

# UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ INSTITUTO DE TECNOLOGIA - ITEC PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL

# ANTONIO JOSÉ FILO CREÃO GARCIA

# ADSORÇÃO DE RESÍDUOS OLEOSOS EM BARREIRA DE CONTENÇÃO DE UM NAVIO-TANQUE

BELÉM 2019



# ANTONIO JOSÉ FILO CREÃO GARCIA

# ADSORÇÃO DE RESÍDUOS OLEOSOS EM BARREIRA DE CONTENÇÃO DE UM NAVIO TANQUE

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Industrial do Instituto de Tecnologia – ITEC, da Universidade Federal do Pará - UFPA, como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Industrial. Área de concentração: Projetos Industriais Linha de Pesquisa: Materiais e Processos de Fabricação.

Orientação: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Carmen Gilda Barroso Tavares Dias.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará Gerada automaticamente pelo modulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo autor

G216a Garcia, Antonio José Filo Creão Adsorção de resíduos oleosos em barreira de contenção de um navio-tanque / Antonio José Filo Creão Garcia. — 2019. 91 f.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dra. Carmen Gilda Barroso Tavares Dias.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Industrial, Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Belém, 2019.

1. Filtro. 2. Açaí. 3. Celulose. 4. Corpos silicosos. 5. MEV. 6. EDS. 7. Microscopia óptica I. Título.

CDD 621.3815324

# ANTONIO JOSÉ FILO CREÃO GARCIA

# ADSORÇÃO DE RESÍDUO OLEOSO NA BARREIRA DE CONTENÇÃO DE UM NAVIO TANQUE

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Industrial do Instituto de Tecnologia – ITEC, da Universidade Federal do Pará - UFPA, como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Industrial. Área de concentração: Projetos Industriais Linha de Pesquisa: Materiais e Processos de Fabricação.

DATA DA AVALIAÇÃO:<u>05 / 09 / 2019.</u> Conceito:

## **BANCA EXAMINADORA**

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Carmen Gilda Barroso Tavares Dias (Orientadora – PPGEM/ITEC/UFPA)

Prof. Dr. José Maria do Vale Quaresma (Membro interno– PPGEI/ITEC/UFPA)

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>.Cecília Amélia Carvalho Zavaglia (Membro externo – PPGEM/UNICAMP)

Prof. Dr. Aladim Gomes Lameira (Membro interno Suplente – PPGEI/ITEC/UFPA

### AGRADECIMENTOS

Aos professores da UFPA e IFPA, que nas disciplinas ministradas dividiram suas experiências teóricas e práticas.

Ao programa PPGEI pela oportunidade oferecida. À Coordenação dedicada do Prof. Dr. José Maria do Vale Quaresma.

Especial agradecimento à Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Carmen Gilda Barroso Tavares Dias, nossa orientadora, que mesmo numa longa convivência, sempre se manteve paciente, amiga, à disposição com seu rico conteúdo e exigente quando necessário.

Aos colegas de Laboratório Eco Compósitos pelo companheirismo e amizade na divisão de bons e momentos difíceis das tarefas.

A minha família pelo carinho e incentivo, especialmente aos meus filhos Breno, Pedro Neto e Roney.

"Não importa se deu certo ou não, o que importa é a certeza de um dever cumprido".

(DUQUE DE CAXIAS)

#### RESUMO

A dificuldade de limpeza de resíduo oleoso no interior de barreira de contenção em navios-tanques sempre trouxe problemas operacionais e financeiros para os comandantes de navios e operadores locais nos terminais. Neste trabalho foram confeccionados filtros para adsorção de resíduos oleosos, em escala de laboratório com o uso de óleo diesel e no interior de barreiras de contenção de navio-tanque com resíduo oleoso. Foi usada borra de açaí como adsorvente particulado com diâmetro médio de 200µm, parte insolúvel do mesocarpo, fração excedente da extração de polpa dos frutos, constituída principalmente de celulose e lignina com quatro por cento de corpos silicosos de diâmetro médio de 2µm. Para estruturação dos filtros foi utilizada a técnica de rotomoldagem com flocos reciclados de polietileno de alta densidade e borra incrustada na superfície apresentando poros de 0,1mm. Com base na ASTM F 726-17, nos filtros ocorreram adsorção mássica e adsorção volumétrica de resíduo oleoso no interior da Barreira de Contenção. As superfícies fraturadas e o processo de adsorção nos filtros foram observados por MO, MEV e EDS. Após análises dos resultados foram evidenciadas a eficiência do processo de adsorção de óleo diesel e de resíduo oleoso.

Palavras Chave: Filtro. Açaí. Celulose. Corpos silicosos. MEV. EDS.

#### ABSTRACT

The difficulty on cleaning oily waste, inside the containment barrier on ship tankers has always been generating operational and financial problems for ship Captains and local terminal operators. In this work filters were made for adsorption of oily residues, in laboratory scale using diesel oil and inside containment barriers of oily waste tanker. Açaí sludge was used as particulate adsorbent with an average diameter of 200µm, insoluble part of the mesocarp, excess fraction of pulpextraction of fruits, consisting mainly of cellulose and lignin with four percent of silos bodies with an average diameter of 200µm. For the structuring of the filters it was used the rotational molding technique with recycled flakes of high density polyethylene and sludge embedded in the surface with pores of 0,1 mm. Based on ASTM F 726-17, in the filters there was mass adsorption of oily residue inside the Containment Barrier. Fractured surfaces and the adsorption process on the filters were observed by MO, SEM and EDS. After analysis of the results, the efficiency of the adsorption process of diesel oil and oily residue was evidence.

Keywords: Filter. Açaí. Cellulose. Silicon bodies. MO. SEM. EDS.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Floresta nativa de açaizeiros	21
Figura 2 –	Frutos de açaí <i>in natura</i>	22
Figura 3 –	Excedentes da extração de polpa de frutos de açaí composto de borra, fibra e caroço	26
Figura 4	a) Borra de açaí e b) PEADr	28
Figura 5 -	a) Máquina de rotomoldagem; b) Filtros cilíndricos e c) Filtros circulares	28
Figura 6 -	Microscopia Óptica do filtro com ampliação original de 10X	29
Figura 7 -	a) Ensaio de adsorção em escala piloto; b) Quantificação de óleo adsorvido	30
Figura 8 -	Navio-tanque no terminal de inflamáveis	32
Figura 9 -	Navios-tanque ou petroleiros	33
Figura 10 -	Barreira de contenção	33
Figura 11 -	a) Terminal de inflamáveis em Vila do Conde; b) Barreira de contenção	34
Figura 12 -	Ensaios de adsorção <i>in loco</i>	34
Figura 13 -	Filtros em suspensão após adsorção	35
Figura 14 -	MEV de borra de açaí (a, b, c)	36
Figura 15 -	MEV de borra de açaí	37
Figura 16 -	EDS e espectro de amostra de filtro	38
Figura 17 -	EDS e espectro de amostra de filtro	39
Figura 18 -	EDS e espectro de amostra de filtro	40
Figura 19 -	EDS e espectro de amostra de filtro	41
Figura 20 -	EDS e espectro de amostra de filtro	42
Figura 21 -	EDS e espectro de amostra de filtro	43
Figura 22 -	EDS e espectro de amostra de filtro	44
Figura 23 -	EDS e espectro de amostra de filtro	45
Figura 24 -	EDS e espectro de amostra de filtro	46
Figura 25 -	EDS e espectro de amostra de filtro	47
Figura 26 -	EDS e espectro de amostra de filtro	49
Figura 27 -	EDS e espectro de amostra de filtro	50
Figura 28 -	EDS e espectro de amostra de filtro	51
Figura 29 -	EDS e espectro de amostra de filtro	52
Figura 30 -	EDS e espectro de amostra de filtro	53

Figura 31 -	EDS e espectro de amostra de filtro	54
Figura 32 -	EDS e espectro de amostra de filtro	55
Figura 33 -	EDS e espectro de amostra de filtro	56
Figura 34 -	EDS e espectro de amostra de filtro	57
Figura 35 -	EDS e espectro de amostra de filtro	58
Figura 36 -	EDS e espectro de amostra de filtro	59
Figura 37 -	EDS e espectro de amostra de filtro	60
Figura 38 -	EDS e espectro de amostra de filtro	61
Figura 39 -	EDS e espectro de amostra de filtro	62
Figura 40 -	EDS e espectro de amostra de filtro	63
Figura 41 -	EDS e espectro de amostra de filtro	64
Figura 42 -	EDS e espectro de amostra de filtro	65
Figura 43 -	EDS e espectro de amostra de filtro	66
Figura 44 -	EDS e espectro de amostra de filtro	67
Figura 45 -	Fluxograma do processo de rotomoldagem de filtros e ensaios de adsorção	77
Figura 46 -	Insucessos de rotomoldagem	78
Figura 47 -	MEV de amostras de filtro	79
Figura 48 -	MEV de amostras de filtro após adsorção	83
Figura 49 -	MEV de amostras de PEAD/borra rotomoldada	90
Figura 50 -	MEV de amostras de borra de açaí	88
Figura 51 -	MEV de amostras de borra lavada	89

## LISTA DE TABELAS

Tabela	1	Estatística mássica de filtros cilíndricos	31
Tabela	2	Estatística mássica de filtros circulares	35
Tabela	3	Resumo de resultados de amostra de filtro	38
Tabela	4	Resumo de resultados de amostra de filtro	39
Tabela	5	Resumo de resultados de amostra de filtro	40
Tabela	6	Resumo de resultados de amostra de filtro	41
Tabela	7	Resumo de resultados de amostra de filtro	42
Tabela	8	Resumo de resultados de amostra de filtro	43
Tabela	9	Resumo de resultados de amostra de filtro	44
Tabela	10	Resumo de resultados de amostra de filtro	45
Tabela	11	Resumo de resultados de amostra de filtro	46
Tabela	12	Resumo de resultados de amostra de filtro	47
Tabela	13	Resumo de resultados de amostra de filtro	49
Tabela	14	Resumo de resultados de amostra de filtro	50
Tabela	15	Resumo de resultados de amostra de filtro	51
Tabela	16	Resumo de resultados de amostra de filtro	52
Tabela	17	Resumo de resultados de amostra de filtro	53
Tabela	18	Resumo de resultados de amostra de filtro	54
Tabela	19	Resumo de resultados de amostra de filtro	55
Tabela	20	Resumo de resultados de amostra de filtro	56
Tabela	21	Resumo de resultados de amostra de filtro	57
Tabela	22	Resumo de resultados de amostra de filtro	58
Tabela	23	Resumo de resultados de amostra de filtro	59
Tabela	24	Resumo de resultados de amostra de filtro	60
Tabela	25	Resumo de resultados de amostra de filtro	61
Tabela	26	Resumo de resultados de amostra de filtro	62
Tabela	27	Resumo de resultados de amostra de filtro	63
Tabela	28	Resumo de resultados de amostra de filtro	64
Tabela	29	Resumo de resultados de amostra de filtro	65
Tabela	30	Resumo de resultados de amostra de filtro	66
Tabela	31	Resumo de resultados de amostra de filtro	67

# LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico1 –	Análise de adsorção de ensaios realizados em 5 minutos de arraste em escala piloto	32
Gráfico 2 –	Análise de adsorção de ensaios realizados em 5 minutos de arraste em barreira de contenção	36
Gráfico 3 –	Comparação entre os elementos presentes na borra <i>in natura</i> e após adsorção	66
Gráfico 4 –	A) DRX de filtro PEAD/PAM; B) DRX de filtro após adsorção	87

# SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	15
2.1	Objetivo geral	15
2.2	Objetivos específicos	15
3	REVISÃO DE LITERATURA	16
<b>3.1</b> 3.1.1 3.1.2	Navio-tanque Resíduos oleosos Barreira de contenção	<b>16</b> 17 18
3.2	Processo de rotomoldagem	19
3.3	Adsorção de resíduos oleosos	20
<b>3.4</b> 3.4.1 3.4.2	<b>Açaí</b> Celulose Sílica	<b>21</b> 23 24
4	MATERIAIS E MÉTODOS	25
4.1	Materiais	25
<b>4.2</b> 4.2.1 4.2.2 4.2.3 4.2.4	Métodos Confecção de filtros Ensaios de adsorção Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) Microscopia óptica	<b>25</b> 26 27 27
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	28
5.1	Confecção dos filtros	28
5.2	Microscopia eletrônica de varredura / espectroscopia de energia dispersiva (MEV/EDS) da borra de açaí e do meio filtrante	29
<b>5.3</b> 5.3.1 5.3.2	Ensaios de adsorção Ensaios de adsorção em escala piloto Ensaio de adsorção no interior de barreiras de contenção de um navio- tanque	<b>30</b> 30 32
5.4	Microscopia eletrônica de varredura / Espectroscopia de energia dispersiva (MEV/EDS) de borra de açaí e de filtros	36
6	CONCLUSÃO REFERÊNCIAS APÊNDICES ANEXOS	69 70 75 85

#### 1 INTRODUÇÃO

A dificuldade de limpeza de resíduo oleoso no interior da barreira de contenção em navios-tanques sempre trouxe dificuldades operacionais e financeiras para os comandantes de navios e operadores locais nos terminais que eles operam. Evitar 33 seria o grande passo, mas este navio, diferente dos demais está sujeito a ocorrência de pequenos resíduos oleosos sobre seu convés principal, em torno de seu casco e ao longo de seu costado, por mais cuidados que existam com colocação de bandejas de contenção, sob as principais juntas operativas no convés, pequenos bujões que tampam as saídas d'água, sejam de pequenos serviços do convés e águas pluviais; por onde chegam os mangotes e os braços de abastecimento ou Exercícios desabastecimento. de treinamento para а tripulação com transbordamento de tanques é efetuado. Nos recebimentos ou transferências de óleo são efetuados procedimentos padronizados. As bombas do navio só operam rigorosamente com cargas ou lastros, de forma independente. Tanto na praça de máquinas, como no convés, os esgotamentos dos porões com resíduos oleosos são enviados para um tanque específico chamado tanque de resíduo para reaproveitamento. No meio marítimo também existe o "International Safety Management Code" - ISM, que é um código internacional para gerenciamento da operação segura de navios e para prevenção da poluição.

Segundo Onwuegbuchunam *et al.* [1], a estrutura para controle da poluição em ambientes portuários é fraca, especialmente em instalações de recepção de resíduos controlados por terceiros, eles propõem o uso de um modelo integrativo de legislação e análise científica contínua controlando os contratantes, seguindo o exemplo do governo nigeriano que avalia a eficácia de medidas antipoluição no setor portuário.

No Brasil, o rigor do controle proibitivo para evitar resíduo oleoso se faz no uso do monitor de lastro que só libera a água para o exterior do casco, se estiver nos padrões internacionais e as tripulações certificadas de acordo com o tipo de navio, porte e natureza de operação, garantindo cada vez mais profissionais direcionados e especializados. A taxa de descarga de resíduo oleoso de um navio tanque não pode ser maior que 30 litros/milha náutica ou estar a 50 milhas náuticas de terra. Esse controle é no padrão "*Marine Pollution*" – MARPOL, criada em 1973 e que recebeu uma Ementa em 1978 (MARPOL 73/78) para responder a vários acidentes com petroleiro e outros assuntos relacionados com o meio marinho entrando em vigor em 1983.

Green *et al.* [2] mencionaram o estudo efetuado nas bolas de alcatrão recolhidas do fundo do mar no Atlântico Norte e no Mar das Caraíbas de 1988 até 2016, destas 28% eram de origem antropogênica e das remanescentes não se pode afirmar que são totalmente naturais.

Investigações sistemáticas são realizadas sobre o uso de diferentes tipos de barreiras de contenção, Lu *et al.* [3] avaliaram a confiabilidade de barreira de ar na contenção de óleo por investigações numérica e experimental em escala laboratorial. O estudo foi realizado em tubo submerso com abertura instalado perto do fundo de um tanque de geração das bolhas de ar, formando a cortina de ar de prevenção do espalhamento de óleo, sendo consideradas diferentes descargas de ar e velocidade da água corrente e os resultados corroboraram com os precedentes da literatura.

De acordo com Songsaeng *et al.* [4] a performance para adsorção de derivado de petróleo depende da morfologia do adsorvente, do tipo e das propriedades do óleo. A porosidade vai influenciar na capacidade de adsorção, como também o tipo de viscosidade do derivado do petróleo na difusão.

Neste trabalho foram confeccionados filtros para adsorção de óleo diesel em escala de laboratório e de resíduo oleoso no interior de barreira de contenção de um navio-tanque. Para estruturação de filtros foram usados flocos reciclados de polietileno de alta densidade (PEADr) moldados de forma porosa com incrustação de borra de açaí como adsorvente, segundo metodologia desenvolvida por Pereira (2019) [5], conforme o Anexo A.

## **2 OBJETIVOS**

## 2.1 Objetivo geral

Adsorção de resíduos oleosos por filtros de PEADr/borra de açaí em barreira de contenção de um navio-tanque.

## 2.2 Objetivos específicos

- Confecção de filtros por processo de rotomoldagem;
- Ensaios de adsorção;
- Caracterização por Microscopia Óptica (MO), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV); Espectroscopia Energia Dispersiva (EDS).

#### **3 REVISÃO DE LITERATURA**

#### 3.1 Navio-tanque

Navio-tanque, popularmente conhecido como petroleiro é um tipo de embarcação de grande porte usado para transporte de hidrocarbonetos, petróleo bruto ou derivados. Há os que possuem casco único ou casco duplo para prevenção de acidentes. A duplicidade do casco depende das características da carga. Por serem os maiores navios existentes utilizam terminais específicos para operações, em vez de portos convencionais.

As normas de tráfego, de segurança, de meio ambiente, de operação e de certificações de tripulações são estabelecidas em Convenções Internacionais, das quais se destacam a "Safety Organization Life at Sea" - SOLAS, que trata da segurança da vida humana no mar; "Standard Training, Certification and Watchkeeping for Seafarers"- STCW, que trata das certificações das tripulações e MARPOL, da situação do trato com o meio ambiente. Todas as decisões tomadas nessas convenções são através de representantes dos países signatários, do qual o Brasil faz parte. Após as decisões são dados prazos para cumprimentos e então os países fazem as ratificações. O órgão internacional que trata desses assuntos é o "International Maritime Organization" – IMO, que faz parte da Organização das Nações Unidas - ONU.

A regulamentação exige o uso de barreira de contenção em volta da embarcação petroleira em operação de carregamento ou descarregamento com o objetivo de reter resíduo oleoso, sendo este retirado antes da próxima embarcação atracar.

Zakaria e colaboradores [6] usaram um software para avaliar o impacto de poluição de navios e concluíram que os navios-tanque são mais poluentes quando comparados aos navios de carga de passageiros e de transportadores de areia operando em Bangladesh por onze meses.

Bašić, Degiuli e Dejhalla [7] mostram que os navios tanques são embarcações seguras quando bem conservadas e operadas, cumprindo procedimentos corretos de construção, navegação, manobra e operação. A segurança irá aumentar, pois diante da considerável exposição a que está sujeito requer normalmente ou rotineiramente mais cuidados dos que os outros tipos de navios e mesmo com casco duplo, se mal concebidos, construídos, mantidos e operados de forma deficiente tem potencial de catástrofe semelhante ao dos seus antecessores de casco único e que os acidentes de colisão e aterramento sempre estarão acontecendo.

Aterramento horizontal é um risco de poluição, Musa e El Damatty [8] estudaram o efeito dos tanques cônicos de aço sob a rotação da base da embarcação diante de uma situação comum de aterramento horizontal, levando em consideração que a rotação base afeta o comportamento sísmico do tanque cônico agindo na pressão hidrodinâmica com interação fluido-estrutura.

#### 3.1.1 Resíduos oleosos

O navio tanque ou petroleiro é um tipo de navio que devido sua natureza de operação e carga está mais exposto a ocorrências de resíduos oleosos que venham contaminar as adjacências do local. Ele opera em terminais específicos e não em portos convencionais.

Svanberg *et al.* [9] citam um estudo que visa reduzir o impacto no meio ambiente desse resíduo oleoso através da utilização de biomassa para produzir metanol renovável usado na indústria naval, demonstrando ser uma opção tecnicamente viável para amenizar os impactos ambientais do transporte marítimo.

O grande desafio técnico foi observado na produção, distribuição ou uso em navios, dentro do potencial de cadeias de suprimentos e mesmo com a atual barreira econômica, não parece ser algo intransponível. A transição do combustível fóssil para o metanol renovável pode ser facilitado pelo uso de metanol de matéria prima fóssil como complemento e diante da infra-estrutura como transporte, armazenamento, já há algo que pode ser adaptado facilmente do existente.

A IMO que regulariza o transporte marítimo mundial, atenta à situação como citam Green *et al.* [2] e através de uma Convenção cria importante providência que é a MARPOL 73/78 e Ementa em 1978 para responder a vários acidentes com petroleiros e outros itens relacionados com a poluição do petróleo. Esta legislação entrou em vigor em 1983 com o Anexo I, especificando quando e onde os navios podem descarregar óleo no mar. Por exemplo, um navio não pode ter uma taxa de descarga maior que 30 litros por milha náutica (equivale a 1852 metros) ou estar a 50 milhas náuticas de terra quando descarregar óleo. Os ambientes marinhos escolhidos como de alto risco para a poluição por óleo são regidos com diretrizes

ainda mais rígidas e proíbe que navios com mais de 400 toneladas descarreguem misturas oleosas com concentrações maiores que 15 partes por milhão (ppm).

