente.

5.2.2 Ensaio de sorção segundo método ASTM 726-12 de longa duração

A Figura 23 mostra a capacidade de sorção de diesel, petróleo e óleo lubrificante nos ensaios de longa duração. É possível inferir que o tempo de 15 min foi suficiente para saturar a manta com os óleos, visto que os valores de sorção obtidos nos ensaios de curta e longa duração foram praticamente os mesmos, considerando o erro experimental.

A análise de variância dos ensaios de curta e longa duração do óleo diesel, lubrificante e petróleo não mostrou diferenças significativas (Tabela 7). Os valores do nível de significância calculados (Prob>F) para o diesel, lubrificante e petróleo foram 0,22, 0,46 e

0,70. As diferenças só são consideradas significativas quando o valor de Prob>F é menor que 0,05.

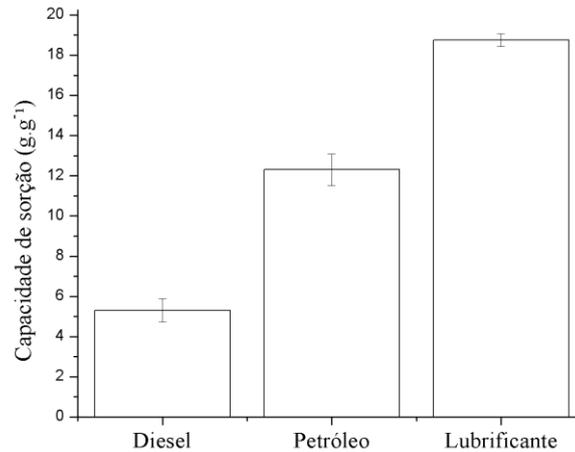


Figura 23: Capacidade de sorção de óleos segundo método ASTM de longa duração.

Tabela 7: Análise de variância dos ensaios de curta e longa duração do óleo diesel, lubrificante e petróleo.

Óleo	Valor de F	Prob>F
Diesel	2,02	0,22
Lubrificante	0,70	0,46
Petróleo	0,17	0,70

5.2.3 Ensaios de sorção de óleo segundo método CT BIO n.º 95

A Figura 24 indica a capacidade de sorção dos óleos caracterizada pelo método CT BIO n.º 95.

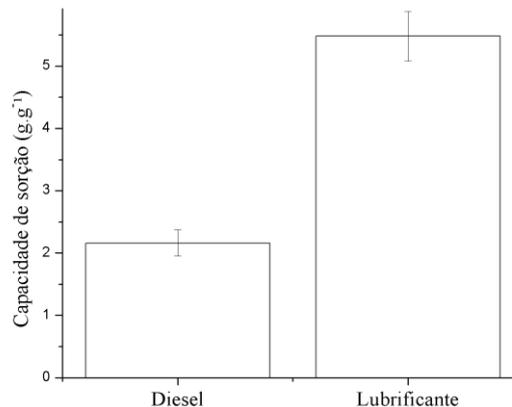


Figura 24: Capacidade de sorção de óleo diesel e lubrificante segundo a norma CT BIO n.º 95.

Os dados mostram que os resultados alcançados por esse método levam à obtenção de valores de capacidade de sorção menores que àqueles obtidos pelo método ASTM de longa duração. Pelo método CT BIO, as capacidades de sorção de diesel e óleo lubrificante foram 59,2 e 70,7% menores, respectivamente. A diferença dos resultados indica que a comparação dos dados obtidos pelos dois métodos não é possível. Não foram encontrados estudos na literatura que utilizassem o mesmo método para comparação dos resultados.

Os resultados alcançados pelo método CT BIO foram menores que os obtidos pelo método ASTM, provavelmente, devido à dessorção de óleos da manta na câmara de contato. No método ASTM a manta é deixada escorrer por apenas 30 s após a impregnação com óleo, enquanto que no método CT BIO esse tempo é maior.

5.2.4 Cinética de sorção

A Figura 25 apresenta as cinéticas de sorção dos diferentes óleos em meio homogêneo e a Tabela 8 os desvios-padrão mínimos e máximos dos ensaios.

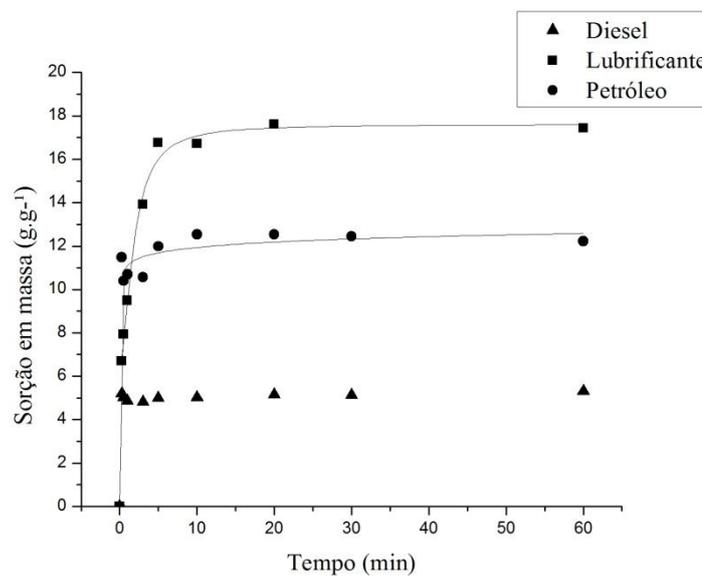


Figura 25: Cinética de sorção de óleo diesel.

Tabela 8: Desvios-padrão mínimos e máximos dos ensaios cinéticos realizados em meio homogêneo

Óleo	Desvio-padrão
Diesel	0,11-0,87
Lubrificante	0,06-0,85
Petróleo	0,05-0,90

Verifica-se que o diesel atinge o equilíbrio de sorção mais rapidamente que o óleo lubrificante. O tempo de 0,25 min, que foi o primeiro tempo medido, já foi suficiente para levar à saturação da manta com diesel. O óleo lubrificante, por sua vez, atingiu o equilíbrio de sorção em 20 min após o início do ensaio. Por essa razão, não foi possível ajustar o modelo logístico à cinética do diesel, visto que a sorção desse óleo ocorre muito rapidamente (Tabela 9). Nesse sentido, Karan, Rengasamy e Das (2011) destacam que óleos de menor viscosidade tendem a migrar rapidamente para o interior ou superfície das fibras, o que explica o comportamento cinético observado.

No caso do petróleo, considerou-se o tempo de 5 min como àquele em que o equilíbrio de sorção foi atingido, visto que a variação da sorção obtida entre os tempos de 5 e 60 min foi de apenas 0,23 g.g⁻¹.

Tabela 9: Valores do coeficiente de determinação do ajuste dos dados ao modelo logístico.

Óleo	Coeficiente de determinação (R ²)
Diesel	-
Lubrificante	0,987
Petróleo	0,968

5.2.5 Cinética de dessorção

As Figuras 26, 27 e 28 ilustram o processo de dessorção de óleo diesel, lubrificante e petróleo da manta.

Os resultados mostram um rápido processo de dessorção quando utilizado o óleo diesel, em função da sua viscosidade. Nesse caso, em 10 min a dessorção tendeu a entrar em equilíbrio, enquanto que para o óleo lubrificante o equilíbrio foi obtido após 60 min. O petróleo alcança o equilíbrio de dessorção em aproximadamente 20 min, por ser mais viscoso que o diesel, porém menos que o óleo lubrificante. Esses dados comprovam que, quanto maior for a viscosidade do óleo empregado, mais lento é o processo de dessorção. Essa característica é positiva em ações de remediação de áreas, visto que reduz a perda de óleo durante o manejo e transporte dos sorventes.

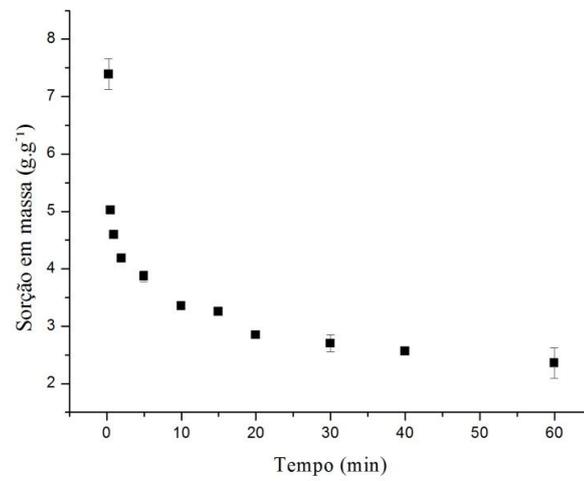


Figura 26: Cinética de dessorção de diesel da manta à temperatura de $23 \pm 4^\circ\text{C}$ em função do tempo.

