

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS**

KELEN PAGLIARINI DA SILVEIRA

**PRODUÇÃO DE NANOFIBRAS ADSORVENTES DE POLIESTIRENO
ATRAVÉS DE FIAÇÃO POR JATO DE AR**

Porto Alegre

2018

KELEN PAGLIARINI DA SILVEIRA

**PRODUÇÃO DE NANOFIBRAS ADSORVENTES DE POLIESTIRENO
ATRAVÉS DE FIAÇÃO POR JATO DE AR**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito à obtenção do título de Mestre em Engenharia na modalidade acadêmica.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Rejane Maria Candiota Tubino

Co-orientador: Prof. Dr. Antonio Shigueaki Takimi

Área de Concentração:

Tecnologia Mineral, Ambiental e Metalurgia Extrativa

Porto Alegre

2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Rui Vicente Oppermann

Vice-Reitor: Jane Fraga Tutikian

ESCOLA DE ENGENHARIA

Diretor: Luiz Carlos Pinto da Silva Filho

Vice-Diretor: Carla Schwengber ten Caten

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS

Coordenador: Carlos Pérez Bergmann

Ficha Catalográfica

S587p Silveira, Kelen Pagliarini da
Produção de nanofibras adsorventes de poliestireno através de
fiação por jato de ar / Kelen Pagliarini da Silveira. – 2018.
88 f. : il. color.
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do
Sul, Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Porto Alegre, BR-
RS, 2018.
Orientador: Rejane Maria Candiota Tubino.
Coorientador: Antonio Shigueaki Takimi.

1. Nanofibras de poliestireno. 2. Adsorção. 3. Reciclagem. I. Tubino,
Rejane Maria Candiota, orient. II. Takimi, Antonio Shigueaki, coorient.
III. Título.

CDU: 678.7 (043)

KELEN PAGLIARINI DA SILVEIRA

**PRODUÇÃO DE NANOFIBRAS ADSORVENTES DE POLIESTIRENO
ATRAVÉS DE FIAÇÃO POR JATO DE AR**

Esta dissertação foi analisada e julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia na modalidade acadêmica e aprovada em sua forma final pela Orientadora e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Prof^a. Dr^a. Rejane Maria Candiota Tubino

Prof. Dr. Antonio Shigueaki Takimi

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Aprovado em: ____/____/____

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Marçal José Rodrigues Pires (PUCRS)

Dr. Pedro Jorge Walburga Keglevich de Buzin (Consultor)

Prof^a. Dr^a. Rosane Michele Duarte Soares (UFRGS)

Dedico este trabalho ao meu amado filho
Yuri Filipi Godoy que chegou durante esta
jornada e me trouxe ainda mais inspiração.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus pela saúde e sabedoria.

Aos meus familiares e amigos pelo apoio e compreensão durante o período de aulas, pesquisas e testes que precisei me dedicar prioritariamente.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M) da UFRGS pela oportunidade de aprendizado.

A Professora Dr^a. Rejane Maria Candiota Tubino por todo o suporte durante esta jornada, compromisso com que me orientou e ensinamentos para uma vida.

Ao Professor Dr. Antonio Shigueaki Takimi pelas horas dedicadas ao longo do mestrado, e pelas valiosas sugestões para desenvolvimento deste trabalho.

A Professora Dr^a. Gelsa Edith Navarro Hidalgo do Laboratório de Processamento Mineral da UFRGS pela atenção durante a caracterização de amostras.

Aos colegas do Laboratório de Processos Eletroquímicos e Corrosão da UFRGS pelo auxílio durante os ensaios e orientação para uso dos equipamentos.

RESUMO

As inovações tecnológicas associadas aos produtos da nanotecnologia vêm trazendo inúmeras descobertas interessantes à sociedade. Embora os avanços tecnológicos representem soluções e necessidades à vida moderna, estes nem sempre estão voltados para estratégias de desenvolvimento sustentável. Há muitas dificuldades na avaliação de situações de riscos no emprego de novas tecnologias como a nanotecnologia, contudo, os benefícios, quando comprovados, devem ser balanceados de forma a minimizar o eventual impacto na sua utilização. Neste sentido, observou-se o impacto ambiental pela geração de resíduos sólidos, especificamente pelo poliestireno expandido (EPS), largamente utilizado pela sociedade, e buscou-se o emprego da nanotecnologia para transformação de resíduos pós-consumo deste material. A produção de nanofibras de poliestireno representa uma alternativa para aproveitamento deste material, além de apresentarem propriedades diferenciadas de adsorção no desenvolvimento de mantas para remoção de óleos na remediação de efluentes líquidos. Esse trabalho investigou a produção e caracterização de nanofibras de poliestireno a partir de uma solução de poliestireno expandido e clorofórmio, produzidas pelo processo de fiação por jato de ar. As nanofibras foram caracterizadas morfológicamente por microscopia eletrônica de varredura e submetidas a testes de desempenho adsorvente em óleo. Para as soluções de poliestireno com concentrações de 10 e 15%, as fibras apresentaram diâmetros médios de 149,7 e 330 nm respectivamente. A capacidade de adsorção das amostras atingiu um valor máximo de 102 g/ g. Os resultados indicaram potencial de aplicação de nanofibras de poliestireno devido ao desempenho sorvente para remediação de efluentes líquidos contaminados com óleo.