Bender *et al.* [10] fornecem evidentes respostas para auxiliar na decisão de derramamento de óleo, "*Oil Spill Response*" - OSR, devido o crescimento de atividades antropogênicas no Ártico e o risco de exposição dos bacalhaus polares à petróleo, produzindo subsídios para que através das análises os "*Net Environmental Benefit Analysis*" - NEBA forneçam dados necessários à decisão. No entanto, referente ao crescimento e sobrevivência da espécie de forma globalizada em longo prazo foi observada como limitada em condições de exposição dinâmica aguda. Diretamente e referente aos resíduos de óleo queimado, "Burned Oil Residues" - BOR, óleo disperso mecanicamente, "Mechanically Dispersed Oil"- MDO, ou óleo disperso quimicamente *"Chemically Dispersed Oil"* - CDO e também é uma robustez na vida adulta do bacalhau polar graças às respostas e variedades de ações OSR.

#### 3.1.2 Barreira de contenção

São bóias colocadas em volta dos navios-tanques ou petroleiros, atracados nos terminais em operação de carga, descarga ou lastreando. Esta barreira não só retém o resíduo oleoso possibilitando tempo e meios para sua retirada como também auxilia na identificação do navio que agiu com imprudência; e seu uso está estabelecido pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA [11] através de sua Resolução nº 398/2008

Lanzillota [12] em sua dissertação explica importantes detalhes do uso racional da barreira de contenção no trato com resíduo oleoso e combate à poluição. Ele relata como elas acumulam o óleo ou resíduo oleoso, impedindo seu espalhamento até sua retirada para o eficaz desempenho da operação. Esclareceu como é importante a instalação e a manutenção das barreiras com equipes treinadas e especializadas. São versáteis quanto ao formato, tamanhos e tipos de materiais, conforme a necessidade. No tocante as pessoas que fazem uso delas devem entender bem suas funções, conhecendo os diversos tipos de barreira e onde mais se aplicam o controle do tempo, durabilidade e as condições do mar, as várias situações de armazenamento, transporte e a capacidade de contenção. Não esquecendo também que o manejo com barreiras exige práticas marinheiras, como confecção de nós, manuseio de âncoras e bóias de arinque.

Lu *et al.* [3] apresentam estudos numéricos e experimentais sobre a eficácia de barreira aérea na contenção de óleo em água corrente. O tamanho da abertura, intervalo de separação, profundidade submersa do tubo de ar, número de tubos de ar, descargas de ar e fluxo superficial da superfície demonstraram um bom desempenho das barreiras aéreas.

García-Olivares *et al.* [13] mostraram uma barreira física que pode ser criada com material sedimentar para enterrar destroços oleosos de navios naufragados como uma espécie de isolamento ou confinamento para petroleiros afundados e outros naufrágios que contenham combustíveis e outros materiais perigosos.

#### 3.2 Processo de rotomoldagem

Rotomoldagem é um processo relativamente simples de transformação de materiais plásticos que utiliza calor, baixas pressões e rotação biaxial para dar forma a peças ocas. As peças produzidas são livres de tensões residuais sem linhas de solda e com custo de molde e equipamento relativamente mais baixos quando comparados a outras técnicas de processamento usuais [14-15].

O processo consiste no preenchimento do molde do material na forma de pó ou líquido e sob rotação biaxial é aquecido até a temperatura de fusão do polímero. Durante o resfriamento, apenas a rotação é mantida e então a peça é desmoldada.

Os ciclos de aquecimento e resfriamento prolongados provocam a degradação de polímeros ou alto grau de cristalinidade durante o resfriamento afetando drasticamente a resistência mecânica do produto final [16-19].

Um dos polímeros que mais se adapta a este tipo de processamento é o polietileno representa quase 90% da matéria prima utilizada no processo de rotomoldagem [20-22]. Outros materiais poliméricos também são usados no processo de rotomoldagem com destaque para o policloreto de vinila (PVC), polipropileno (PP), poliamidas, policarbonato [23-26].

Neste trabalho foi usado o processo de rotomoldagem para confecção de filtros porosos, tecnologia desenvolvida no laboratório de Eco-compósitos na dissertação de Pereira [5].

#### 3.3 Adsorção de resíduos oleosos

Adsorção é a fixação de moléculas de uma substância na superfície de outra substância. Absorção é a incorporação ao volume da outra. Na absorção, os poros do agente absorvente é que se encarregam de reter o agente oleoso. Desta forma quanto mais for hidrofóbico o material, melhor vai ser a adsorção ou absorção de óleo. Tal procedimento cria uma película de adsorção na superfície adsorvente.

Souza e seus colaboradores [27] simularam corpos aquáticos contaminados utilizando um sistema de adsorção em leito diferencial óleo diesel/água. O adsorvente usado no estudo foi bagaço de cana-de-açúcar na forma de pó com grandes concentrações de adsorção de óleo diesel, sem diminuir sua propriedade adsortiva.

O processo de adsorção pode ser feito por materiais naturais e é amplamente utilizado em aplicações industriais, bem como para procedimento de limpeza de rios ou mares que retiram os resíduos de alta combustão, quanto óleo de indústria petrolífera, resíduo de óleo ou por meio de procedimento de reabastecimento dos navios.

Lee *et al.* [28] desenvolveram fibras super – hidrofóbicas de algodão e sumaúma através de um método simples de revestimento por imersão usando nanopartículas de P-SiO<sub>2</sub> nas superfícies das fibras possuindo alta capacidade de adsorção de vários óleos e baixo teor de água.

De Tuesta *et al.* [29] usaram carvões ativados modificados quimicamente e termicamente para adsorção de um composto lipofílico poluente contido em uma mistura bifásica óleo-água que imita os efluentes da refinaria de petróleo. O uso de adsorventes com partículas menores melhora a dispersão entre as fases aumentando significativamente a adsorção desse composto.

Souza *et al* [30] avaliaram a adsorção de corante azul básico originário de conchas, usando carvões preparados a partir de caroço de açaí e cascas de castanhas do Brasil, ativados por ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>). A ativação foi capaz de gerar materiais com características adequadas para o propósito de adsorção, eficazes para remoção de soluções aquosas.

Os procedimentos da confecção de filtro de adsorção para limpeza de rios e mares, e particularmente, para retenção de resíduos oleosos no interior de barreira de contenção onde opera um navio tanque são importantes e significativos para conservação dos recursos hídricos. Atualmente, pesquisadores têm voltado seus estudos para utilização de fibras, derivadas da natureza, como matéria prima para amenizar impactos no meio ambiente a partir do descarte de resíduo oleoso.

### 3.4 Açaí

O açaizeiro (*Euterpe oleracea* Mart.) é uma espécie vegetal que pertence à ordem dos Arecales, da família Arecaceae e do gênero Euterpe. O açaí exerce importante papel sócioeconômico-ambiental às regiões produtoras. O extrativismo oriundo de produção florestal não madeireira (fig. 1) representa aproximadamente 70% das palmeiras, enquanto 30% decorrem de açaizais manejados e cultivados. Sendo, o Estado do Pará o maior produtor de açaí do Brasil.





Fonte: Acervo do autor do trabalho.

No fruto de açaizeiro (fig. 2) encontra-se a polpa de açaí da qual é extraído o vinho, polpa ou suco de açaí, como é conhecido na região amazônica. O suco de açaí é habitualmente o alimento básico para as populações de origem

ribeirinha da região amazônica. A partir do suco de açaí são produzidos sorvetes, licores, doces, néctares e geleias, sendo mais consumido desta forma pelo restante do mundo [31].





Fonte: Acervo do autor do trabalho.

É possível reutilizar resíduos agroindustriais, como a borra de açaí, na elaboração de biscoito para a indústria alimentícia [32]. Assim como nanocelulose pode ser obtida a partir do tegumento do açaí para biomimetização e crescimento de um nanocompósito de cerâmica bifásica para aplicação como biomaterial [33]. Enquanto a polpa contém 32 por cento de carboidratos [34], a biomassa residual do despolpamento do açaí contém 70% de carboidratos e pode ser usada para produção de biometano por digestão anaeróbica [35] E da biomassa obtém-se catalisadores para produção de combustível [36]

Mesquita [37] avaliou os resultados físicos-mecânicos de ecopainéis de fibras de açaí tratadas com potencialidade para produção de particulados de média densidade e, consequente uso comercial na indústria da construção civil, moveleira e uso alternativo de seu resíduo em desenvolvimento de produtos no país. O desenvolvimento de eco aglomerados é uma alternativa de uso das fibras de açaí em escala industrial para o desenvolvimento de produtos sustentáveis e economicamente viáveis [38].

Na pesquisa de Silva, Silva e Castro [39] obtiveram por meio dos testes de resistência à tração e módulo de resiliência um resultado satisfatório com relação ao comportamento físico-químico e mecânico da adição das fibras do mesocarpo de açaí em misturas asfálticas.

De acordo com Oliveira [40] o caroço de açaí *"in natura"* tem valores de carboidratos superiores a 60%, o que justificaria a sua utilização para produção de etanol. Segundo Moraes [41] a partir de 817 246 toneladas de biomassa de caroço de açaí poderia ser um total de 488 MW de energia gerada.

A borra do açaí (particulado do mesocarpo) é uma fração rica em ácidos graxos, antocianinas e corpos silicosos [42]. Uma aplicação descrita na literatura é no setor agrícola como fertilizante de solos, influenciando positivamente o desenvolvimento da planta [43].

### 3.4.1 Celulose

A celulose constitui uma das principais massas celular estrutural das plantas e é uma importante matéria prima para as indústrias.

Yu *et al.* [44] em seus estudos trabalharam as membranas *de* acetato de celulose modificada e quitosana modificada com TiO<sub>2</sub> são favoráveis ao meio ambiente e biodegradável, com eficiência de separação água – óleo, atingindo 99%, sendo potencialmente aplicável a limpeza de derramamento de óleo e base de água residuais, com fácil montagem e excelentes propriedades, podendo ser considerada amiga do meio ambiente.

Wycoff *et al.* [45] trabalharam na análise química e nutricional do açaí roxo e branco, mostrando que eles contêm principalmente carbonos glicosídicos devido sua celulose e também gorduras saturadas e insaturadas, como 3,38 % - 4,70% de extratos metanólicos, sem cianidina, diferenciando mais a polpa da semente do fruto.

Kotelev *et al.* [46] no seu estudo de investigação da influência das condições de precipitação de celulose em suas propriedades de adsorção, observaram uma ligeira influência da temperatura, da área superficial específica da celulose, a partir do coeficiente da equação de regressão. Havendo mais influência da área da superfície no tempo de precipitação, do que a temperatura, obtendo-se uma temperatura de 25°C e um tempo de 15 minutos como ótimas condições de

precipitação da celulose para ganhar um material com cristalinidade reduzida e área específica máxima.