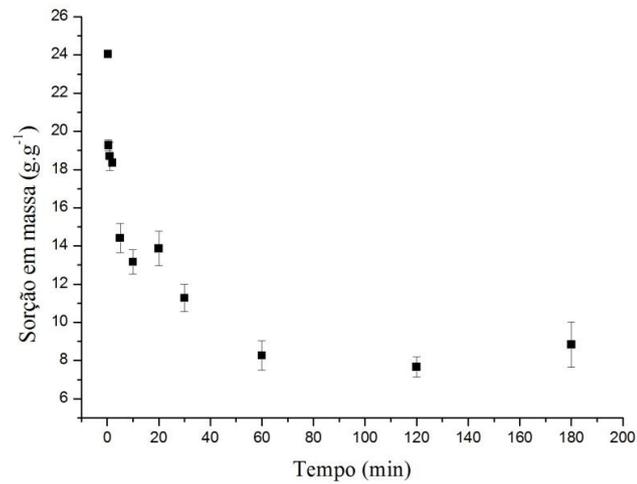


Figura 27: Cinética de dessorção de lubrificante da manta à temperatura de $23 \pm 4^\circ\text{C}$ em função do tempo.

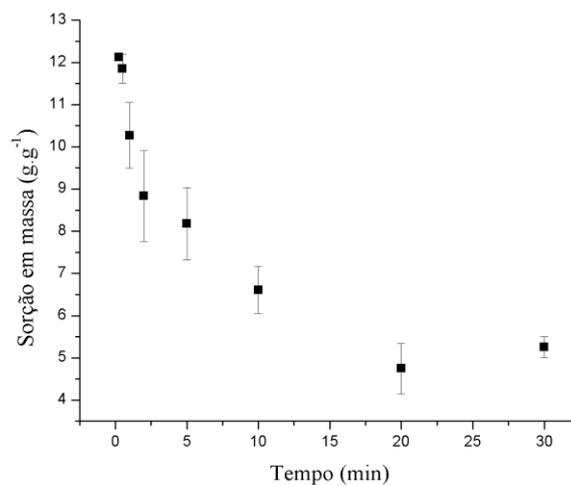


Figura 28: Cinética de dessorção de petróleo da manta à temperatura de $23 \pm 4^\circ\text{C}$ em função do tempo.

Wei et al. (2003) identificaram em seus estudos três estágios de dessorção de um petróleo de sorventes não tecidos de PP. No primeiro estágio, que aconteceu no primeiro minuto após o sorvente ser retirado do óleo, a taxa de perda de óleo foi elevada. No segundo estágio, que durou entre 1 e 5 minutos, a taxa de perda de óleo do sorvente diminuiu progressivamente e substancialmente. No terceiro estágio a perda de óleo do sorvente tendeu a se estabilizar, e a perda de óleo passou a ser pouco significativa.

Nesse estudo, esses estágios também foram identificados, porém, com tempos um pouco diferentes, dependendo do óleo analisado. No caso do óleo diesel a maior parte da dessorção ocorreu em 1 min, sendo esse tempo de 5 min para o lubrificante e cerca de 2 min para o petróleo. O segundo estágio, pode ser compreendido entre 1-5 min para o diesel, 5-60 min para o lubrificante e 2-30 para o petróleo.

5.3 Ensaios de sorção de óleos em meio heterogêneo estático

5.3.1 Cinética de sorção

A Figura 29 representa o processo de sorção de óleo diesel para diferentes massas de óleo, ajustado ao modelo logístico.

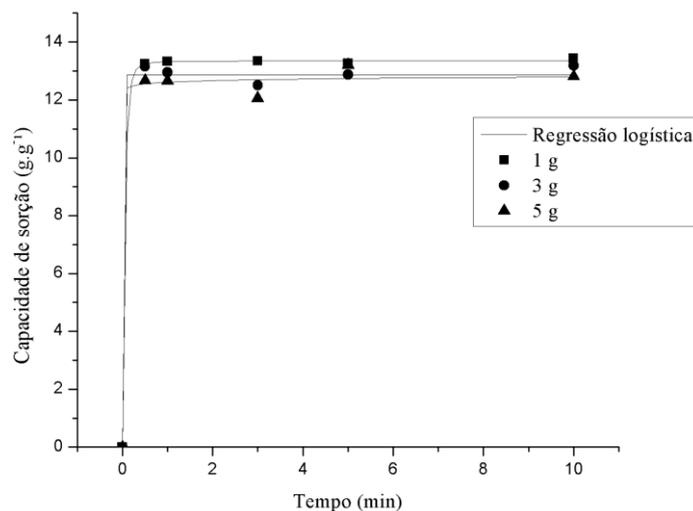


Figura 29: Cinética de sorção para diferentes massas de óleo diesel à temperatura de $23 \pm 4^\circ\text{C}$ em função do tempo.

Assim como ocorreu nos ensaios efetuados em meio homogêneo, a sorção do diesel foi rápida, alcançando o equilíbrio nos primeiros segundos de teste para qualquer uma das

concentrações testadas. As capacidades de sorção no equilíbrio foram semelhantes para as três concentrações, embora com diferenças estatisticamente significativas, com valor de $\text{Prob}>F$ de 0,01 (Tabela 10). Outra observação que pode ser feita refere-se ao fato que a capacidade média de sorção é aproximadamente duas vezes maior que a obtida em meio homogêneo. Isso se deve, principalmente, ao fato dos corpos de prova serem submetidos à extração com *n*-hexano imediatamente após serem retirados da emulsão, não sendo deixados escorrer por 30 s como feito nos ensaios em meio homogêneo.

Tabela 10: Análise de variância dos ensaios de sorção de diesel em meio heterogêneo.

Óleo	Valor de F	Prob>F
Diesel	6,18	0,01

A remoção de diesel do meio variou conforme a concentração de óleo do meio, sendo maior que 90% na menor concentração e de 18-20% na maior concentração. (Figura 30).

Não foi detectada água nos sorventes após os testes. Esse resultado é devido à hidrofobicidade do PP e também devido ao fato das amostras serem lançadas diretamente sobre o óleo, havendo, portanto, reduzida interação do sorvente com a água.

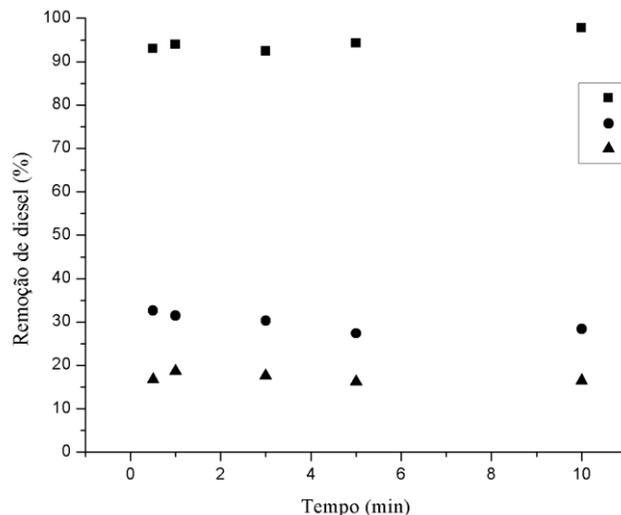


Figura 30: Remoção de óleo diesel da emulsão diesel à temperatura de $23 \pm 4^\circ\text{C}$ em função do tempo.

A Figura 31 indica a cinética de sorção de petróleo, também ajustada ao modelo logístico. Os resultados mostram que a cinética de sorção de petróleo ocorre quase tão

rapidamente quanto a do óleo diesel, visto que foram obtidos valores de sorção de óleo máximos já nos primeiros tempos de contato do sorvente com o meio.

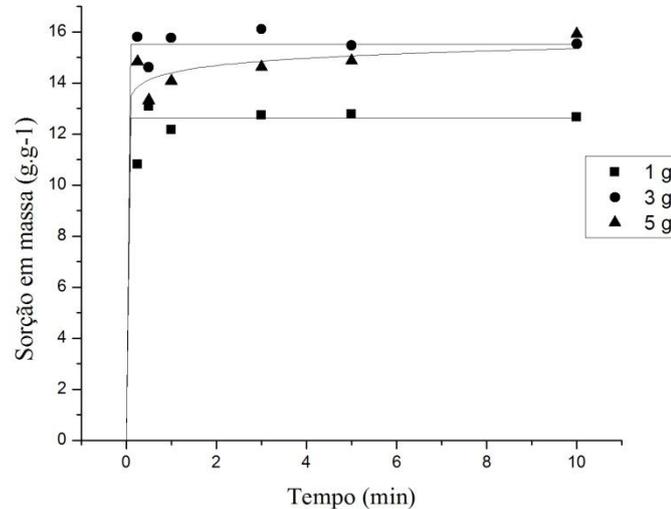


Figura 31: Cinética de sorção para diferentes massas de petróleo à temperatura de $23 \pm 4^\circ\text{C}$ em função do tempo.

