

Preparação e caracterização de flakes para sorção de petróleo

Preparation and characterization of flakes for sorption oil

Alexandre L. S. Botelho¹
Daniella Regina Mulinari²

Palavras-chave:

Reciclagem
Sorção
Granulometria

Resumo:

Atualmente, acidentes ocorridos na extração, transporte ou armazenamento do petróleo, são preocupações constantes para todos os países. O método mais comum de contenção é a utilização de barreiras com materiais poliméricos. E dentre os diversos materiais poliméricos, as sacolas plásticas, é uma alternativa de sorvente porosos. Portanto, o objetivo deste trabalho foi avaliar o desenvolvimento de materiais a partir da reciclagem de sacolas plásticas para sorção de óleo cru. Os flakes foram obtidos provenientes das sacolas plásticas da cidade de VOLTA REDONDA-RJ. Após a seleção das sacolas, as mesmas foram trituradas, lavadas, secas e aglutinadas, transformando-se em flakes. Posteriormente o material obtido foi peneirado para analisar a influência da granulometria na sorção do óleo. Para avaliar a capacidade de sorção foram retiradas amostras em triplicatas dos flakes. O material foi imerso em um sistema com recipientes de vidro nos quais foram adicionados 75 mL de petróleo sobre os corpos de prova idênticos por 10 minutos. Em seguida foram retirados e drenado por 60 segundos, onde foram medidas as massas de óleo sorvidas pelos flakes. Os resultados obtidos revelaram que a granulometria influenciou diretamente na capacidade de sorção.

Abstract:

Actually, accidents in the extraction, transport or storage of oil, are constant concerns for all countries. The most common method is the use of containment barriers with polymeric materials. And among the various polymeric materials, plastic bags, is an alternative porous sorbent. Therefore, the objective of this study was to evaluate the development of materials from recycled plastic bags for sorption of crude oil. The flakes were obtained from plastic bags by city of Volta Redonda, Rio de Janeiro. After selection of bags, they were crushed, washed, dried and glued together, turning into flakes. Later the material was sieved to analyze the influence of particle size on the sorption of oil. To evaluate the sorption capacity of samples were withdrawn in triplicate of flakes. The material was immersed in a system in which glass containers were added 75 ml of oil on the identical specimens for 10 minutes. They were then removed and drained for 60 seconds, where masses were measured by the sorbed oil flakes. Results showed the particle size influenced directly in the sorption capacity.

Key words:

Recycling
Sorption
Particle Size

¹ Mestrando do Mestrado Profissional em Materiais (MEMAT/UniFOA)

² Docente do Mestrado Profissional em Materiais (MEMAT/UniFOA)

1. Introdução

A utilização do petróleo traz grandes riscos para o meio ambiente desde o processo de extração, transporte, refino, até o consumo, com a produção de gases que poluem a atmosfera ⁽¹⁾.

Os piores danos acontecem durante o transporte de combustível, com vazamentos em grande escala de oleodutos e navios petroleiros. O mais recente vazamento de petróleo com graves consequências ambientais aconteceu em no Campo do Frade, na Bacia de Campos (RJ) onde foram despejados pelo menos três mil barris ⁽²⁾. Em 2010, também houve o vazamento no Golfo do México, onde foram despejados cinco mil barris de petróleo por dia, o qual atingiu a costa do estado americano da Louisiana, chegando a uma ilha perto do Delta do Rio Mississippi e ameaçando a fauna e a flora da região ⁽³⁾. Por isso a preocupação com vazamentos de óleo no mar têm despertado o interesse de vários pesquisadores brasileiros para desenvolver materiais capazes de absorver esse material.

As estratégias para contenção em um derramamento são dispostas em três grandes categorias: a recuperação mecânica, o uso de agentes de tratamentos químicos e a queima *in situ* ⁽⁴⁾. O método mais comum de contenção é a utilização de barreiras contendo materiais sorventes poliméricos, com características de alta resistência mecânica e propriedades físico-químicas adequadas ^(5,6). Além disso, podem ser utilizadas coberturas (*skimmers*) ou remoção manual, e até mesmo agentes dispersantes ⁽⁴⁾. Entretanto estas categorias são limitadas às condições de operacionalidade, que resultam das condições ambientais globais do sistema em situação de derramamento ⁽⁴⁾.