#### 3.4.2 Sílica

A sílica é um silicato que se caracteriza por se um tetraedro, onde um átomo de silício é cercado por dois átomos de oxigênio. A sílica pode ser aplicada como nanopartículas incorporadas parcialmente a polímero de PU durante processo de modelagem e prensagem contribuindo para adesão e durabilidade de camada altamente hidrofóbica com o ângulo de contato de 152 ± 2 [47], e também como copolímeros onde a copolimerização pode ser confirmada através de análises de FTIR e MEV [48]. Materiais híbridos de sílica-polímero podem ser potenciais candidatos para a remoção de corantes de água poluída atuando como adsorventes [49].

A sílica possui alta capacidade de adsorção [50] possibilitando suas aplicações em matrizes cromatográficas [51-52]. Nanopartículas de sílica mesoporosas, funcionalizadas com amino, possuem características de adsorvente para moléculas hidrofílicas e hidrofóbicas presentes no óleo de palma, podendo ser aplicadas para o tratamento de água [53].

Partículas de sílica são eficientes para a remoção de resíduo oleoso, como demonstrado por Parmar e seus colaboradores [54], que desenvolveram um aerogel reciclável de nanotubos de carbono, como agente de reforço, em matriz de carboximetil celulose e sílica, para a remediação ambiental por adsorção de óleos. A incorporação de nanopartículas de sílica hidrofóbicas em membranas inorgânicas aumenta o potencial para a separação de emulsões de óleo-água [55].

Saeong *et al.* [56] demonstraram uma resposta positiva para remoção de glicosídeos esterilizados no biodiesel, através do uso de sílica como adsorvente para a otimização da superfície.

Sun e colaboradores [57].avaliaram por modelagem computacional a o mecanismo de migração do óleo em uma nanoporo de sílica, usando simulações para avaliar o caminho do óleo no interior dos poros que é adsorvido no interior da sílica devido a interação, migrando sob força externa.

### **4 MATERIAIS E MÉTODOS**

#### 4.1 Materiais

Para estruturação de filtros foram usados flocos de polietileno de alta densidade com 1 mm de espessura e diâmetro médio de 5 mm obtido por cominuição em moinhos de facas após coleta seletiva de embalagens doadas ao laboratório de Ecocompósitos da Universidade Federal do Pará. A identificação do PEAD foi feita observando-se a numeração presente em embalagens pós-consumo com a indicação do número 2 pré-estabelecida pela norma ABNT/NBR 13230.

Os moldes utilizados para confecção dos meios filtrantes foram latas de alumínio pós-consumo de forma cilíndrica e de formato circular. Os recipientes cilíndricos possuíam 234,7 cm<sup>2</sup> de área superficial interna e os recipientes circulares possuíam 673,1 cm<sup>2</sup> de área superficial interna.

#### 4.2 Métodos

#### 4.2.1 Confecção de filtros

Para confecção de filtros foram coletados excedentes da extração de polpa de frutos de açaí (fig. 3) em estabelecimentos comerciais situados na região metropolitana de Belém-PA. Seguindo para equipamento que seca e separa partículas insolúveis do mesocarpo (borra) de monostelos (fibras) e de endocarpos (caroços desprovidos de fibras). Foi usada peneira de malha de 35 mesh.

Os filtros foram confeccionados através do processo de rotomoldagem utilizando moldes cilíndricos e circulares de alumínio. Os cilíndricos foram alimentados com 70% em massa de PEADr e 30% em massa de borra, colocados em camadas intercaladas de PEADr por camada intermediária de borra, em cada recipiente. Os moldes circulares também foram alimentados sequencialmente co 85% em massa de PEADr e 15% em massa de borra de açaí. Após alimentação os moldes foram vedados e fixados à máquina de rotomoldagem.

Nos ciclos de aquecimento, os parâmetros utilizados no processo de rotomoldagem foram: temperatura de 130°C; velocidade de rotação de19rpm e translação de 9 rpm, tempo de 30 min. As peças moldadas permaneceram no forno em rotação durante 40 minutos para resfriamento ao ar livre



Figura 3 - Excedentes da extração de polpa de frutos de açaí composto de borra, fibra e caroço

Fonte: Acervo do autor do trabalho.

#### 4.2.2 Ensaios de adsorção

Para os ensaios de adsorção foi adotada a norma ASTM F 726-17 [58]. O ensaio de adsorção foi realizado em escala laboratorial usando-se como recipiente um bote inflável com dimensões aproximadas de um metro de comprimento por 0,5 metros de largura e 0,20 metros de altura. Neste recipiente foi adicionada água e 10 ml de óleo diesel, com auxílio de proveta graduada.

O teste de arraste do conjunto de filtros sobre o óleo diesel na superfície da água foi realizado por cerca de 5 minutos. Após esse tempo os meios filtrantes foram deixados em repouso por aproximadamente 48 horas para retirada de umidade. Os filtros foram pesados individualmente antes e após o teste de adsorção do óleo diesel.

Os ensaios *in loco* foram realizados com filtros circulares no interior de uma barreira de contenção no Terminal de navios petroleiros do Porto da Vila do Conde, na Cidade de Barcarena, Estado do Pará, contendo um navio petroleiro em operação. Os filtros foram colocados em pontos diferentes, distando aproximadamente 15 metros um do outro durante cerca de 5 minutos com movimento de arrasto para adsorção de resíduo oleoso. Após o ensaio os filtros ficaram em repouso por 72 horas para retirada da umidade.

4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Análise microestrutural, características topográficas e fractográficas de filtros; e caracterizações morfológicas superficiais e elementares pontuais do adsorvente foram realizadas utilizando Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) de bancada Hitachi TM 3000 acoplado swift do Laboratório de Engenharia Química da Universidade Federal do Pará.

As caracterizações morfológicas superficiais e elementares pontuais foram realizadas utilizando Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) de bancada Hitachi TM 3000 acoplado swift do Laboratório de Engenharia Química da Universidade Federal do Pará. As amostras não foram cobertas com uma película de ouro para aumentar a resolução das microfotografias.

As configurações de quantificação foram para todos os elementos normalizados e não foi adotado material para revestimento. Estatística massa seca x massa bruta dos filtros circulares

#### 4.2.4 Microscopia óptica

Esta técnica foi utilizada para visualizar partículas coalescidas de PEADr e medir abertura de poros e superfície de adsorvente "borra" incrustada no material rotomoldado. O Microscópio Óptico empregado na análise foi o Binocular – ECLIPSE E 200, com lente de aumento 4x mais.

## **5 RESULTADOS E DISCUSSÕES**

### 5.1 Confecção de filtros

Após passar pelo equipamento secador/separador foram obtidos 13,5% de borra com granulometria variadas (fig. 4a). Destes apenas 33,33% foram passantes na peneira de 35 mesh e com o PEADr (fig. 4b) seguiram para o processo de rotomoldagem (apêndice A). Os outros excedentes que correspondem a 86,5% foram encaminhados para elaboração de outros trabalhos no Laboratório de Ecocompósitos.

A borra apresentou diâmetro médio de 200μm, parte insolúvel do mesocarpo constituída principalmente de celulose (fig. 4a), com quatro por cento de corpos silicosos com diâmetro médio de 2μm medidos por Pereira [5].



Figura 4 – a) Borra de açaí; b) PEADr

Fonte: Acervo do autor do trabalho.

Os filtros obtidos por processo de rotomoldagem (fig. 5a) apresentaram as seguintes dimensões: cilíndricos (fig. 5b) com 234,7 cm<sup>2</sup> e circulares (fig. 5c) com  $673,1 \text{ cm}^2$  de áreas superficiais de contato.

Figura 5 – a) Máquina de rotomoldagem; b) Filtros cilíndricos e c) Filtros circulares



Fonte: Acervo do autor do trabalho.

O processo de rotomoldagem foi viável para obtenção de materiais porosos a partir de embalagens recicláveis de PEADr e borra de açaí. Diversos testes foram realizados para ajustar percentual dos constituintes em função da geometria do molde (insucessos de rotomoldagem podem ser vistos no apêndice B). Estudos de avaliação de propriedades reológicas e de PEAD virgem e PEAD reciclado atribuem ao PEADr fluidez compatível ao do PEAD virgem, que apresentam elevada massa molar, distribuição de tamanho das macromoléculas, grande número de conformações estruturais, bem como a possibilidade de emaranhamentos temporários das cadeias poliméricas refletindo diretamente no seu reprocessamento [59]. O tamanho e o formato da partícula influenciam na peça final obtida por processo de rotomoldagem, pois partículas muito pequenas com outras relativamente grandes traz como consequência a absorção de calor não homogênea podendo ocasionar um recobrimento desigual das paredes do molde e o formato da partícula afeta diretamente a sua fluidez e densidade aparente [60]

#### 5.2 Microscopia óptica: análise superficial da borra de açaí e do filtro

O filtro foi estudado por Microscopia Óptica (fig. 6) tendo um aumento da objetiva acromática infinita de 10x, apresentando superfície porosa com poros de 0,1mm com coalescência parcial das partículas do PEADr, estas exibindo uma superfície de aproximadamente 0,218mm. A borra impediu o fechamento total da superfície do polímero, ficando incrustada e exposta tanto na parte interna quanto na parte externa.



Figura 6- Microscopia Óptica do filtro com ampliação original de 10X

Fonte: PEREIRA (2019) [5].

### 5.3 Ensaios de adsorção

Foram utilizados filtros cilíndricos e circulares para os ensaios de adsorção de resíduos oleosos conduzidos em escala piloto no Laboratório de Ecocompósitos e *in loco* no Porto de Vila de Conde no terminal de inflamáveis.

### 5.3.1 Ensaios de adsorção em escala piloto

Os filtros foram amarrados com fios de náilon e intercalados por flutuadores de isopor formando uma geometria hexagonal (fig. 7a), com posterior retirada para quantificação de óleo adsorvido (fig. 7b).

Figura 7 – a) Ensaio de adsorção em escala piloto; b) Quantificação de óleo adsorvido



Fonte: Acervo do autor do trabalho.

Os cálculos de adsorção de óleo como uma proporção de óleo adsorvido pelo peso do adsorvente seco foram realizados em conformidade com a Norma ASTM F726-17 [58] a partir da equação 1:

adsorção de óleo<sub>m</sub>= 
$$S_s / S_o$$
 (1)

Onde:  $S_o$ = peso inicial do adsorvente seco  $S_{st}$ = peso final das amostras de adsorvente nos testes de óleo  $S_s$ = ( $S_{st}$  -  $S_o$ ) óleo líquido adsorvido

Assim como os cálculos de adsorção do óleo como uma razão volumétrica do óleo adsorvido pelo volume de adsorvente seco pela equação 2 [58]:

adsorção de óleo<sub>v</sub>= 
$$S_{sv} / S_{ov}$$
 (2)

Onde: S<sub>sv</sub>= óleo líquido adsorvido (S<sub>s</sub>) / densidade do óleo  $S_{ov}$ = peso inicial do adsorvente seco ( $S_o$ ) / densidade do adsorvente

Sabendo-se que a densidade do óleo é 0,87g/cm3 e a densidade do filtro de 0,97g/cm3, foram calculados os dados da tabela 1.