Ao avaliarem a sorção de petróleo bruto por diferentes sorventes naturais, tais como resíduos de folhas, fibra de coco, sisal e fio de seda, Annunciado, Sydenstricker e Amico (2005) sinalizam uma capacidade de sorção crescente entre os tempos de 5 min e 24 h para todos os sorventes testados, com exceção do sisal e do fio de seda. No que tange à cinética, salienta-se que o sisal e o fio de seda sorveram em apenas 5 min 80% do óleo sorvido em 24h.

No entanto, ao contrário do que ocorreu quando utilizado o óleo diesel, o valor da capacidade de sorção de petróleo no equilíbrio apresentou influência da concentração. A capacidade de sorção de petróleo no equilíbrio e no meio de menor concentração foi até 20,4% menor que no meio com maior concentração de óleo. Provavelmente, a massa de óleo disponível no meio não foi suficiente para promover a saturação completa dos corpos de prova, ao contrário do ocorrido no meio contendo maior concentração de petróleo.

Embora não havendo disponibilidade de óleo para levar à saturação da manta, a remoção de petróleo não atingiu 100%, ficando em torno de 90%, pois algumas frações do petróleo podem ter se solubilizado no meio, deixando de ser recuperadas pelo material sorvente. A solubilidade de algumas frações dos óleos em ambientes aquosos, em geral, é prevista por diversos autores (IMO, 2005; DAVE; GHALY, 2011; KINGSTON, 2002; FERNANDO, 2013; AGHAJANLOO; PIROOZ, 2011). Aghajanloo e Pirooz (2011) sinalizam que em torno de 10% do petróleo é perdido por dissolução na coluna d'água em

caso de derramamento. Esse fenômeno, provavelmente, não foi observado no diesel, visto que o mesmo é uma mistura menos complexa de compostos com potencial de dissolução. Nos meios contendo maior concentração de petróleo, esse fenômeno pode não ter sido percebido devido à menor interação da interface óleo/água. Os desvios padrão mínimos e máximos dos ensaios realizados com diesel e petróleo são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11: Desvios padrão mínimos e máximos dos ensaios cinéticos realizados com diferentes massas de óleo diesel e petróleo.

Óleo	Massa de óleo (g por 100 g de solução)	Desvio-padrão
Diesel	1	0,20-0,46
	3	0,10-1,44
	5	0,10-0,45
Petróleo	1	0,24-0,77
	3	0,15-1,27
	5	0,46-1,23

A porcentagem de remoção de petróleo do meio nas diferentes concentrações foi semelhante à do óleo diesel, (Figura 32) e também não foi detectada a presença de água nos corpos de prova após os ensaios.

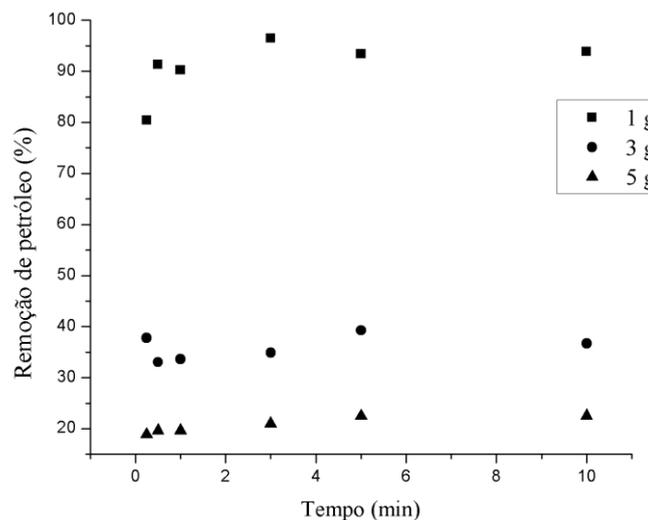


Figura 32: Remoção de petróleo da emulsão diesel à temperatura de $23 \pm 4^\circ\text{C}$ em função do tempo.

A Tabela 12 apresenta os dados do estudo cinético realizado com os dois óleos utilizando os modelos logístico, de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem. A sorção no

equilíbrio para cada um dos óleos testados foi considerada como àquela obtida no maior tempo de contato entre o sorvente e o meio.

Tabela 12: Valores das constantes cinéticas obtidas experimentalmente e calculadas.

Modelo cinético	Óleo	Massa de óleo (g por 100 g de solução)	A ₂ exp.	A ₂ cal.	p	x ₀	R ²	
Logístico	Diesel	1	13,13	13,36	22,77	0,42	0,996	
		3	13,18	12,86	8,33	10 ⁻³	0,994	
		5	12,81	12,81	3,92	0,33	0,993	
	Petróleo	1	12,66	12,68	2,62	2,54x10 ⁻⁶	0,993	
		3	15,53	15,53	3,63	1,43x10 ⁻⁴	0,987	
		5	15,92	*	*	*	0,977	
Pseudo-primeira ordem			q _e exp.	q _e calc.	k ₁	R ²		
	Diesel	1	13,13	0,08	-0,20	0,138		
		3	13,18	0,34	0,06	0,380		
		5	12,81	0,75	0,21	0,123		
	Petróleo	1	12,66	0,14	0,12	0,032		
		3	15,53	1,62	0,29	0,310		
		5	15,92	6,38	0,75	0,862		
	Pseudo-segunda ordem			q _e exp.	q _e calc.	k ₂	R ²	
		Diesel	1	13,13	13,14	-2,51	0,999	
3			13,18	13,21	1,14	0,999		
5			12,81	12,95	1,35	0,999		
Petróleo		1	12,66	12,70	5,63	0,999		
		3	15,53	15,52	4,60	0,999		
		5	15,92	15,97	0,38	0,999		

* erro no ajuste - qui-quadrado reduzido

O modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de pseudo-segunda ordem, como obtido em outros estudos da literatura (ILGEN, 2014; SOKKER et al., 2011, AHMAD; SUMATHI; HAMEED, 2005; PENG et al., 2013). Os valores de R² sempre foram acima de 0,999 para qualquer óleo e massa de óleo. O modelo logístico também se ajustou bem aos dados experimentais, apresentando valores de R² entre 0,977 e 0,996. No entanto, o programa utilizado na avaliação cinética indicou erro no ajuste dos dados de sorção de petróleo na massa de 5 g para cada 100 g de solução, embora ainda tenha representado a curva da cinética e indicado o valor de R².

5.3.2 Isotermas de adsorção

As Figuras 33, 34 e 35 apresentam os gráficos utilizados para a obtenção das constantes de Langmuir, Freundlich e Temkin nos ensaios utilizando diesel.

Para esse óleo, a isoterma de Langmuir foi a que melhor representou o processo de sorção, com valor de R² de 0,999. Freundlich e Temkin apresentaram valores de R² em torno de 0,750, portanto, não satisfatórios. A partir da obtenção das constantes de Langmuir,

calculou-se os valores do fator adimensional R_L para cada uma das concentrações de óleo testadas (Tabela 13). Os valores variaram entre 0,19 e 0,55, o que denota um processo de sorção favorável.

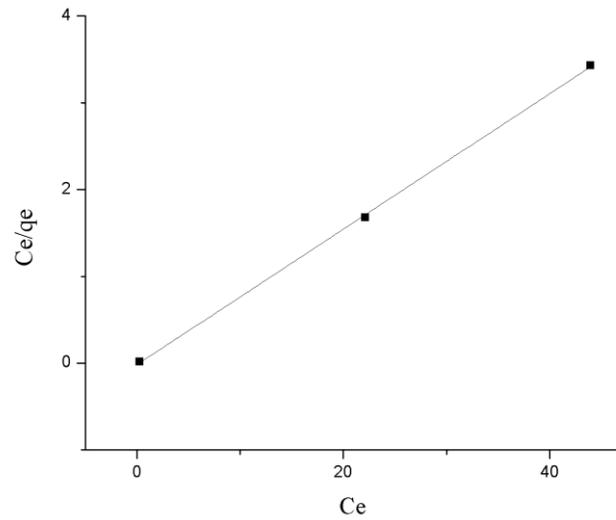


Figura 33: Isoterma de adsorção de Langmuir para o óleo diesel.