Polímeros orgânicos porosos são largamente utilizados nas tecnologias de sorção modernas ^(7,8). Uma das vantagens das macromoléculas quando comparados aos sorventes minerais é a possibilidade de ajuste da estrutura geométrica e dos seus poros ^(9,10). Um outro fator importante para utilização de polímeros porosos é a vantagem da possibilidade da modificação química de sua superfície.

Sacolas plásticas modificadas são sorventes porosos com matriz polimérica hidrofóbica, que possui grupos funcionais polares. Devido à essa combinação de propriedades, estes mate-

riais são utilizados com sucesso na sorção efetiva de moléculas polares e não-polares ⁽¹¹⁾.

Dentro deste contexto, o objetivo deste projeto foi avaliar o desenvolvimento de materiais sorventes a partir da reciclagem de sacolas plásticas. O material será adequado para recuperar não apenas derramamentos de petróleo.

2. Materiais e Métodos

Obtenção dos Flakes

Os flakes foram obtidos a partir de sacolas plásticas provenientes da coleta seletiva da cidade de Volta Redonda/RJ. Primeiramente as sacolas foram retiradas pelo processo de catação, em um sistema de cooperativismo, estimulado pela Prefeitura, baseando-se no projeto elaborado pela empresa Albuquímica Indústria e Comércio, projetado para fortalecer sua política de logística reversa, com apoio da rede de coleta seletiva da cidade.

Após a seleção das sacolas plásticas, as mesmas foram trituradas em moinho de facas. Após moagem, as mesmas foram lavadas e secas em um processo rotativo de limpeza por centrifugação a 1.700 rpm, com potência de 30 Hp. Posteriormente, o material já seco, foi inserido em um aglutinador, a uma rotação de aproximadamente 1800 rpm.

Após a mistura do material e fusão à uma temperatura de aproximadamente 140°C, o mesmo sofreu choque térmico com água, levando-o a fragmentação, com a formação de flakes, produzindo flakes de diversas granulometrias.

Avaliação dos Flakes

Para determinação do tamanho das partículas dos flakes foi utilizado um equipamento para análise granulométrica, composto de 3 peneiras, tampa e fundo. Para o ensaio foi utilizada amostra de massa de $(50,0 \pm 0,1)$ g e peneiras de malhas 4, 9 e 20 mesh, que correspondem a aproximadamente 5 mm a 870 μ m, respectivamente. A amostra foi submetida à agitação no equipamento por 10 minutos, sendo ao final cada peneira com resíduo do pó pesada, obtendo-se, então, o peso do pó retido por peneira. Os flakes foram analisados em um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) JEOL JSM5310, do Instituto

Nacional de Pesquisas Espaciais/INPE em São José dos Campos, operando de 15 a 20 kW e utilizando detector de elétrons secundários. As amostras foram montadas sobre suportes metálicos, utilizando adesivos condutores, como fita de carbono, devido à não condutibilidade da maioria dos polímeros. O revestimento da amostra foi feito por um filme condutor teve como finalidade evitar o acúmulo de carga negativa, para o caso de material não condutivo.

Capacidade de Sorção dos Flakes

Foram retiradas amostras em triplicata dos flakes e acondicionadas em uma embalagem produzida por um material sintético (TNT), com dimensões 40 x 40 x 10 mm, as mesmas foram imersas em um recipiente de vidro (Becker de 200 mL), contendo 75 mL de petróleo cru. As embalagens com o material foi mantida submersa com o auxílio de um tubo de ensaio forçando-as de forma a fixá-las no fundo do becker, deixando-as em repouso por 10 min à temperatura ambiente de 26°C em média. Transcorrido esse tempo, as amostras foram

retiradas do óleo-cru e colocadas em um sistema em suspensão com auxílio de uma peneira e deixado escoar o óleo sorvido por cerca de 1 min. O mesmo procedimento foi repetido em triplicata, sem o uso da embalagem (TNT).

Todos os ensaios foram realizados em triplicata, os resultados foram dispostos em gráficos de tempos de sorção versus capacidade de retenção em grama de óleo, seguindo as normas da ASTM F 716/726. A porcentagem de sorção de óleo nos flakes foi calculada a partir da equação.

$$CS(\%) = \frac{M_f - M_i}{M_i} \times 100, \quad (1)$$

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

Caracterização dos Óleos

As amostras de petróleo fornecidas pela REPAR/Petrobras foram caracterizadas pelo próprio fornecedor, na unidade da Bacia de Campos, que forneceu os dados da Tabela 1.