Filtros	Filtro (g)	Adsorvente (g)	Filtro após adsorção (g)	Adsorção de óleo (g/g)	Adsorção de óleo (cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> )
1	100,34	30,102	100,49	0,004	0,0055
2	99,70	29,91	100,28	0,019	0,0216
3	96,15	28,845	97,67	0,052	0,0587
4	100,62	30,186	102,08	0,048	0,0539
5	96,02	28,806	97,39	0,047	0,0530
6	97,39	29,217	97,60	0,007	0,0080

Fonte: Elaborada pelo autor do trabalho.

Segundo a ASTM F726-17 [58] para realização dos cálculos de adsorção de óleo os filtros apresentaram boa performance quanto ao processo de adsorção. O filtro 3 foi o que apresentou o maior valor de adsorção mássica foi de 5,2x10<sup>-2</sup> e de adsorção volumétrica de 5,87x10<sup>-2</sup>, confirmando a eficiência do particulado da borra de açaí como meio adsorvente, devido a presença de grupos Si-OH com grupos Si-CH<sub>3</sub> aumentando sua hidroficidade, capacidade adsortiva e seletiva do óleo a partir da água, sendo confirmado no gráfico 1 e estando de acordo com Zhang et al. [61] que trabalharam com aerogéis de Me-SiO<sub>2</sub> e Gao *et al.* [62] com adsorção de óleo em mantas de fibras com núcleos de -Si-O-Si-.



Gráfico 1 – Análise de adsorção de ensaios realizados em 5 minutos de arraste em escala piloto



5.3.2 Ensaio de adsorção no interior de barreiras de contenção de um navio-tanqueO ensaio de adsorção de óleo residual foi realizado no interior de barreirade contenção de um navio-tanque no terminal de inflamáveis (fig. 8).

Figura 8 – Navio-tanque no terminal de inflamáveis

Fonte: Acervo do autor do trabalho.

O navio-tanque na operação de carga ou descarga ao chegar ao terminal de inflamáveis de um porto, após sua atracação deverá imediatamente colocar a barreira de contenção (fig. 9) para prevenir possíveis resíduos oleosos provenientes da carga, descarga, dos motores, lastro.





Fonte: Acervo do autor do trabalho.

Esta barreira (fig. 10) não só retém o resíduo oleoso possibilitando tempo e meios para sua retirada como também auxilia na identificação do navio que agiu com imprudência e seu uso está estabelecido pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA [11], através da Resolução nº 398/2008.

Figura 10 – Barreira de contenção



Fonte: Acervo do autor do trabalho.

Os ensaios foram realizados dentro da barreira de contenção (figuras 11 e 12) em três pontos de análise com duração aproximada de 5 minutos de arraste, sendo utilizado 3 corpos de prova.



Figura 11 – a) Terminal de inflamáveis em Vila do Conde; b) Barreira de contenção

Fonte: Acervo do autor do trabalho.



Figura 12 – Ensaios de adsorção *in loco*.

Fonte: Acervo do autor do trabalho.

Após os ensaios os filtros ficaram 72 horas em suspensão (fig.13) para retirada de umidade, obtendo-se os dados mostrados na tabela 2 e no gráfico 2.



Figura 13 – Filtros em suspensão após adsorção

Fonte: Acervo do autor do trabalho.

Filtros	Filtro (g)	Adsorvente (g)	Filtro após adsorção (g)	Adsorção de óleo (g/g)	Adsorção de óleo (cm³/cm³)	
1	165,49	24,8235	166,78	0,051	0,0579	
2	163,76	24,564	164,21	0,018	0,0204	
3	162,75	24,4125	163,22	0,019	0,0214	

Tabela 2 – Estatística mássica de filtros circulares

Fonte: Elaborada pelo autor do trabalho.

Os dados mostram que a borra de açaí pode ser usada como material para a contenção de derrames aquáticos, pois apresenta estruturas hidrofóbicas, onde o óleo livre ou emulsificado em água é prontamente absorvido, devido principalmente a dois mecanismos: primeiro, a adsorção do material oleoso na superfície do material, graças às interações intermoleculares entre as cadeias do óleo diesel e a celulose e lignina, além da ação capilar que ocorre devido à difusão do óleo, fenômeno este devido ao caráter lipofílico da borra de açaí, ou seja, decorrente da alta porosidade associada ao elevado grau de hidrofobicidade do
material de acordo com Abdullah, Rahmah e Man [63] que caracterizaram físicoquimicamente sorção de óleos.



Gráfico 2 – Análise de adsorção de ensaios realizados em 5 minutos de arraste em barreira de contenção

## 5.4 Microscopia eletrônica de varredura / Espectroscopia de energia dispersiva (MEV/EDS) de borra de açaí e de filtros.

Na figura 14 foram observadas partículas com tamanhos variados (a), além de uma superfície rugosa (b) com corpos silicosos incrustados sobre a camada lignocelulósica (c).



Figura 14 - MEV de borra de açaí (a, b, c)

Fonte: PEREIRA (2019) [5].

Fonte: Elaborado pelo autor do trabalho.

Na figura 15 podemos observar aglomerados de corpos silicosos (Fitólitos) esféricos na superfície da borra de açaí, com imagem em zoom dessas protuberâncias. Esses tipos de protuberância também foram verificados na superfície de fibras da espécie *Elaeis Guineensis Jacq*. [64] e também vale à pena ressaltar que a forma dos corpos silicosos de uma mesma espécie são diferentes [65]. Estas estruturas silicosas ocorrem em tecidos parenquimáticos, localizados em stegmatas correspondendo a biossíntese e acúmulo deste tipo de incrustação mineral [66]. Os stegmatas presentes na borra de açaí dispõem-se em fileiras longitudinais, adjacentes e paralelas, possuindo forma discoidal com cavidade ou depressão central na qual se situam os corpos de sílica, de aspecto esférico-globoso e superfície espiculada.





Fonte: PEREIRA (2019) [5].

As microscopias eletrônicas de varredura (MEV) de filtros (apêndice C) e de filtros após adsorção (apêndice D), nas condições de ensaio não apresentaram diferenças visíveis, nem morfológicas por difração de raio-X (apêndice E), entretanto, as análises de EDS confirmam características de adsorção.

Nas análises de EDS de filtros, como mostram os espectros a seguir pode-se observar os elementos minerais silício, cálcio e manganês que estão na borra de açaí como macronutrientes. Em vacúolos chamados de stegmatas ocorre uma maior concentração de silício (corpos silicosos), eles são freqüentes em monocotiledôneas e são aleatoriamente distribuídos na superfície da borra.

Não foram observados outros nutrientes na borra, Santos [67] observou muitos outros nutrientes em tegumento de açaí. Sulaiman *et al* [68] e Souza *et al* 

[69], observaram que o elemento mineral Potássio também se apresenta no fruto de bananeira, devido a sua alta mobilidade nas plantas. O íon Potássio está envolvido na ativação enzimática, síntese de proteínas, os morregulação, fotossíntese e expanção celular [70]. No açaí este elemento vai diminuindo à medida que o fruto vai amadurecendo [71].





Notas: Condições de aquisição:

Voltagem de aceleração (kV): 15.0 Tempo de aquisição(s) 100 Tempo de processamento(s) 5

100 µm



Tabela 3 – Resun	no de resultado:	s de amostra de filtro
------------------	------------------	------------------------

Elemento	Massa (%)	Massa (σ%)	Atômica (%)
Carbono	81.508	6.780	85.446
Oxigênio	18.492	6.780	14.554

Fonte: Adaptado pelo autor do trabalho.

Figura 17 – EDS e espectro de amostra de filtro



Voltagem de aceleração (kV): 15.0 Tempo de aquisição(s) 100 Tempo de processamento(s) 5

100 µm



Tabela 4 - Resumo de resultados de amostra de filtro

Elemento	Massa (%)	Massa (σ%)	Atômica (%)
Carbono	86.773	7.203	90.566
Oxigênio	10.469	7.404	8.203
Silício	2.758	0.622	1.231

Fonte: Adaptado pelo autor do trabalho.

Notas: Métodos de quantificação:

Figura 18 – EDS e espectro de amostra de filtro



Notas: Condições de aquisição:

100 µm



Tabela 5 - Resum	o de	resultados	de	amostra	de	filtro
------------------	------	------------	----	---------	----	--------

Elemento	Massa (%)	Massa (σ%)	Atômica %
Carbono	70.762	3.745	77.167
Oxigênio	26.027	3.851	21.308
Alumínio	1.442	0.345	0.700
Silício	1.769	0.386	0.825

Fonte: Adaptado pelo autor do trabalho.





Voltagem de aceleração (kV): 15.0 Tempo de aquisição(s) 100 Tempo de processamento(s) 5

100 µm



Elemento	Massa (%)	Massa (ơ%)	Atômica %
Carbono	78.891	5.216	90.874
Oxigênio	6.217	5.466	5.376
Manganês	14.893	2.736	3.751

Fonte: Adaptado pelo autor do trabalho.

Notas: Métodos de quantificação:

Figura 20 – EDS e espectro de amostra de filtro





100 µm



Tabela 7	- Resumo	de resultados	de amostra	de filtro
----------	----------	---------------	------------	-----------

Elemento	Massa (%)	Massa (σ%)	Atômica %
Carbono	78.891	5.216	90.874
Oxigênio	6.217	5.466	5.376
Manganês	14.893	2.736	3.751

Fonte: Adaptado pelo autor do trabalho.

Figura 21 - EDS e espectro de amostra de filtro



Notas: Condições de aquisição:

100 µm



 Tabela 8 - Resumo de resultados de amostra de filtro

Elemento	Massa (%)	Massa (σ%)	Atômica %
Carbono	61.988	4.582	71.750
Oxigênio	28,186	4.976	24.493
Silício	2.354	0.508	1.165
Cálcio	7.472	1.247	2.592

Fonte: Adaptado pelo autor do trabalho.

Figura 22 - EDS e espectro de amostra de filtro



Voltagem de aceleração (kV): 15.0 Tempo de aquisição(s) 100 Tempo de processamento(s) 5

100 µm



Elemento	Massa (%)	Massa (σ%)	Atômica %
Carbono	91.475	1.744	93.740
Oxigênio	7.625	1.749	5.866
Silício	0.899	0.197	0.394

Fonte: Adaptado pelo autor do trabalho.

Figura 23 - EDS e espectro de amostra de filtro



Voltagem de aceleração (kV): 15.0 Tempo de aquisição(s) 100 Tempo de processamento(s) 5

100 µm



Elemento	Massa (%)	Massa (σ%)	Atômica %
Carbono	85.198	9.467	88.462
Oxigênio	14.802	9.467	11.538

Fonte: Adaptado pelo autor do trabalho.