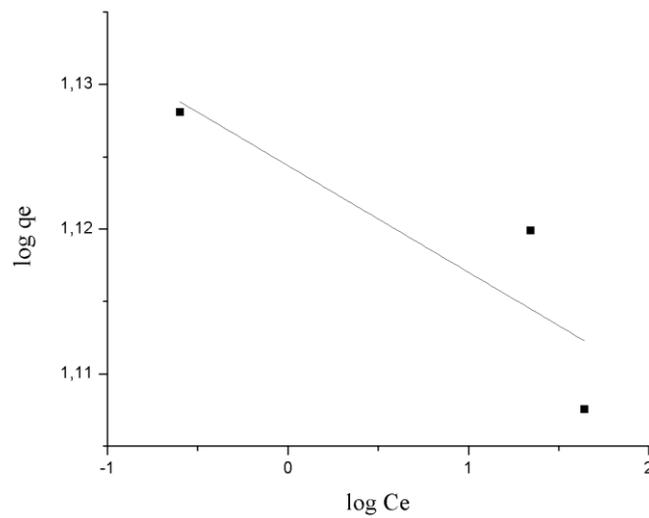


Figura 34: Isoterma de adsorção de Freundlich para o óleo diesel.

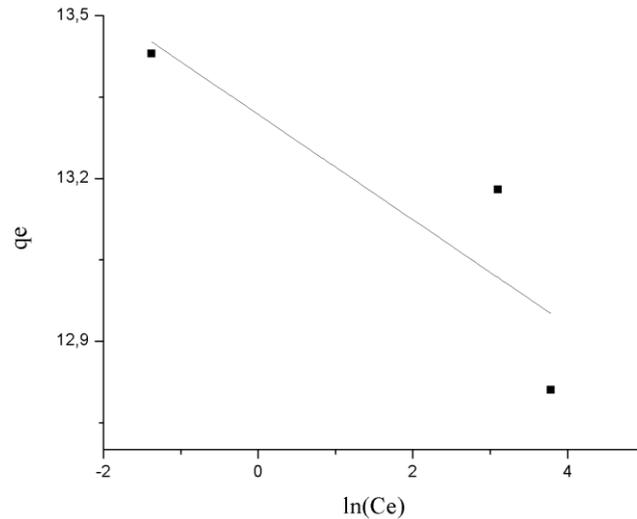


Figura 35: Isoterma de adsorção de Temkin para o óleo diesel.

Tabela 13: Valores do fator adimensional R_L e o tipo da isoterma que ele representa para o óleo diesel.

Massa de óleo (g por 100 g de solução)	R_L	Tipo de isoterma
1	0,55	Favorável
3	0,29	
5	0,19	

As Figuras 36, 37 e 38 apresentam os gráficos utilizados para a obtenção das constantes de Langmuir, Freundlich e Temkin nos ensaios utilizando petróleo. Ao contrário do que ocorreu na sorção de diesel, todos os modelos apresentaram coeficientes de determinação de 0,999. O valor do fator adimensional R_L , nesse caso, variou de $2,0 \times 10^{-2}$ a $4,5 \times 10^{-4}$, indicando uma isoterma irreversível (Tabela 14).

Alihosseini et al. (2010) indicam que as isotermas de Freundlich ($R^2=0,988-0,989$) e Temkin ($R^2=0,974-0,980$) se mostraram mais adequadas que a de Langmuir ($R^2=0,913-0,935$) para representar a adsorção de dois tipos de petróleo bruto por uma perlita expandida. A isoterma de Freundlich também apresentou boa correlação com os dados experimentais ($R^2=0,998-0,999$) obtidos na pesquisa de Ahmad, Sumathi e Hameed (2005), que avaliaram o emprego de pó e flocos de quitosana na sorção de óleo de palmeira. Já Sokker et al. (2011) sinalizam que Langmuir ($R^2=0,984$) apresentou um coeficiente de determinação superior que Freundlich ($R^2=0,750$) na adsorção de petróleo bruto por hidrogel de poli(acrilamida).

Foo e Hameed (2013) avaliaram a adsorção de azul de metileno – corante comumente utilizado para testar a eficiência adsorptiva de materiais adsorventes – por carvão granular

ativado, e obtiveram que o emprego da isoterma de Temkin resultou em um valor de R^2 de apenas 0,829-0,880, ao passo que Langmuir apresentou um valor de R^2 de 0,999.

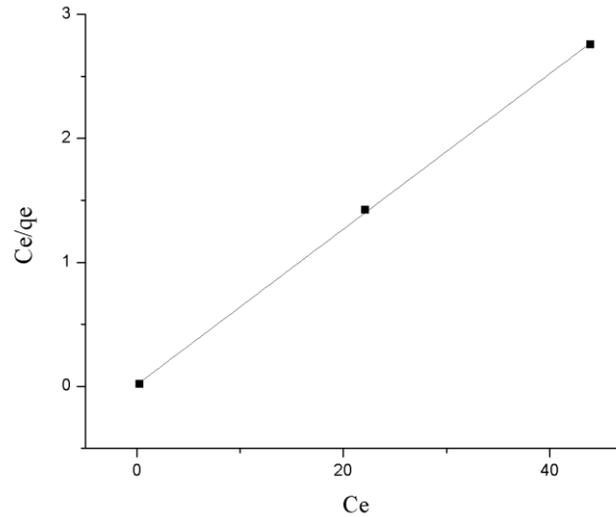


Figura 36: Isotherma de adsorção de Langmuir para o petróleo.

Tabela 14: Valores do fator adimensional R_L e o tipo da isoterma que ele representa para o petróleo.

Massa de óleo (g por 100 g de solução)	R_L	Tipo de isoterma
1	$2,0 \times 10^2$	Irreversível
3	$7,6 \times 10^{-3}$	
5	$4,5 \times 10^{-4}$	

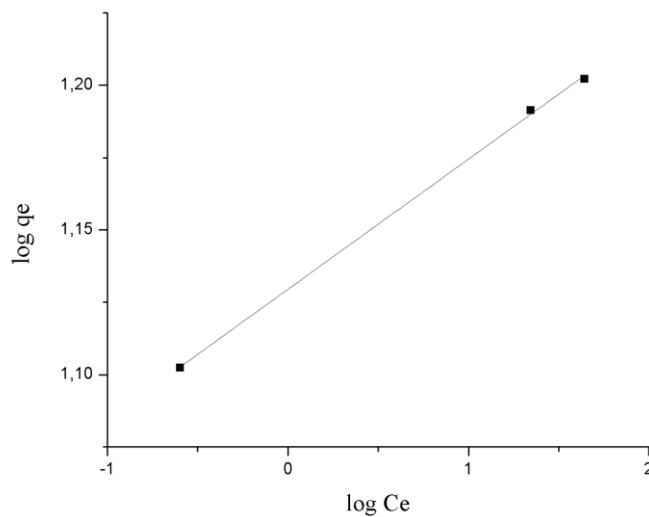


Figura 37: Isotherma de adsorção de Freundlich para o petróleo.

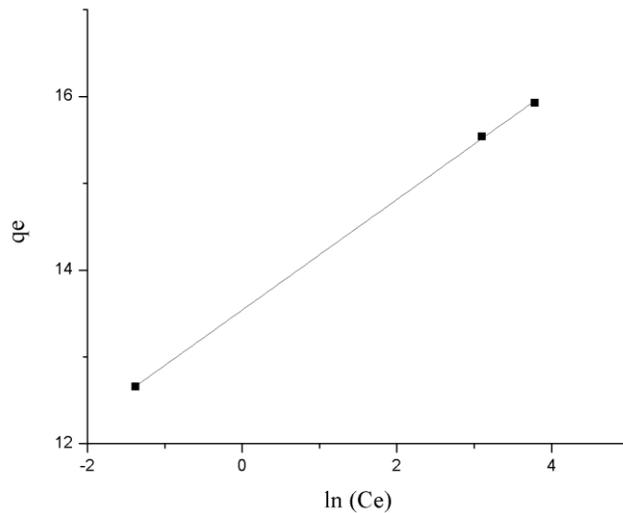


Figura 38: Isoterma de adsorção de Temkin para o petróleo.

A Tabela 15 apresenta as constantes calculadas das isotermas de adsorção.

Tabela 15: Constantes das isotermas de adsorção.