Tabela 1. Caracterização do Petróleo REPAR/PETROBRÁS

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

3. Resultados e Discussão

Análise Granulométrica

É importante controlar a granulometria no estudo de sorção. Desta forma, após a obtenção dos flakes os mesmos foram peneirados e classificados em três faixas granulométricas (5 mm a 870 µm), conforme evidenciado na Figura 1.

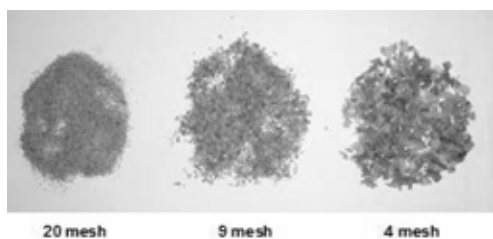
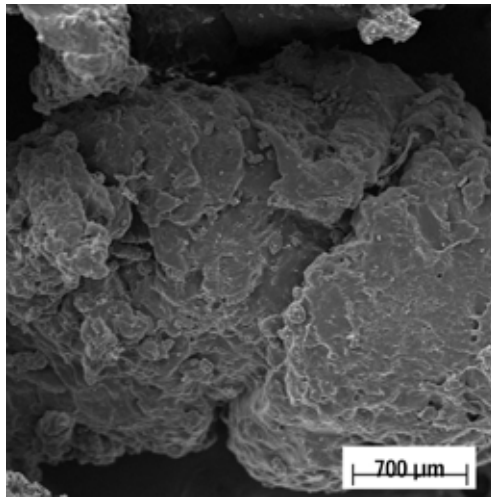


Figura 1. Flakes com diferentes faixas granulométricas.

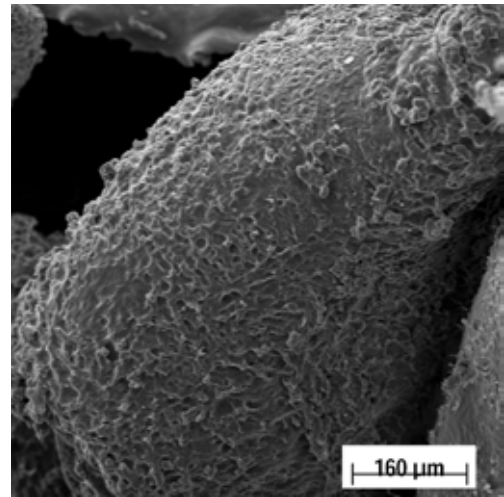
Segundo Bittencourt et al. ⁽¹²⁾ quando se reduz o tamanho da partícula, aumenta a área superficial e a área de contato entre elas acarretando numa redução do fluxo do pó. No entanto, se o tamanho for muito reduzido pode haver empacotamento pela dificuldade de fluxo do pó, devido à presença de cargas eletrostáticas, o que dificultará a sorção de óleo cru.

Análise Morfológica dos Flakes

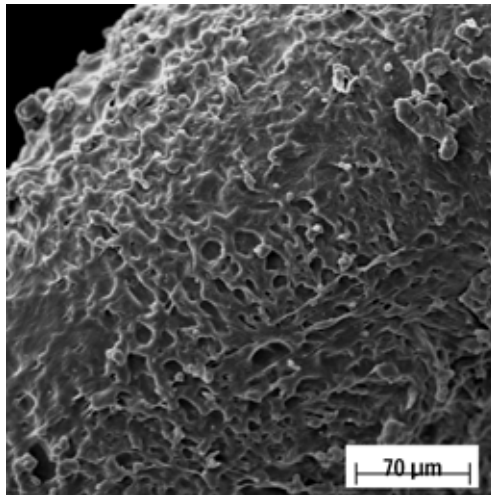
A morfologia da superfície dos flakes com diferentes faixas granulométricas pode ser evidenciada nas Figuras 2 a 3.