Notas: Métodos de quantificação:

Figura 24 – EDS e espectro de amostra de filtro



Voltagem de aceleração (kV): 15.0 Tempo de aquisição(s) 100 Tempo de processamento(s) 5

100 µm



Elemento	Massa (%)	Massa (σ%)	Atômica %
Carbono	88.200	9.231	90.872
Oxigênio	11.800	9.231	9.128
E	alla suiten de tuele alle e		

Fonte: Adaptado pelo autor do trabalho.

Figura 25 - EDS e espectro de amostra de filtro



Voltagem de aceleração (kV): 15.0 Tempo de aquisição(s) 100 Tempo de processamento(s) 5

100 µm



|--|

Elemento	Massa (%)	Massa (σ%)	Atômica %
Carbono	89.345	2.327	96.549
Oxigênio	0.000	0.000	0.000
Cálcio	10.655	2.327	3.451

Fonte: Adaptado pelo autor do trabalho.

A borra de açaí por ser um material lignocelulósico, constituído de 70% de celulose, hemicelulose e lignina [70], pode ser utilizada como adsorvente de metais pesados, pois este material é constituído por ácidos lignínicos e fenólicos, grupos funcionais carboxílicos, carbonílicos, aldeídos e ésteres, além de apresentar uma elevada quantidade de silício, favorecendo a propriedade adsorvente desse material [71]

Após os ensaios de adsorção foram determinados qualitativamente e quantitativamente por análise de EDS como mostram os espectros a seguir os elementos minerais os elementos químicos Índio e Enxofre, elementos estes contaminantes do meio aquático.

O elemento químico Índio apresenta alta densidade e é considerado um elemento não-tóxico, podendo ser encontrado em resíduos industriais.

A identificação do enxofre deve-se a sua presença na composição de óleo diesel. O transporte marítimo tem um grande desafio nos próximos anos que é alcançar a meta estabelecida pela IMO (Organização Marítima Internacional) de redução do teor de enxofre dos combustíveis usados no setor, passando de 3,5% para 0,5%, a partir de 2020.



Voltagem de aceleração (kV): 15.0 Tempo de aquisição(s) 100 Tempo de processamento(s) 5

100 µm



Tabela 13 - Resumo de res	ultados de an	nostra de filtro
---------------------------	---------------	------------------

Elemento	Massa (%)	Massa (σ%)	Atômica %
Oxigênio	97.476	0.801	99.641
Índio	2.524	0.801	0.359

Fonte: Adaptado pelo autor do trabalho.

Figura 26 – EDS e espectro de amostra de filtro após adsorção



Voltagem de aceleração (kV): 15.0 Tempo de aquisição(s) 100 Tempo de processamento(s) 5

100 µm



Tabela 14 - F	Resumo de	resultados	de amostra	de filtro
---------------	-----------	------------	------------	-----------

Elemento	Massa (%)	Massa (σ%)	Atômica %
Carbono	58.322	0.681	65.261
Oxigênio	41.106	0.682	34.532
Enxofre	0.182	0.048	0.076
Cálcio	0.390	0.057	0.131

Fonte: Adaptado pelo autor do trabalho.

Ficture 3

Figura 28 - EDS e espectro de amostra de filtro após adsorção

Notas: Condições de aquisição:

Voltagem de aceleração (kV): 15.0 Tempo de aquisição(s) 100 Tempo de processamento(s) 5

100 µm



Tabela 15 - Resumo de resultados de amostra de filtro

Elemento	Massa (%)	Massa (σ%)	Atômica %
Carbono	61.997	0.665	68.584
Oxigênio	37.639	0.665	31.259
Silício	0.243	0.046	0.115
Enxofre	0.024	0.042	.0.010
Cálcio	0.097	0.048	0.032

Fonte: Adaptado pelo autor do trabalho.

Notas: Métodos de quantificação:





100 µm



Elemento	Massa (%)	Massa (σ%)	Atômica %
Carbono	62.391	0.686	69.091
Oxigênio	36.753	0.687	30.555
Silício	0.254	0.049	0.120
Enxofre	0.405	0.052	.0.168
Cálcio	0.197	0.053	0.065

Fonte: Adaptado pelo autor do trabalho.



Notas: Condições de aquisição:

100 µm



Tabela 17 - Resumo de resultados de amostra de filtro

Elemento	Massa (%)	Massa (σ%)	Atômica %
Oxigênio	89.018	0.883	95.058
Enxofre	1.904	0.462	1.014
Potássio	5.383	0.567	2.352
Cálcio	3.696	0.553	1.575

Fonte: Adaptado pelo autor do trabalho.





100 µm



Elemento	Massa (%)	Massa (σ%)	Atômica %
Oxigênio	80.261	2.569	91.061
Cálcio	19.739	2.569	8.939

Fonte: Adaptado pelo autor do trabalho.



Notas: Condições de aquisição:

100 µm



Elemento	Massa (%)	Massa (σ%)	Atômica %
Carbono	59.506	0.662	66.226
Oxigênio	40.327	0.662	33.694
Silício	0.167	0.041	0.080

Fonte: Adaptado pelo autor do trabalho.



Voltagem de aceleração (kV): 15.0 Tempo de aquisição(s) 100 Tempo de processamento(s) 5

100 µm



Tabela 20 - Resumo de	resultados	de amostra	de filtro
-----------------------	------------	------------	-----------

Elemento	Massa (%)	Massa (σ%)	Atômica %
Carbono	43.334	0.759	52.359
Oxigênio	47.038	0.714	42.666
Silício	9.628	0.187	4.975

Fonte: Adaptado pelo autor do trabalho.

Notas: Métodos de quantificação:



Notas: Condições de aquisição:

100 µm



Tabela 21 - Resumo de resultados de ar	iostra	de	filtro
--	--------	----	--------

Elemento	Massa (%)	Massa (ơ%)	Atômica %
Carbono	77.622	0.758	82.353
Oxigênio	21.939	0.759	17.474
Silício	0.243	0.050	0.110
Cálcio	0.196	0.058	0.062

Fonte: Adaptado pelo autor do trabalho.



Voltagem de aceleração (kV): 15.0 Tempo de aquisição(s) 100 Tempo de processamento(s) 5

100 µm



Tabela 22 - Resumo de resultados de a	amostra	de filtro
---------------------------------------	---------	-----------

Elemento	Massa (%)	Massa (σ%)	Atômica %
Carbono	80.400	0.795	84.614
Oxigênio	19.391	0.795	15.320
Cálcio	0.209	0.060	0.066

Fonte: Adaptado pelo autor do trabalho.

Notas: Métodos de quantificação:



Figura 36 – EDS e espectro de amostra de filtro após adsorção

Voltagem de aceleração (kV): 15.0 Tempo de aquisição(s) 100 Tempo de processamento(s) 5

100 µm



Tabela 23 - Resumo de resi	ultados de	amostra	de	filtro
----------------------------	------------	---------	----	--------

Elemento	Massa (%)	Massa (σ%)	Atômica %
Oxigênio	69.853	2.711	83.959
Alumínio	3.879	0.802	2.765
Silício	4.817	0.828	3.298
Enxofre	6.616	0.917	3.968
Cálcio	4.336	0.794	2.080
Titânio	5.509	1.043	2.212
Ferro	4.988	1.431	1.718

Fonte: Adaptado pelo autor do trabalho.

Notas: Métodos de quantificação:



Figura 37 – EDS e espectro de amostra de filtro após adsorção



100 µm



Tabela 24 - Resumo de resultados de a	amostra	de filtr	0
---------------------------------------	---------	----------	---

Elemento	Massa (%)	Massa (σ%)	Atômica %
Carbono	87.130	0.792	90.092
Oxigênio	12.622	0.793	9.798
Silício	0.249	0.048	0.110

Fonte: Adaptado pelo autor do trabalho.

Notas: Métodos de quantificação:



Figura 38 – EDS e espectro de amostra de filtro após adsorção

Voltagem de aceleração (kV): 15.0 Tempo de aquisição(s) 100 Tempo de processamento(s) 5

100 µm



Elemento	Massa (%)	Massa (σ%)	Atômica %
Carbono	67.365	3.733	74.675
Oxigênio	29.881	3.776	24.866
Bromo	2.754	0.866	0.459

Fonte: Adaptado pelo autor do trabalho.

Notas: Métodos de quantificação: Normalizado para todos os elementos

Amostra sem revestimento



Figura 39 - EDS e espectro de amostra de filtro após adsorção

Voltagem de aceleração (kV): 15.0 Tempo de aquisição(s) 100 Tempo de processamento(s) 5

100 µm



Tabela 26 - Resumo de resultados de	e amostra	de filtr
-------------------------------------	-----------	----------

Elemento	Massa (%)	Massa (σ%)	Atômica %
Oxigênio	72.435	0.834	84.258
Magnésio	1.569	0.354	1.201
Silício	0.923	0.247	0.611
Enxofre	19.705	0.640	11.437
Cálcio	5.369	0.390	2.493

Fonte: Adaptado pelo autor do trabalho.



Figura 40 - EDS e espectro de amostra de filtro após adsorção

100 µm





Elemento	Massa (%)	Massa (σ%)	Atômica (%)
Carbono	72.222	0.849	77.730
Oxigênio	27.319	0.851	22.073
Silício	0.202	0.048	0.093
Enxofre	0.257	0.052	0.103

Fonte: Adaptado pelo autor do trabalho.



Figura 41 - EDS e espectro de amostra de filtro após adsorção

Notas: Condições de aquisição:

Voltagem de aceleração (kV): 15.0 Tempo de aquisição(s) 100 Tempo de processamento(s) 5

100 µm



Tabela 28 - Resumo de resultados	de amostra de fill	tro
----------------------------------	--------------------	-----

Elemento	Massa (%)	Massa (σ%)	Atômica (%)
Carbono	76.354	0.833	81.319
Oxigênio	23.108	0.834	18.476
Silício	0.246	0.060	0.112
Cálcio	0.292	0.062	0.093

Fonte: Adaptado pelo autor do trabalho.



Figura 42 – EDS e espectro de amostra de filtro após adsorção

Voltagem de aceleração (kV): 15.0 Tempo de aquisição(s) 100 Tempo de processamento(s) 5

100 µm



Tabela 29 -	Resumo	de resultados	de amostra	de filtro
-------------	--------	---------------	------------	-----------

Elemento	Massa (%)	Massa (σ%)	Atômica (%)
Carbono	91.845	1.241	94.237
Oxigênio	6.718	1.238	5.175
Silício	0.666	0.152	0.292
Cálcio	0.770	0.176	0.296

Fonte: Adaptado pelo autor do trabalho.