Óleo	Isoterma	Valores		
		K_L	q_o	R^2
Diesel	Langmuir	K_L	q_o	R^2
		0,078	12,804	0,999
	Freundlich	K_f	$1/n$	R^2
		13,316	-0,007	0,754
	Temkin	A	B	R^2
		$2,35 \times 10^{-60}$	-0,097	0,759
Petróleo	Langmuir	K_L	q_o	R^2
		4,180	15,948	0,999
	Freundlich	K_f	$1/n$	R^2
		13,474	0,045	0,999
	Temkin	A	B	R^2
		$1,68 \times 10^9$	0,637	0,999

5.4 Flutuabilidade e sorção de água

O sorvente se manteve flutuando após 15 min de agitação e 2 min de repouso. Nessas condições, a norma ASTM 726-12 indica que o sorvente é considerado aprovado no teste de flutuabilidade. Além disso, as amostras não conferiram coloração à água e, visualmente, mantiveram a sua estrutura física preservada.

A sorção média de água em meio estático e dinâmico é apresentada na Figura 39. Em meio estático, a sorção de água foi quase nula, enquanto que em meio agitado a sorção média

foi de $1,79 \text{ g.g}^{-1}$. Deste modo, seria interessante avaliar a capacidade e cinética de sorção de óleos também em meio dinâmico, tema não abordado nessa pesquisa.

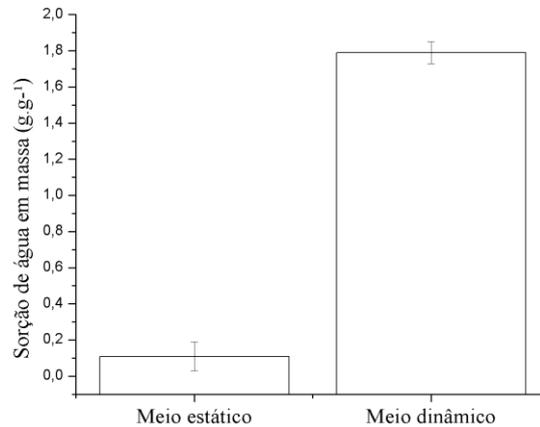


Figura 39: Sorção de água em massa.

5.5 Ensaios de toxicidade

O ensaio de toxicidade aguda indicou fator de toxicidade FT igual a 1. Na diluição de 100% ocorreu 45% de imobilidade, na diluição controle 5% de imobilidade, e nas outras diluições não houve alteração na mobilidade dos organismos. O valor de FT de 1 é o menor possível, portanto, indica que a manta não confere risco de contaminação quando aplicada no meio ambiente.

5.6 Reusabilidade

A manta apresentou uma capacidade de sorção inicial de diesel de $7,93 \text{ g.g}^{-1}$, representando um desempenho superior ao obtido em ensaios realizados anteriormente segundo a norma ASTM 726-12 de curta duração (Figura 40). Isso pode ter ocorrido devido a baixa uniformidade da manta testada. Considerando a amostra testada, houve uma diminuição da capacidade de sorção de óleo diesel de 74,4% entre o primeiro e segundo ciclo. Isso ocorreu porque o processo de recuperação de óleo por compressão não foi capaz de recuperar o óleo satisfatoriamente, como mostra a Tabela 16. Nela, é possível notar que após o primeiro processo de compressão da manta, a mesma apresentou uma massa em torno de 259,9 % maior que a inicial, quando o sorvente ainda não havia sido impregnado com óleo.

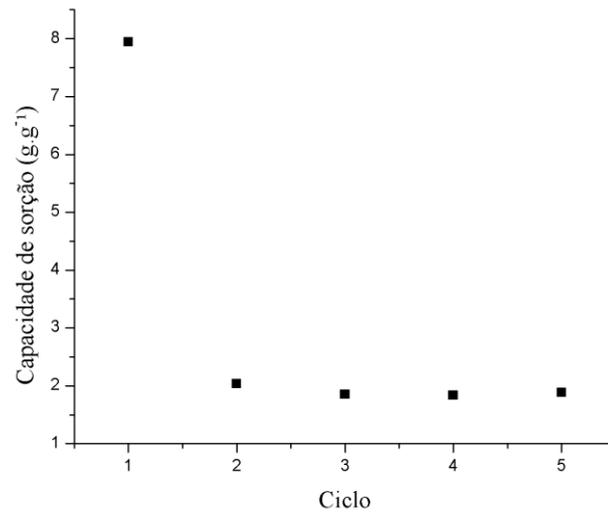


Figura 40: Sorção de óleo diesel em cada ciclo de reuso da manta.

Tabela 16: Massa do sorvente inicial e após cada compressão.

Ciclo	Massa do sorvente inicial (g)
0	3,474
1	12,508
2	12,692
3	12,521
4	12,283

A partir do segundo ciclo de reuso, a capacidade de sorção de óleo se manteve praticamente estável, variando entre 1,87 e 2,03 g.g⁻¹. Portanto, ao final do quinto ciclo de saturação, 69,08 g de óleo foram removidos do meio homogêneo pela manta.

Comparando os resultados obtidos com os indicados em outros estudos da literatura, que também realizaram a recuperação de óleos por compressão, constata-se que a perda da capacidade de sorção de óleo foi elevada. Em fibras naturais, como as de paineira, Abdullah, Rahmah e Man (2010) indicam uma redução da capacidade de sorção de óleo do primeiro para o segundo ciclo de apenas 29,4%. Lin, Huang e Shern (2008) indicam que o reuso de pó de pneu na sorção de óleo lubrificante pode ser feita por mais de 100 vezes sem perda da capacidade de sorção. Wu et al. (2014) relatam uma diminuição crescente da capacidade de sorção de óleo lubrificante por espumas de PU após cada ciclo de recuperação. No entanto, após 15 ciclos de recuperação do óleo, os autores indicam que sorvente ainda mantinha 70% da sua capacidade de sorção inicial.

CONCLUSÃO

- As análises de FTIR, TGA e DSC mostram características térmicas e químicas próprias de um PP isotático.
- O diâmetro das fibras é variável, com morfologia de aspecto rugoso.
- O processo de intemperização do petróleo em temperatura ambiente e fina camada de óleo ocorreu em aproximadamente 200 h.
- A capacidade de sorção de óleos aumenta com o aumento da viscosidade do óleo.
- Os resultados de sorção obtidos segundo as normas ASTM 726-12 e CT BIO n.º 95 não são comparáveis.
- Os resultados de sorção de óleos obtidos pelos métodos ASTM 726-12 de curta e longa duração não apresentam diferenças estatísticas significativas.
- A cinética de sorção em meio homogêneo foi mais lenta para o óleo de maior viscosidade.
- A cinética de dessorção de óleos da manta também dependeu do óleo testado, sendo mais rápida quando utilizado o óleo de menor viscosidade.
- A cinética de sorção de óleo diesel em meio heterogêneo apresentou resultados semelhantes ao se variar a concentração do sorvato, embora tenha apresentado diferenças estatísticas significativas.
- O estudo cinético de sorção de petróleo em meio heterogêneo indicou resultados dependentes da concentração. Maiores concentrações de óleo resultaram em valores de sorção no equilíbrio mais elevados que no meio contendo menor concentração de óleo.
- O modelo logístico apresentou valores de R^2 satisfatórios tanto em ensaios realizados em meio homogêneo quanto em meio heterogêneo.
- O modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor representou a cinética de sorção de óleos em meio heterogêneo, em qualquer concentração de sorvato.
- A isoterma que melhor se correlacionou com os dados experimentais do processo de adsorção de diesel em meio heterogêneo foi Langmuir.
- Em ensaios realizados com petróleo, todas as isotermas testadas se correlacionaram satisfatoriamente aos resultados.
- A manta não confere risco de toxicidade ao meio ambiente, sorve pouca água e apresenta fluabilidade satisfatória, que atende requisitos da norma ASTM 726-12.

- O sorvente avaliado pode ser reutilizado diversas vezes, no entanto, o material perde grande parte da sua capacidade de sorção de óleo entre o primeiro e segundo ciclo de uso. Nesse caso, a técnica de recuperação do óleo da manta pode não ter sido a mais adequada.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Caracterizar as mantas quanto à sua porosidade.
- Analisar o intemperismo do petróleo considerando não apenas o processo de evaporação, mas também de dissolução.
- Investigar se o processo de adsorção é o único fenômeno que ocorre em fibras de PP.
- Avaliar as mantas em meio heterogêneo dinâmico.
- Realizar ensaios cinéticos em meio heterogêneo deixando os corpos de prova escorrer como no método ASTM, permitindo a comparação dos resultados em meio homogêneo e heterogêneo.
- Testar mantas de PP com diferentes espessuras e densidades.
- Realizar o estudo do processo de adsorção através de outros modelos de isotermas.
- Verificar em detalhes a influência que a falta de uniformidade da manta tem nos resultados de sorção.
- Realizar ensaios de reusabilidade utilizando métodos alternativos ao utilizado nessa pesquisa e em etapas.
- Estudar a degradação física e química que os hidrocarbonetos promovem nas mantas.
- Determinar o efeito da tensão superficial dos óleos no processo de sorção.
- Efetuar estudos com PP reciclado e aditivado com outros compostos.