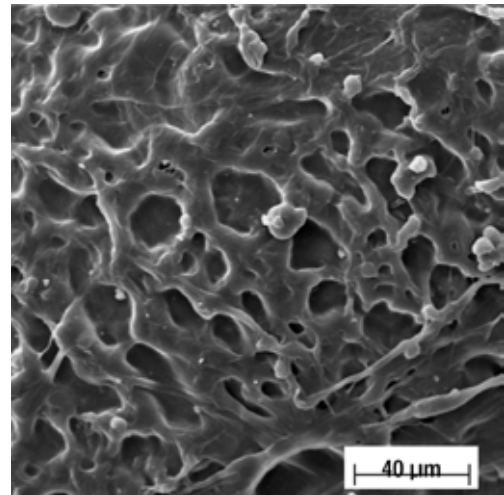
(a)



(b)



(c)

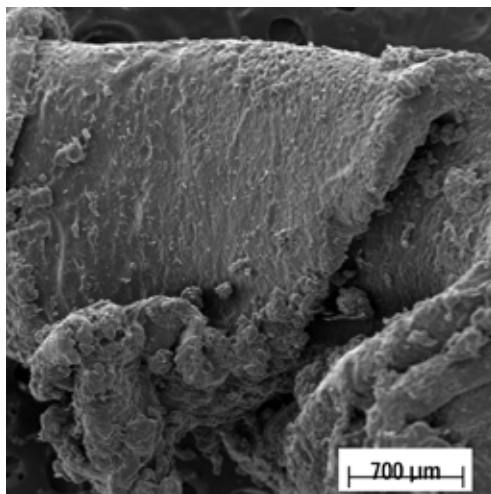


(d)

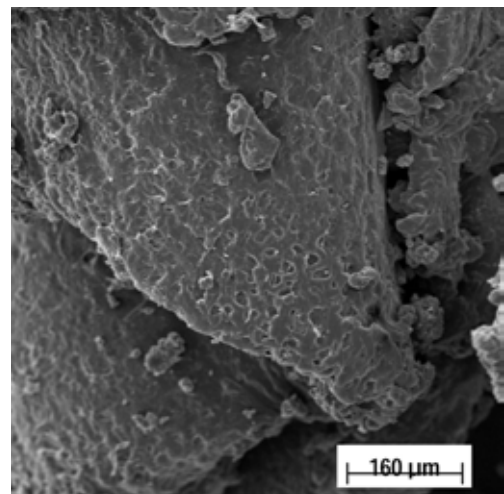
Figura 2. MEV dos flakes peneirado (4 mesh).

Analisando-se as Figuras 2 a 4 foi observado comportamento semelhante, uma superfície rugosa, apresentando vários tipos de

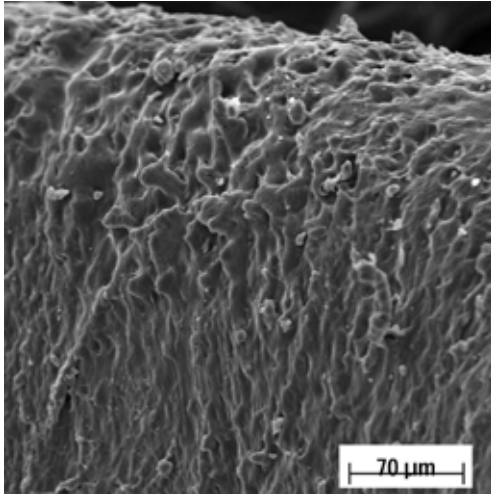
poros, como poros abertos, fechados, em forma de gaiolas e transportes, que lhes conferem grande poder de adsorção ⁽¹³⁾.



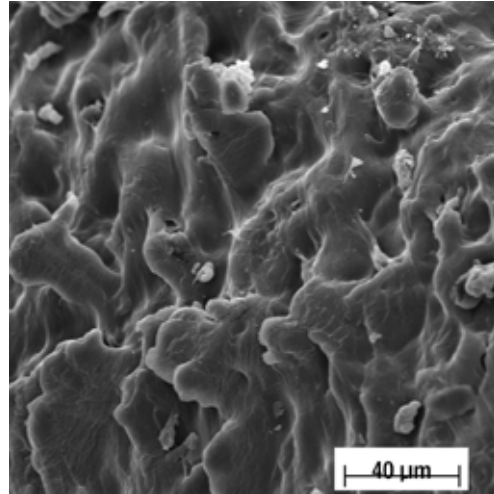
(a)



(b)



(c)

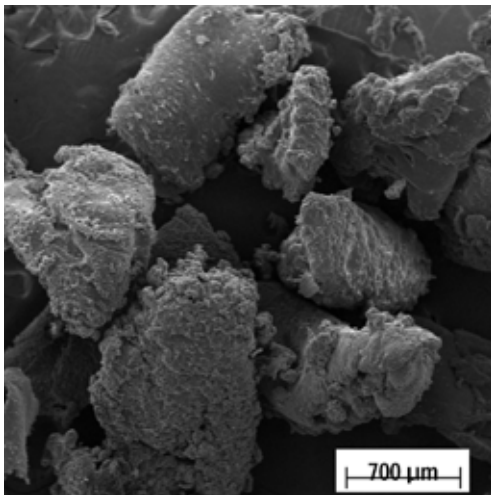


(d)