Figura 43 – EDS e espectro de amostra de filtro após adsorção

Voltagem de aceleração (kV): 15.0 Tempo de aquisição(s) 100 Tempo de processamento(s) 5

100 µm



Tabela 30 - Resumo de resu	ltados de	amostra	de	filtro
----------------------------	-----------	---------	----	--------

Elemento	Massa (%)	Massa (σ%)	Atômica (%)
Carbono	77.924	4.312	83.672
Oxigênio	19.046	4.396	15.353
Cálcio	3.030	0.883	0.975

Fonte: Adaptado pelo autor do trabalho.

Fisterturn 6

Notas: Condições de aquisição:

100 µm



Tabela 31 - Resumo de resultados	de	amostra	de	filtro
----------------------------------	----	---------	----	--------

Elemento	Massa (%)	Massa (σ%)	Atômica %
Carbono	83.927	0.773	88.191
Oxigênio	13.577	0.784	10.711
Silício	2.083	0.087	0.936
Enxofre	0.412	0.058	0.162

Fonte: Adaptado pelo autor do trabalho.

O gráfico 3 descreve uma comparação entre os elementos presentes na borra in natura e após o teste de adsorção. Observa-se que 75% das amostras de EDS apresentam o elemento Enxofre.



Grafico 3 - Comparação entre os elementos presentes na borra in natura e após adsorção

Fonte: Elaborado pelo autor do trabalho.

## 6 CONCLUSÃO

Foram confeccionados filtros de PEADr/borra de açaí cilíndricos de 234,7cm<sup>2</sup> e circulares de 673,1cm<sup>2</sup>, todos eficientes no processo de adsorção de resíduos oleosos em barreira de contenção de um navio-tanque.

A dimensão de partículas de PEADr impediu o fechamento total da superfície de filtros rotomoldados, ficando borra incrustada e exposta tanto na parte interna quanto na parte externa. Superfícies de filtros foram observadas por Microscopia Óptica apresentando poros de 0,1mm com coalescência parcial de partículas de PEADr, estas exibindo uma superfície de aproximadamente 0,218mm.

Nos ensaios de adsorção em escala piloto e em barreira de contenção ocorreu adsorção mássica de  $5 \times 10^{-2}$  e adsorção volumétrica de  $5,8 \times 10^{-2}$  de óleo em 5 minutos de arraste.

Após adsorção foi observado por Microscopia Eletrônica de Varredura, película oleosa nas superfícies fraturadas de filtros, 75% apresentaram Enxofre e eventualmente Índio por de Espectroscopia de Energia Dispersiva. Comprovando eficiência de adsorção de óleo diesel e de resíduo oleoso.

## REFERÊNCIAS

[1] ONWUEGBUCHUNAM, D. *et al.* An analysis of ship-source marine pollution in Nigeria seaports. **Journal of Marine Science and Engineering**, v. 5, n. 3, p. 39, 2017.

[2] GREEN, Hilary S. *et al.* Pelagic tar balls collected in the North Atlantic Ocean and Caribbean Sea from 1988 to 2016 have natural and anthropogenic origins. **Marine Pollution Bulletin**, v. 137, p. 352-359, 2018.

[3] LU, Jinshu *et al.* Experimental and numerical investigations on reliability of air barrier on oil containment in flowing water. **Marine Pollution Bulletin**, v. 95, p. 200-206, 2015.

[4] SONGSAENG, Siripak; THAMYONGKIT, Patchanita; POOMPRADUB, Sirilux. Natural rubber/reduced-graphene oxide composite materials: morphological and oil adsorption properties for treatment of oil spills. **Journal of Advanced Research**, v. 20, p. 79-89, 2019.

[5] PEREIRA, Ana Paula Soares. **Estudo das propriedades de meios adsorventes e filtrantes produzidos com material zeolítico em matriz polimérica.** Orientador: José Antônio da Silva Souza, Coorientadora: Carmen Gilda Barroso Tavares Dias. 2019 (no prelo). Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia - PRODERNA/ITEC), Universidade Federal do Pará, Belém, 2019.

[6] ZAKARIA, N. M Golam; RASHID, Kaosar; KHALED, Md Imran. Environmental pollution in Bangladesh by inland tanker operation. **Procedia Engineering**, v. 194, p. 330-336, 2017.

[7] BAŠIĆ, Josip; DEGIULI, Nastia; DEJHALLA, Roko. Total resistance prediction of an intact and damaged tanker with flooded tanks in calm water. **Ocean Engineering**, v. 130, p. 83-91, 2017.

[8] MUSA, Ahmed; EL DAMATTY, Ashraf. Effect of vessel base rotation on the seismic behaviour of conical shaped steel liquid storage tanks. **Engineering Structures**, v. 166, p. 454-471, 2018.

[9] SVANBERG, Martin *et al.* Renewable methanol as a fuel for the shipping industry. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 94, p. 1217-1228, 2018.

[10] BENDER, Morgan Lizabeth *et al.* Effects of acute exposure to dispersed oil and burned oil residue on long-term survival, growth, and reproductive development in polar cod (Boreogadus saida). **Marine Environmental Research**, v. 140, p. 468-477, 2018.

[11] CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Dispõe sobre o conteúdo mínimo do Plano de Emergência Individual para incidentes de poluição por óleo originados em portos organizados, instalações portuárias ou terminais, dutos, plataformas, bem como suas respectivas instalações de apoio, e orienta a sua

elaboração. Resolução n. 398, de 11 de junho de 2008. Publicada no DOU n. 111, de 12 de junho de 2008, Seção 1, p. 101-104.

[12] LANZILLOTTA, Handerson Agnaldo de Almeida. **Árvores de decisão como ferramentas de apoio à resposta a derrames de óleo.** Orientadora: Márcia Marques Gomes. 2008. 152 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental – Controle da Poluição) – Faculdade de Engenharia Ambiental, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

[13] GARCÍA-OLIVARES, Antonio *et al.* A system of containment to prevent oil spills from sunken tankers. **Science of the Total Environment**, v. 593-594, p. 242-252, 2017.

[14] SARI, Panikkassery Sasidharan *et al.* Effect of plasma modification of polyethylene on natural fibre composites prepared via rotational moulding. **Composites Part B: Engineering**, v. 177, p. 107344, 2019.

[15] CHAUDHARY, Bhavesh; RAMKUMAR, P. L.; ABHISHEK, Kumar. Material selection for rotational moulding process using grey relational analysis approach. **Materials Today: Proceedings**, v. 5, p. 19224-19229, 2018.

[16] CHEN, Lanlan *et al.* Effects of thermo-oxidative aging on structure and low temperature impact performance of rotationally molded products. **Polymer Degradation and Stability**, v. 161, p. 150-156, 2019.

[17] GARG, Abhinav *et al.* Model predictive control of uni-axial rotational molding process. **Computers and Chemical Engineering**, v. 121, p. 306-316, 2019.

[18] RAMKUMAR, P. L. *et al.* Prediction of heating cycle time in rotational moulding. **Materials Today: Proceedings**, v. 2, p. 3212-3219, 2015.

[19] LIU, Shih-Jung; FU, Kwang-Hwa. Effect of enhancing fins on the heating/cooling efficiency of rotational molding and the molded product qualities. **Polymer Testing**, v. 27, p. 209-220, 2008.

[20] CRAMEZ, M. C.; OLIVEIRA, M. J.; CRAWFORD, R. J. Optimisation of rotational moulding of polyethylene by predicting antioxidant consumption. **Polymer Degradation and Stability**, v. 75, p. 321-327, 2002.

[21] GRECO, Antonio; MAFFEZZOLI, Alfonso; FORLEO, Stefania. Sintering of PLLA powders for rotational molding. **Thermochimica Acta**, v. 582, p. 59-67, 2014.

[22] GOMES, F. P. C.; THOMPSON, M. R. Nondestructive evaluation of sintering and degradation for rotational molded polyethylene. **Polymer Degradation and Stability**, v. 157, p. 34-43, 2018.

[23] OLIVEIRA, Maria Jovita; BOTELHO, Gabriela. Degradation of polyamide 11 in rotational moulding. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, p. 139-146, 2008.
[24] ZOLLER, Agnes; MARCILLA, Antonio. Soft PVC foams: Study of the gelation, fusion, and foaming processes. II. Adipate, citrate and other types of plasticizers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 122, p. 2981-2991, 2011.

[25] LIU, Shih-Jung; PENG, Kang-Ming. Rotational molding of polycarbonate reinforced polyethylene composites: processing parameters and properties. **Polymer Engineering and Science**, v. 50, p. 1457-1465, 2010.

[26] SARRABI, Salah; LACRAMPE, Marie-France; KRAWCZAK, Patricia. Phosphorous antioxidants against polypropylene thermal degradation during rotational molding-kinetic modeling. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, 2015.

[27] SOUZA, Rochélia Silva; LIMA, Lígia Maria Ribeiro; SILVA, V. L. M. M. Adsorção de óleo diesel em sistema de leito diferencial com biomassa bagaço de cana-de-açúcar. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6, n. 2, p. 123-126, 2011.

[28] LEE, Ju Ha *et al*.Fabrication of superhydrophobic fibre and its application to selective oil spill removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 289, p. 1-6, 2016.

[29] DE TUESTA, Jose L. Diaz *et al.* Removal of Sudan IV from a simulated biphasic oily wastewater by using lipophilic carbon adsorbents. **Chemical Engineering Journal**, v. 347, p. 963-971, 2018.

[30] SOUZA, Thielle Nayara Vieira de *et al.*  $H_3$  PO<sub>4</sub>-activated carbons produced from açai stones and Brazil nut shells: removal of basic blue 26 dye from aqueous solutions by adsorption. **Environmental Science and Pollution Research**, p. 1-15, 2019.

[31] NOGUEIRA, Ana Karlla Magalhães; SANTANA, Antônio Cordeiro de; GARCIA, Wilnália Souza. A dinâmica do mercado de açaí fruto no Estado do Pará: de 1994 a 2009. **Ceres**, v. 60, n. 3, p. 324-331, 2013.

[32] LIMA, Helena Teixeira de. **Aproveitamento de resíduos agroindustriais** (borra de açaí e glicerol) na elaboração de biscoito. Orientadora: Nadia Cristina Fernandes Corrêa. 2009. 101 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal do Pará, Belém, 2009.

[33] VALENTIM, Rachel *et al.* Composite based on biphasic calcium phosphate (HA/ $\beta$ -TCP) and nanocellulose from the Açaí tegument. **Materials**, v. 11, p. 2213, 2018.

[34] LUCAS, Bárbara Franco; ZAMBIAZI, Rui Carlos; COSTA, Jorge Alberto Vieira. Biocompounds and physical properties of açaí pulp dried by different methods. **LWT**, v. 98, p. 335-340, 2018.

[35] MACIEL-SILVA, Francisco W.; MUSSATTO, Solange I.; FORSTER-CARNEIRO, Tânia. Integration of subcritical water pretreatment and anaerobic digestion technologies for valorization of açai processing industries residues. **Journal of Cleaner Production**, v. 228, p. 1131-1142, 2019.