REFERÊNCIAS

- ABDULLAH, M. A.; RAHMAH, A. R.; MAN, Z. Physicochemical and sorption characteristics of Malaysian *Ceiba pentandra* (L.) Gaertn. as a natural oil sorbent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, n. 1-3, p. 683-691, 2010.
- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR-10005** - Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004.
- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR-12713** - Ecotoxicologia aquática - Toxicidade aguda - Método de ensaio com *Daphnia* spp (Crustacea, Cladocera). Rio de Janeiro, 2009.
- ADEBAJO, M. O.; FROST, R. L.; KLOPROGGE, J. T.; CARMODY, O.; KOKOT, S. Porous materials for oil spill cleanup: a review of synthesis and absorbing properties. **Journal of Porous Materials**, v. 10, p. 159-170, 2003.
- AHMAD, A. L.; SUMATHI, S.; HAMEED, B. H. Adsorption of residue oil from palm oil mill effluent using powder and flake chitosan: Equilibrium and kinetic studies. **Water Research**, v. 32, n. 12, p. 2483-2494, 2005.
- ALBUQUERQUE, J. A. C. **Planeta plástico**: tudo o que você precisa saber sobre plásticos. Porto Alegre: Sagra Luzzatto, 2001.
- ALIHOSSEINI, A.; TAGHIKHANI, V.; SAFEKORDI, A. A.; BASTANI, D. Equilibrium sorption of crude oil by expanded perlite using different adsorption isotherms at 298.15 K. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 7, n. 3, p. 591-598, 2010.
- 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.
- ANGELOVA, D.; UZUNOV, I.; UZUNOVA, S.; GIGOVA, A.; MINCHEV, L. Kinetics of and oil products adsorption by carbonized rice husks. **Chemical Engineering Journal**, v. 172, n. 1, p. 306-311, 2011.
- AGHAJANLOO, K.; PIROOZ, M. D. The Simulation of the oil weathering processes in marine environment. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ENVIRONMENTAL AND COMPUTER SCIENCE. IACSIT Press, Singapura, 2011.
- ANNUNCIADO, T. R.; SYDENSTRICKER, T. H. D.; AMICO, S. C. Experimental investigation of various vegetable fibers as sorbent materials for oil spills. **Marine Pollution Bulletin**, v. 50, n. 11, p. 1340-1346, nov. 2005.
- ASTM. **F726-12**: Standard test methods for sorbent performance of adsorbents. Philadelphia, 2012.

ASTM. **D1141-98**: Standard practice for the preparation of substitute ocean water. Philadelphia, 2013a.

ASTM. **D3417-99**: Standard test method for enthalpies of fusion and crystallization of polymers by differential scanning calorimetry (DSC). Philadelphia, 1999.

ATKINS, P. W. **Físico-química**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1999.

AVILA, A. F.; MUNHOZ, V. C.; OLIVEIRA, A. M. de; SANTOS, M. C. G.; LACERDA, G. R. B. S.; GONÇALVES, C. P. Nano-based systems for oil spills control and cleanup. **Journal of Hazardous Materials**, v. 272, p. 20-27, mai. 2014.

BAKER, J. M. The effects of oil on plants. **Environmental Pollution**, v. 1, n. 1, p. 27-44, 1970.

BANSAL, S.; ARNIM, V. von.; STEGMAIER, T.; PLANCK, H. Effect of fibrous filter properties on the oil-in-water-emulsion separation and filtration performance. **Journal of Hazardous Materials**, v. 190, n. 1-3, p. 45-50, 2011.

BARROW, G. M. **Físico-química**. Rio de Janeiro: Reverté LTDA, 1982.

BOESCH, D. F.; RABALAIS, N. N. **Long-term environmental effects of offshore oil and gas development**. Essex: Elsevier, 2003.

BRANDUP, J.; IMMERGUT, E. H. **Polymer Handbook**. New York: Wiley Interscience, 1989.

BRASIL. **Lei nº 12.305**, de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. Brasília, 2010.

BROCK, J. et al. Determinação experimental da viscosidade e condutividade térmica de óleos vegetais. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, n. 3, p. 564-570, jul.-set. 2008.

BROWUER, M. D.; GUPTA, L. A.; SADEGUI, F.; PEROULIS, D.; ADAMS, D. High temperature dynamic viscosity sensor for engine oil applications. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 173, n. 1, p. 102-107, ja. 2012.

CALLISTER, W. D. Jr.; RETHWISCH, D, G. **Materials science and engineering: an introduction**. EUA: Wiley, 2010.

CALLISTER, W. D. Jr. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

CANCIAM, C. A. Estimativa da energia de ativação de fluxo dos óleos lubrificantes SAE 30, SAE40 e SAE 50. **Revista da Universidade Vale do Rio Verde**, v. 10, n. 2, p. 202-210, 2012.

CANEVAROLO, S. V. Jr. **Ciência dos Polímeros**: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 2 ed. São Paulo: Artliber, 2006, 280 p.

CARMODY, O.; FROST, R.; XI, Y.; KOKOT, S. Adsorption of hydrocarbons on organo-clay: implications for oil spill remediation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 305, n. 1, p. 17-24, jan. 2007.

CARVALHO, L. B. **Produção de polipropileno bi-orientado (bopp): tecnologia e aplicações**. 2008-2009. 44 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola Superior de Tecnologia e de Gestão de Bragança, Instituto Politécnico de Bragança, Bragança, 2008-2009.

ÇELEKLI, A.; ILGUN, G.; BOZKURT, H. Sorption equilibrium, kinetic, thermodynamic, and desorption studies of Reactive Red 120 on *Chara contraria*. **Chemical Engineering Journal**, v. 191, p. 228-235, 2012.

CENPES – Centro de Pesquisas e Desenvolvimento. **CT BIO n.º 095/2001**. Critérios Técnicos para aquisição de produtos absorventes de óleo – Recomendação CENPES. Comunicação Técnica, Rio de Janeiro, 2001.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Gerenciamento de riscos**, São Paulo, 2014. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/gerenciamento-de-riscos/vazamento-de-oleo/262-panorama-geral>>. Acesso em: 16 jan. 2014.

CHANDA, M.; ROY, S. K. **Plastics technology handbook**. Marcel Dekker: New York, 1998.

CONAMA. **Resolução n.º 269**, de 14 de setembro de 2000. Regulamenta o uso de dispersantes químicos em derrames de óleo no mar. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=267>>. Acesso em: 16 jan. 2014.

CONAMA. **Resolução n.º 398**, de 11 de junho de 2008. Dispõe sobre o conteúdo mínimo do plano de Emergência individual para incidentes de poluição por óleo em águas sob jurisdição nacional, originados em portos organizados, instalações portuárias, terminais, dutos, sondas terrestres, plataformas e suas instalações de apoio, refinarias, estaleiros, marinas, clubes náuticos e instalações similares, e orienta a sua elaboração.

CURBELO, F. D. da S. **Estudo da remoção de óleo em águas produzidas na indústria de petróleo por adsorção em coluna utilizando a vermiculita expandida e hidrofobizada**. 2002. 102 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2002.

D'ANDREA, M. D.; FACRO, M. D.; REDDY, G. K. Health consequences among subjects involved in Gulf oil spill clean-up activities. **The American Journal of Medicine**, v. 126, n. 11, nov. 2013.

DAVE, D.; GHALY, A. E. Remediation technologies for marine oil spills: a critical review and comparative analysis. **American Journal of Environmental Sciences**, v. 7, n. 5, p. 423-440, 2011.

DO VALLE, C. E.; LAGE, H. **Meio ambiente: acidentes, lições, soluções**. São Paulo: Senac, 2009.

ELLISON, C. J.; PHATAK, A.; GILES, D. W.; MACOSKO, C. W.; BATES, F. S. Melt blown nanofibers: fiber diameter distributions and onset of fiber breakup. **Polymer**, v. 48, p. 3306-3316, 2007.

FANG, J.; ZHANG, L.; SUTTON, D.; WANG, X.; LIN, T. Needleless melt-electrospinning of polypropylene nanofibres. **Journal of Nanomaterials**, 2012.

FERNANDO, H. J. S. **Handbook of environmental fluid dynamics**. Boca Raton: CRC Press, 2013.

FINGAS, M. **The basics of oil spills cleanup**. Canadá: CRC Press, 2000.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Utilization of oil palm biodiesel solid residue as renewable sources for preparation of granular activated carbon by microwave induced KOH activation. **Bioresource Technology**, v. 130, p. 696-702, fev. 2013.