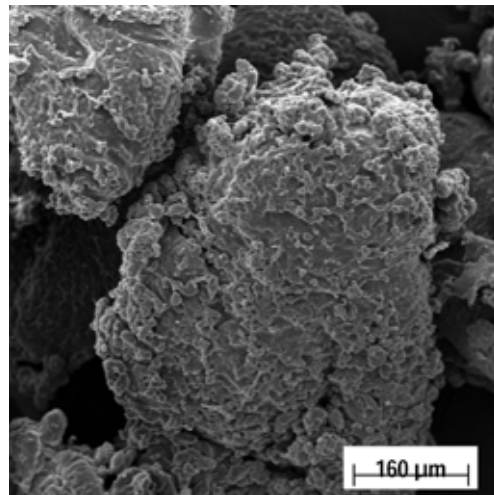
Figura 3. MEV dos flakes peneirado (9 mesh).

Além dos efeitos dos poros, as imagens revelaram que as partículas nem sempre estão dispostas de forma plana, nota-se que devido

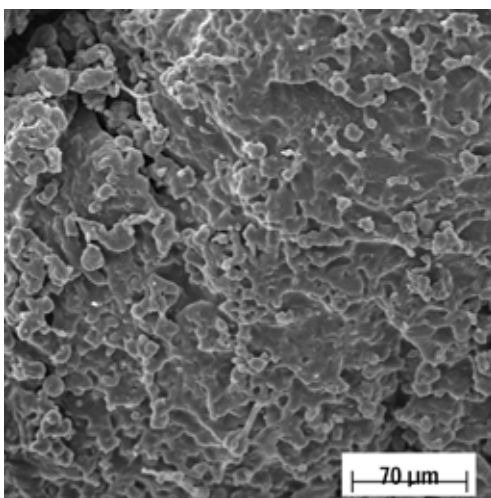
ao processo durante sua produção, promove a formação de partículas irregulares.



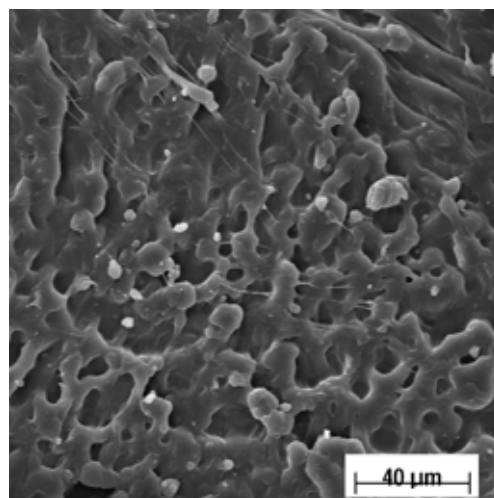
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4. MEV dos flakes peneirado (20 mesh).

Avaliando as micrografias, pode-se observar que a Figura 2 apresenta forma e tamanho de partícula mais homogênea quando comparado as demais. No entanto, é evidente a presença de aglomerados (agregados) de partículas menores as quais estão agrupadas em sub-partículas (microporos). Essas as partículas primárias (nascentes) apresentam formatos irregulares e superfície topográfica

complexa, com muitas regiões reentrantes, as quais poderão influenciar no seu desempenho em reter óleos e graxas ⁽¹⁴⁾.

Capacidade de Sorção dos Flakes

A Tabela 2 evidencia a capacidade de sorção de óleo-cru nos flakes com diferentes faixas granulométricas.

Tabela 2. Capacidade de sorção nos flakes

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

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

Os flakes com faixa granulométrica de 5 mm a 2 mm apresentaram uma diferença de 54% na capacidade de sorção do óleo cru quando comparado aos flakes com faixa granulométrica de 2 mm a 870 μ m. A Figura 5 elucida a capacidade de sorção dos flakes versus faixa granulométrica. A partir dos resultados obtidos pode-se afirmar que a sorção é dependente da área superficial disponível por grama de material sorvente e por isso é importante controlar a granulometria durante a comparação de sorção entre os diferentes flakes.