[36] ARAUJO, Rayanne O. et al. Low temperature sulfonation of acai stone biomass derived carbons as acid catalysts for esterification reactions. **Energy Conversion and Management,** v. 196, p. 821-830, 2019.

[37] MESQUITA, A. L. Estudos de processos de extração e caracterização de fibras do fruto do açaí *(Euterpe oleracea Mart.)* da Amazônia para produção de ecopainel de partículas homogêneas de média densidade. Orientador: Lênio José Guerreiro de Faria. 2013. 189 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia) - PRODERNA/ITEC, Universidade Federal do Pará, Belém, 2013.

[38] MESQUITA, Antonio de Lima *et al.* Eco-particleboard manufactured from chemically treated fibrous vascular tissue of acai *(Euterpe oleracea Mart.)* Fruit: a new alternative for the particleboard industry with its potential application in civil construction and furniture. **Industrial Crops and Products**, v. 112, p. 644-651, 2018.

[39] SILVA, Sthefani dos Santos; SILVA, Geverson Façanha da; CASTRO, Denis de Freitas. Utilização de fibras do mesocarpo e caroço do açaí como componente de misturas areia-asfalto para a pavimentação na cidade de Manaus/AM. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 3, n. 4, p. 0627-0633, 2017.

[40] OLIVEIRA, Johnatt Allan Rocha de. **Investigação das etapas para o processo de produção de etanol de segunda geração a partir da biomassa do caroço de açaí (***Euterpe oleracea***). Orientador: Rubens Maciel Filho. 2014. 228 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2014.** 

[41] MORAES, Guilherme Fábregas da Costa. Avaliação por opções reais de uma planta de produção de energia elétrica a partir de biomassa do caroço de açaí. Orientador: Leonardo Lima Gomes. 2016. 63 f. Dissertação (Mestrado em Administração de Empresas) - PUC-Rio, Rio de Janeiro, 2016

[42] PESSOA, José Dalton Cruz *et al.* Characterization of açaí *(E. oleracea)* fruits and its processing residues. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 53, p. 1451-1460, 2010.

[43] MARANHO, Álisson Sobrinho; PAIVA, Ary Vieira de. Produção de mudas de physocalymma scaberrimum em substratos compostos por diferentes porcentagens de resíduo orgânico de açaí. **Floresta**, v. 42, n. 2, p. 399-408, 2012.

[44] YU, Hang *et al.* Separation of oil-water emulsion and adsorption of Cu (II) on a chitosan-cellulose acetate-TiO<sub>2</sub> based membrane. **Chemosphere**, v. 235, p. 239-247, 2019.

[45] WYCOFF, Wei *et al.* Chemical and nutritional analysis of seeds from purple and white açaí *(Euterpe oleracea Mart.).* Journal of Food Composition and Analysis, v. 41, p. 181-187, 2015.

[46] KOTELEV, M. S. *et al.* Investigation of the influence of conditions of reprecipitation of cellulose on its adsorption properties. **Chemistry and Technology of Fuels and Oils**, v. 53, n. 5, p. 722-726, 2017.

[47] YANG, G.; SONG, J.; HOU, X.. Fabrication of highly hydrophobic twocomponent thermosetting polyurethane surfaces with silica nanoparticles. **Applied Surface Science**, v.439, n. 1, p. 772-779, 2018.

[48] GAO, D. *et al.* Preparation of epoxy-acrylate copolymer/nano-silica via Pickering emulsion polymerization and its application as printing binder. **Applied Surface Science**, v. 435, n. 30, p. 195-202, 2018.

[49] JAMWAL, Hem Suman *et al.* Silica-polymer hybrid materials as methylene blue adsorbents. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 1, p. 103-113, 2017.

[50] PERES, E. C. *et al.* Microwave synthesis of silica nanoparticles and its application for methylene blue adsorption. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, p. 649–659, 2018.

[51] MANIQUET, A. *et al.* Behavior of macroporous vinyl silica and silica monolithic columns in high pressure gas chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1504, p. 105-111, 2017.

[52] MAO, X. *et al.* Flow-through silica: A potential matrix for fast chromatographic enantioseparation with high enantioselectivity. **Talanta**, v. 178, p. 583-587, 2018.

[53] SHAFQAT, Syed Salman *et al.* Development of amino-functionalized silica nanoparticles for efficient and rapid removal of COD from pre-treated palm oil effluent. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, n.1, p. 385-395, 2019.

[54] PARMAR, Kaushal R. *et al.* An ultra-light flexible aerogel-based on methane derived CNTs as a reinforcing agent in silica-CMC matrix for efficient oil adsorption. **Journal of Hazardous Materials**, v. 375, p. 206-215, 2019.

[55] LIU, Ruochen *et al.* Inorganic microfiltration membranes incorporated with hydrophilic silica nanoparticles for oil-in-water emulsion separation. **Journal of Water Process Engineering**, v. 26, p. 124-130, 2018.

[56] SAEONG, Potjanee *et al.* The response surface optimization of steryl glucosides removal in palm biodiesel using silica adsorption. **Fuel**, v. 191, p. 1-9, 2017.

[57] SUN, Jichao *et al.* Molecular dynamics study on oil migration inside silica nanopore. **Chemical Physics Letters**, v. 678, p. 186-191, 2017.

[58] STANDARD, A. S. T. M. F726 – 17: Standard Test Method for Sorbent Performance of Adsorbents for use on Crude Oil and Related Spills. **ASTM** International: West Conshohocken, PA, USA, 2019.

[59] CRUZ, Sandra A. *et al.* Avaliação das propriedades reológicas de blendas de PEAD virgem/PEAD reciclado. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, n. 2, p. 144-151, 2008.

[60] SILVA, Rosa Laura Barra e. **Calotas rotomoldadas de polietileno reciclado.** Orientadora: Carmen Gilda Barroso Tavares Dias. 2010. 102 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Pará, Belém, 2010.

[61] ZHANG, Fengrui *et al.* Methyl modified SiO2 aerogel with tailored dual modal pore structure for adsorption of organic solvents. **Materials Letters**, v.238, p. 202–2052019

[62] GAO, Jiefeng *et al.* Facile preparation of polymer microspheres and fibers with a hollow core and porous shell for oil adsorption and oil/water separation. **Applied Surface Science**, v. 439, p. 394–404, 2018.

[63] ABDULLAH, M. A.; RAHMAH, Anisa Ur; 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.

[64] OMAR, Farah Nadia et al. Micromechanical modelling of oil palm empty fruit bunch fibres containing silica bodies. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 62, p. 106-118, 2016.

[65] SANKAR, S. et al. Biogenerated silica nanoparticles synthesized from sticky, red, and brown rice husk ashes by a chemical method. **Ceramics International**, v. 42, n. 4, p. 4875-4885, 2016.

[66] SILVA, Rolf Junior Ferreira; POTIGUARA, R. C. V. Substâncias ergásticas foliares de espécies amazônicas de Oenocarpus Mart. (Arecaceae): caracterização histoquímica e ultra-estrutural. **Acta Amazonica**, v. 39, n. 4, 2009.

[67] SANTOS, Maria Elizabeth Maués dos. **Regeneração de silica biogênica a partir de mesocarpo de açaí (***Euterpe oleracea Mart***. Orientadora: Carmen Gilda Barroso Tavares Dias. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Federal do Pará, Belém, 2019.** 

[68] SULAIMAN, Shaida Fariza *et al.* Correlation between total phenolic and mineral contents with antioxidant activity of eight Malaysian bananas (Musa sp.). **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 24, n. 1, p. 1-10, 2011.

[69] SOUZA, Vanessa Rios de *et al.* Determination of bioactive compounds, antioxidant activity and chemical composition of Cerrado Brazilian fruits. **Food Chemistry**, v. 134, n. 1, p. 381-386, 2012.

[70] PALLARDY, Stephen G. **Physiology of woody plants**. Academic Press, 3 ed. 2010.

[71] GORDON, André *et al.* Chemical characterization and evaluation of antioxidant properties of Açaí fruits (Euterpe oleraceae Mart.) during ripening. **Food Chemistry**, v. 133, n. 2, p. 256-263, 2012.



APÊNDICE A - Filtros obtidos por rotomoldagem (fluxograma) Figura 45 – Fluxograma do processo de rotomoldagem de filtros e ensaios de adsorção

Fonte: Elaborado pelo autor do trabalho.



APÊNDICE B – Insucessos de rotomoldagem

Figura 46 – Insucessos de rotomoldagem

Fonte: Acervo do autor do trabalho.











UFPA - LME0157

15:08 F D5.3 ×60

UFPA - LME0158 1 mm

15:09 F D5.3 ×100



UFPA - LME0310

2019/04/25 10:12 F D4.4 ×800

100 um UFPA - LME0311

2019/04/25 10:15 F D4.4 ×300 300 um



UFPA - LME0312

2019/04/25 10:18 F D4.7 ×40 2 mm UFPA - LME0314

2019/04/25 10:38 N

D7.9 ×800 100 um





UFPA - LME0319

2019/04/25 11:52 F D4.4 ×40 UFPA - LME0320

11:54 F D4.1 ×300 300 um



UFPA - LME0321

2019/04/25 11:56 F D4.1 ×800

100 um UFPA - LME0322

2019/04/25 12:05 N D8.3 ×800 100 um



**APÊNDICE D** - ÁLBUM DE AMOSTRA DE FILTRO APÓS ADSORÇÃO











UFPA - LME0315

2019/04/25 11:05 F D4.8 ×40 2 mm

UFPA - LME0316

2019/04/25 11:10 F 300 um D4.5 ×300

1 mm



UFPA - LME0317

2019/04/25 11:12 F D4.5 ×800

UFPA - LME0318

2019/04/25 11:23 N D8.1 ×800





UFPA - LME0323

2019/04/25 12:46 F D4.3 ×40

UFPA - LME0324 2 mm

12:50 F D4.1 ×300





UFPA - LME0325

2019/04/25 12:54 F D4.2 ×800 100 um UFPA - LME0326 2019/04/25 13:05 N D7.9 ×800 100 um



APÊNDICE E – DRX de filtro



ANEXO A – MEV de amostras de PEAD/borra rotomoldada Figura 50 – MEV de amostras de PEAD/borra rotomoldada

## ANEXO B - Amostras MEV/borra





Fonte: PEREIRA (2019) [5]



Fonte: PEREIRA (2019) [5]

ANEXO C - MEV de amostras de borra lavada





Mag = 1.50 KX EHT = 20.00 KV WD = 15 mm 2 mm Date :22 Feb 2016 LABMEV-UFPA



Mag = 5.00 KX EHT = 20.00 KV WD = 15 mm 2 µm Date :22 Feb 2016 LABMEV-UFPA



Mag = 500 X EHT - 20.00 KV WD = 15 mm 10 µm Date :22 Feb 2016 LABMEV-UFPA