FOX, R. W.; PRITCHARD, P. J.; McDONALD, A. T. **Introdução à mecânica dos fluidos**. Rio de Janeiro: LTC, 2010.

FRANÇA, S. C. A.; LUZ, A. B. da. Utilização da vermiculita como adsorvente de compostos orgânicos poluentes da indústria do petróleo. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA, 19. 2002, Recife. **Anais...** Recife, 2002.

FRANCO, C. A.; CORTÉS, F. B.; NASSAR, N. N. Adsorptive removal of oil spill from oil-in-fresh water emulsions by hydrophobic alumina nanoparticles functionalized with petroleum vacuum residue. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 425, p. 168-177, jul. 2014.

GUMTZ, G. D.; MELOY, T. P. Particulate oil spill recovery, oil sorption properties of plastic foams. **International Journal of Mineral Processing**, v. 2, n. 2, p. 151-161, 1975.

HASAN, S. W.; GHANNAM, M. T.; ESMAIL, N. Heavy crude oil viscosity reduction and rheology for pipeline transportation. **Fuel**, v. 89, n. 5, p. 1095-1100, mai. 2010.

IBRAHIM, S.; ANG, H.-M.; WANG, S. Removal of emulsified food and mineral oils from wastewater using surfactant modified barley straw. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 23, dez. 2009.

ILGEN, O. Adsorption of oleic acid from sunflower oil on Amberlyst A26 (OH). **Fuel Processing Technology**, v. 118, p. 69-74, fev. 2014.

IMO – International Maritime Organization. **Manual on oil pollution**. Londres: IMO, 2005.

JOHNSON, R. F.; MANJREKAR, T. G.; HALLIGAN, J. E. Removal of oil from water surfaces by sorption on unstructured fibers. **Environmental Science & Technology**, v. 7, n. 5, p. 439-443, 1973.

JONG, E. D. The effect of a crude oil spill on cereals. **Environmental Pollution**, v. 22, n. 3, p. 187-196, 1980.

KAJDAS, C. Major pathways for used oil disposal and recycling. Part 1. **Tribotest**, v. 7, n. 1, p. 61-74, set. 2000.

KARAN, C. P.; RENGASAMY, R. S.; DAS, D. Oil spill cleanup by structured fibre assembly. **Indian Journal of Fibre & Textile Research**, v. 36, p. 190-200, jun. 2011.

KIM, Y.; KIM, C.; CHOI, I.; RENGARAJ, S.; YI, J. Arsenic removal using mesoporous alumina prepared via a templating method. **Environmental Science & Technology**, v. 38, n. 3, p. 924-931, 2004.

KINGSTON, P. F. Long-term environmental impact of oil spills. **Spill Science & Technology Bulletin**, v. 7, n. 1-2, p. 53-61, jun 2002.

KYZAS, G. Z.; KOSTOGLU, M. Green adsorbents for wastewaters: a critical review. **Materials**, v. 7, p. 333-364, 2014.

KOK, M. V. Characterization of medium and heavy crude oils using thermal analysis techniques. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 5, p.1026-1031, mai. 2011.

KARGER-KOCSIS, J. **Polypropylene**: structure, blends and composites. Cambridge: Chapman & Hall, 1995.

LEE B.-G.; HAN, J. S.; ROWELL, R. M. Oil sorption by lignocellulosic fibers. In: Kenaf properties, processing and products. Mississippi State, MS: Mississippi State University, Ag & Bio Engineering, 1999. p. 423-433, 1999.

LESSARD, R. R.; DEMARCO, G. The significance of oil spill dispersants. **Spill Science & Technology Bulletin**, v. 6, n. 1, p. 59-68, 2000.

LI, Z; LEE, K.; KING, T.; BOUFADEL, M. C.; VENOSA, A. D. Effects of temperature and wave conditions on chemical dispersion efficacy of heavy oil fuel in an experimental flow-through wave tank. **Marine Pollution Bulletin**, v. 60, n. 9, p. 1550-1559, set. 2010.

LI, H.; LIU, L.; YANG, F. Hydrofobic modification of polyurethane foam for oil spill cleanup. **Marine Pollution Bulletin**, v. 64, n. 8, p. 1648-1653, 2012.

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.

LIN, C.; HUANG, C.-L.; SHERN, C.-C. Recycling waste tire powder for the recovery of oils spills. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 52, p. 1162-1166, 2008.

LIN, J.; SHANG, Y.; DING, B.; YANG, J.; YU, J.; AL-DEYAB, S. S. Nanoporous polystyrene fibers for oil spills cleanup. **Marine Pollution Bulletin**, v. 64, n. 2, p. 347-352, fev. 2012.

MADIGAN, M. T.; MARTINKO, J. M.; DUNLAP, P. V.; CLARK, D. P. **Microbiologia de Brock**. Porto Alegre: Artmed, 2010.

MANE, V. S.; MALL, I. D.; SRIVASTAVA, V. C. Kinetic and equilibrium isotherm studies for the adsorptive removal of Brilliant Green dye from aqueous solution by rice husk ash. **Journal on Environmental Management**, v. 84, n. 4, p. 390-400, set. 2007.

MERHI, Z. O. Gulf coast oil disaster: impact on human reproduction. **Fertility and Sterility**, v. 94, n. 5, p. 1575-1577, out. 2010.

MOHAMMED, R. R.; KETABCHI, M. R.; MCKAY, G. Combined magnetic field and adsorption process for treatment of biologically treated palm oil mill effluent (POME). **Chemical Engineering Journal**, v. 243, p. 31-42, 2014.

MONTENEGRO, R. S. P.; ZAPORSKI, J.; RIBEIRO, M. C. M.; MELO, K. C. de. A. **Polipropileno**. 1996. Disponível em: <http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/bnset/polipr2a.pdf>. Acesso em: 16 abr. 2014.

MORRISON, R.; BOYD, R. **Química orgânica**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1983.

NITSCHKE, M.; PASTORE, G. M. Biossurfactantes: propriedades e aplicações. **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 772-776, 2002.

ODOKUMA, L. O.; OKPOKWASILI, G. C. Role of composition in degradability of oil spill dispersants. **Waste Management**, v. 12, n. 1, p. 39-43, 1992.

PENG, D.; LAN, Z.; GUO, C.; YANG, C.; DANG, Z. Application of cellulase for the modification of corn stalk: leading to oil sorption. **Bioresource Technology**, v. 137, p. 414-418, 2013.

PETROBRAS. **Óleo diesel**. 2014. Disponível em: <<http://www.br.com.br/wps/portal/portalconteudo/produtos/paraindustriasetermelétricas/oleodiesel>>. Acesso em: 09 abr. 2014.

PIATT, J. F.; LENSINK, C. J.; BUTLER, W.; KENDZIOREK, M.; NYSEWANDER, D. R. Immediate impact of the 'Exxon Valdez' oil spill on marine birds. **The Auk**, v. 107, n. 2, abr. 1990.

PONTELLI, G. C. **Obtenção por electrospinning e caracterização da microestrutura e da atividade catalítica de fibras submicrométricas de óxido de cério dopadas com cobre**. 2011. 68 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

PORTELA, P. M. D. **Montagem e automatização de um sistema de *electrospinning***. 2010, 148 f. Dissertação (Mestrado em engenharia eletrônica industrial e computadores) – Escola de Engenharia, Universidade do Minho, Braga, 2010.

POTTER, M. C.; WIGGERT, D. C. **Mecânica dos fluidos**. São Paulo: Cengage Learning, 2004.

QI, X.; JIA, Z.; YANG, Y.; LIU, H. Sorption capacity of new type oil adsorption felt for potential application to ocean oil spill. **Procedia Environmental Sciences**, v. 10, parte A, p. 849-853, 2011.

RABOCKAI, T. **Físico-química de superfícies**. Monografia preparada para publicação no Departamento de Assuntos Científicos da Secretaria Geral da Organização dos Estados Americanos, Washington D.C., 1979.

RAGHAVAN, B.; SOTO, H.; LOZANO, K. Fabrication of melt spun polypropylene nanofibers by forcespinning. **Journal of Engineered Fibers and Fabrics**, v. 8, n. 1, p. 52-60, 2013.

RENGASAMY, R. S.; DAS, D.; KARAN, C. P. Study of oil sorption behavior of filled and structured fiber assemblies made from polypropylene, kapok and milkweed fibers. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, n. 1, p. 526-532, 2011.

RIBEIRO, T. H.; RUBIO, J.; SMITH, R. W. A dried hydrophobic aquaphyte as an oil filter for oil/water emulsions. **Spill Science & Technology Bulletin**, v. 8, n. 5-6, p. 483-489, 2003.