4. Conclusões

Os flakes obtidos da coleta seletiva, formados por blendas poliméricas diversas, como PE e PP de sacolas plásticas de pós-consumo, após estudos mostraram bons resultados em diversos aspectos, tais como:

- O material mostrou-se com excelente capacidade de sorção de óleos cru de origem petrolífera;
- Demonstrou-se também sua propriedade hidrofóbica, o que lhe confere destaque entre os sorventes de boa qualidade;

No estudo de sorção observou-se que a granulometria influencia diretamente na capacidade de sorção.

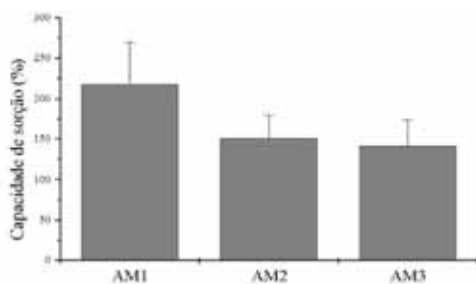


Figura 5. Capacidade de sorção do óleo-cru versus faixas granulométricas.

5. Referências Bibliográficas

1. FOLETTO, E. L.; DA ROS, S.; CARLESSO, F.; JAHN, S. L. Uso de biomassa como absorvente para a contenção de derramamento de óleo. **Acta Ambiental Catarinense**, v.6, p. 74-77. 2009.
2. G1. Disponível em: <http://g1.globo.com/rio-de-janeiro/noticia/2011/11/agua-contaminada-por-vazamento-de-oleo-desagua-nos-rios-diz-deputado.html>. Acesso em 20 dez. 2011.
3. O GLOBO. Disponível em: <http://oglobo.globo.com/ciencia/mat/2010/04/30/vazamento-de-petroleo-no-golfo-do-mexico-pode-ser-pior-da-historia-dos-eua-que-proibem-novas-plataformas-no-pais-916467236.asp>. Acesso em 28 jul. 2010.
4. TANOBE, Valcineide. **Desenvolvimento de sorventes à base de espumas de poliuretanos flexíveis para o setor do petróleo**. 2007. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciências dos Materiais) – UFPR, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, 2007.
5. 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, 159-170, 2003.
6. ANNUNCIADO, Teoli Rodrigues. **Estudo da *Chorisia speciosa* e outras fibras vegetais como sorventes para o setor de petróleo**. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – UFPR, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.
7. GOKMEN, M. T.; DU PREZ, F. E. Porous polymer particles. A comprehensive guide to synthesis, characterization, functionalization and applications. **Progress in Polymer Science**, v.37, p.365-405, 2012.
8. LIN, J.; SHANG, Y.; DING, B.; YANG, J.; YU, J.; AL-DEYAB, S. S. Nanoporous polystyrene fibers for oil spill cleanup. **Marine Pollution Bulletin**, v. 64, p 347-352, 2012.
9. WEI, Q. F.; MATHER, R. R.; FOTHERRINGHAN, A. F.; YANG, R. D. Evaluation of Nowoven Polypropylene Oil Sorbents in Marine Oil-spill Recovery. **Marine Pollution Bulletin**, v.46, p.783-870, 2003.
10. FARIN, D.; AVNIR, D. The effects of fractal geometry of surfaces on the adsorption conformation of polymers at monolayer coverage. Part I. The case of polystyrene. **Colloid and Surfaces**, v.37, p. 144-170, 1989.
11. SANTOS, A. S. F.; AGNELLI, J. A. M.; MANRICH, S. Tendências e desafios da reciclagem de embalagens plásticas. **Polímeros**, v.14, p.307-312, 2004.
12. BITTENCOURT, B. A.; ELLWANGER, M. V.; NASCIMENTO, W. A.; BELCHIOR, L. F.; ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A. Moldagem por compressão a frio do polietileno de ultra alto peso molecular. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.19, p. 224-230, 2009.
13. LOPES, Toni Jefferson. **Desenvolvimento de estratégias para aperfeiçoar a utilização de argilas adsorventes em processos industriais**. 2006. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - UFSC, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.
14. QUEIROS, Y. G. C.; CLARISSE, M. D.; OLIVEIRA, R. S.; REIS, B. D.; LUCAS, E. F.; LOUVISSE, A. M. T. Materiais poliméricos para tratamento de água oleosa: utilização, saturação e regeneração. **Polímeros**, v.16, p. 224-229, 2006.

Endereço para Correspondência:

Daniella Regina Mulinari - daniella.mulinari@foa.org.br
Mestrado Profissional em Materiais (MEMAT/UniFOA)