ROSA, A. H.; FRACETO; L. F.; MOSCHINI-CARLOS, V. **Meio ambiente e sustentabilidade**. Porto Alegre: Bookman, 2012.

ROSA, S. M. L. **Estudo das propriedades de compósitos de polipropileno com casca de arroz**. 2007. 79 f. Tese (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Universidade Federal do Rio Grande Sul, Porto Alegre, 2007.

SAYED, S. A.; ZAYED, A. M. Investigation of the effectiveness of some adsorbent materials in oil spill clean-ups. **Desalination**, v. 194, n. 1-3, p. 90-100, 2006.

SHACKELFORD, J. F. **Introduction to materials science for engineers**. Prentice Hall: New Jersey, 2000.

SHAW, D. J. **Introdução à química dos colóides e de superfícies**. 1. ed. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 1975.

SHOEMAKER, J. **Moldflow design guide: a resource for plastics engineers**. Munique: Hanser, 2006.

SIDIK, S. M.; JALIL, A. A.; TRIWAHYONO, S.; ADAM, S. H.; SATAR, M. A. H.; HAMEED, B. H. Modified oil palm leaves adsorbent with enhanced hydrophobicity for crude oil removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 203, p. 9-18, 2012.

SIMONOVIC, B. R.; ARANDELOVIC, D.; JOVANOVIC, M; KOVACEVIC, B.; PEZO, L.; JOVANOVIC, A. Removal of mineral oil and wastewater pollutants using hard coal. **Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly**, v. 15, n. 2, p. 57-62, 2009.

SINGH, V. Crude oil sorption by raw cotton. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 18, p. 6277-6281, abr. 2013.

SISINNO, C. L. S.; BULUS, M. R. M.; RIZZO, A. C.; MOREIRA, J. C. Ensaio de comportamento com minhocas (*Eisenia fetida*) para avaliação de áreas contaminadas: resultados preliminares para contaminação por hidrocarbonetos. **Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology**, v. 1, n. 6, p.41-44, 2006.

SOKKER, H. H.; EL-SAWY, N. M.; HASSAN, M. A.; EL-ANADOULI, B. E. Adsorption of crude oil from aqueous solution by hydrogel of chitosan based polyacrylamide prepared by radiation induced graft polymerization. **Journal of Hazardous Materials**, v. 190, n. 1-3, p. 359-365, 2011.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Química orgânica**. Rio de Janeiro: LTC, 2011.

SOUZA, E. S. de; TRIGUIS, J. A. Degradação do petróleo em derrames no mar – intemperismo X biorremediação. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, 3. 2005, Salvador. **Anais...** Salvador, 2005.

In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA, 19. 2002, Recife. **Anais...** Recife, 2002.

SPRUIELL, J. E.; BOND, E. Melt spinning of polypropylene. **Polymer Science and Technology Series**, v. 2, p. 427-439, 1999.

SRINIVASAN, A.; VIRARAGHAVAN, T. Oil removal from water using biomaterials. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 17, p. 6594-6600, set. 2010.

STAMOUDIS, N.; CHRYSSAKIS, C.; KAIKTSIS, L. A two-component heavy fuel oil evaporation model for CFD studies in marine diesel engines. **Fuel**, v. 115, p. 145-153, jan. 2014.

STANDARD METHODS for the examination of water and wastewater. **Oil and grease**. Washington: APHA, 2012.

STEVENS, M. P. **Polymer Chemistry: an introduction**. 3 ed. New York: Oxford, 1999. 574 p.

TAN, I. A. W.; HAMEED, B. H.; AHMAD, A. L. Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 127, n. 1-3, p. 111-119, 2007.

TANOBE, V. **Desenvolvimento de sorventes à base de espumas de poliuretanos flexíveis para para o setor do petróleo**. 2007. 153 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos

Materiais) – Programa de Pós-graduação em Engenharia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

TEAS, C.; KALLIGEROS, S.; ZANIKOS, F.; STOURNAS, S.; LOIS, E. ANASTOPOULOS, G. Investigation of the effectiveness of absorbent materials in oil spills clean up. **Desalination**, v. 140, p. 259-264, 2001.

TEIXEIRA, W.; FAIRCHILD, T. C.; DE TOLEDO, M .C. M.; TAIOLI, F. **Decifrando a Terra**. São Paulo: Companhia Editora Nacional, 2009.

TEXACO. **Fundamentos de lubrificação**. 2005. Disponível em: <<http://pt.scribd.com/doc/9866894/Apostila-de-Fundamentos-de-Lubrificacao>>. Acesso em: 29 abr. 2014.

TOKUMOTO, S. **Deformação plástica do polipropileno isotático: aspectos do mecanismo, propriedades e morfologia**. 2003. 262 f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2003.

TOTAL. **Three categories of heavy oil**. Disponível em: <<http://total.com/en/energies-expertise/oil-gas/exploration-production/strategic-sectors/eho/challenges/presentation>>. Acesso em: 14 fev. 2014.

TOYODA, M.; INAGAKI, M. Sorption and recovery of heavy oils by using exfoliated graphite. **Spill Science & Technology Bulletin**, v. 8, n. 5-6, p. 467-474, 2003.

TROMBETTA, E. **Utilização de fibra natural de pinus (serragem) como reforço em componentes automotivos compostos de polipropileno**. 2010. 104 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Paraná, 2010.

TRUDEL; K.; BELORE, R. C.; MULLIN, J. V.; GUARINO, A. Oil viscosity limitation on dispersibility of crude oil under simulated at-sea conditions in a large wave tank. **Marine Pollution Bulletin**, v. 60. n. 9, p. 1606-1614, set. 2010.

URNS, S. R. **Introdução à combustão: conceitos e aplicações**. Porto Alegre: McGraw-Hill, 2013.

UZUNOV, I.; UZUNOVA, S.; ANGELOVA, D.; GIGOVA, A. Effects of the pyrolysis process on the oil sorption capacity of rice husk. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 98, p. 166-176, 2012.

WAHI, R.; CHUA, L. A; CHOONG, T. S. Y.; NGAINI, Z.; NOUROUZI, M. M. Oil removal from aqueous state by natural fibrous sorbent: an overview. **Separation e Purification Technology**, v. 113, p. 51-63, 2013.

WEDLER, G. **Manual de Química Física**. Tradução da quarta edição do original alemão intitulado Wedler: Lehrbuch der Physikalischen Chemie, Lisboa: Edição da Fundação Calouste Gulbenkian, 2001.

WEI, Q. F.; MATHER, R. R.; FOTHERINGHAM, A. F.; YANG, R. D. Evaluation of nonwoven polypropylene oil sorbents in marine oil-spill recovery. **Marine Pollution Bulletin**, v. 46, p. 780-783, 2003.

WU, J.; WANG, N.; WANG, L.; DONG, H.; ZHAO, Y.; JIANG, L. Electrospun porous structure fibrous film with high oil adsorption capacity. **Applied Materials & Interfaces**, v. 4, n. 6, p. 3207-3212, 2012.

WU, D.; FANG, L.; QIN, Y.; WU, W.; MAO, C.; ZHU, H. Oil sorbents with high sorption capacity, oil/water selectivity and reusability for oil spill cleanup. **Marine Pollution Bulletin**, *in press*, 2014.

YANG, S.-Z.; JIN, H.-J.; WEI, Z.; HE, R.-X.; JI, Y.-J.; LI, X.-M.; YU, S.-P. Bioremediation of oil spill in cold environments: a review. **Pedosphere**, v. 19, n. 3, p. 371-381, 2009.

ZANATTA, G. **Uso de matrizes de nanofibras produzidas através de electrospinning no cultivo de células-tronco**. 2010. 92 f. Dissertação (Mestrado em Bioquímica) – Programa de Pós-graduação em Ciências Biológicas: Bioquímica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

ZHENG, M.; AHUJA, M.; BHATTACHARYA, D.; CLEMENT, T. P.; DHANASEKARAN, M. Evaluation of differential cytotoxic effects of the oil spill dispersant Corexit 9500. **Life Sciences**, *in press*, dez. 2013.

ZOCK, JAN-PAUL.; RODRÍGUEZ-TRIGO, G.; RODRÍGUEZ-RODRÍGUEZ, E.; SOUTO-ALONSO, A.; ESPINOSA, A.; POZO-RODRÍGUEZ, F.; GÓMEZ, F. P.; FUSTER, C.; CASTAÑO-VINYALS, G.; ANTÓ, J. P.; BARBERÀ, J. A. Evaluation of the persistence of functional and biological respiratory health effects in clean-up workers 6 years after the Prestige oil spill. **Environmental International**, v. 62, p. 72-77, jan. 2014.