Palavras-chave: Nanofibras; Poliestireno; Adsorção

ABSTRACT

Technological innovations associated with nanotechnology products have brought many interesting discoveries to the society. Although technological advances represent solutions and needs for modern life, they are not always focused on sustainable development strategies. There are many difficulties in assessing risk situations in the use of new technologies such as nanotechnology, but the benefits, when proven, must be balanced in order to minimize the possible impact on their use. In this sense, the environmental impact of the generation from solid waste, specifically the expanded polystyrene (EPS), widely used by society, was observed and the use of nanotechnology for post-consumer waste processing of this material was searched. The production of polystyrene nanofibers represents an alternative for the reuse of this material, besides having differentiated properties of adsorption in the development of fibers blanket for the oils removal in the remediation of liquid effluents. This paperwork investigated the production and characterization of polystyrene nanofibers from a solution of expanded polystyrene and chloroform produced by the air jet spinning process. The nanofibers were characterized morphologically by scanning electron microscopy and subjected to adsorbent performance tests in oil. For the polystyrene solutions with concentrations of 10 and 15%, the fibers had average diameters of 149.7 and 330 nm respectively. The adsorption capacity of the samples reached a maximum value of 102 g/ g. The results indicated potential application of polystyrene nanofibers due to the sorbent performance for remediation liquid effluents contaminated with oil.

Key words: Nanofibers; Polystyrene; Adsorption.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Exemplo de resíduos de poliestireno expandido.....	16
Figura 2: Esquema das três formas básicas de nano-objetos.....	20
Figura 3: 5 R's para sustentabilidade.	26
Figura 4: Estrutura molecular do poliestireno.....	29
Figura 5: Embalagem de alimentos em PS.....	30
Figura 6: Principais processos de separação por membranas.....	33
Figura 7: A tensão superficial num líquido.....	38
Figura 8: Esquema de molhamento seletivo.....	39
Figura 9: Sínteses convencionais e emergentes de nanofibras.....	43
Figura 10: Aerógrafo para fiação por Jato de Ar.	44
Figura 11: Aerógrafo.....	48
Figura 12: Esquema de produção e compactação das nanofibras.....	50
Figura 13: Nanofibras de Poliestireno não aderidas ao papel Al compactadas.....	51
Figura 14: Preparação de amostras para caracterização.....	53
Figura 15: Etapas de Caracterização e Adsorção das amostras.....	56
Figura 16: Amostras EPS 15 após teste rápido de imersão – 30 seg.	58
Figura 17: Drenagem 24 horas.....	59
Figura 18: Drenagem 48 horas.....	59
Figura 19: Sobreposição das Nanofibras de Poliestireno.....	60
Figura 20: Nanofibras de Poliestireno aderidas ao papel Al.....	61
Figura 21: Substratos avaliados na deposição das nanofibras.....	61
Figura 22: Formação de Nanofibras de Poliestireno.....	62
Figura 23: Nanofibras EPS 10 em MEV.....	63
Figura 24: Análise ampliada das Nanofibras em MEV.....	63
Figura 25: Imagens analisadas para obtenção de diâmetro médio.....	64
Figura 26: Imagens avaliadas para cálculo da porosidade aparente.....	64
Figura 27: Amostra imersa em óleo mineral leve.....	66
Figura 28: Amostras após teste de adsorção.....	66
Figura 29: Amostras após drenagem de óleo.....	67
Figura 30: Amostras EPS 15 após imersão em óleo lubrificante.....	68
Figura 31: Comparativo de adsorção - amostras nanofibras de PS.....	70
Figura 32: Comparativo de adsorção - óleo leve (vaselina).....	71

Figura 33: Comparativo de adsorção - óleo médio (mineral).....	72
Figura 34: Comparativo de adsorção - óleo médio (lubrificante)	73
Figura 35: Comparativo de adsorção geral para nanofibras EPS 15	75
Figura 36: Comparativo de adsorção - teste rápido para nanofibras EPS 15	77
Figura 37: Drenagem de óleo após imersão	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Tópicos de nanoambiente e setores impactados	22
Tabela 2: Comparativo dos estudos relacionados à fabricação de nanofibras	47
Tabela 3: Tipos de óleos para teste de desempenho.....	55
Tabela 4: Resultados nanofibras EPS 10 e EPS 15.....	65
Tabela 5: Capacidade de adsorção – teste curto EPS 10 (15 minutos)	68
Tabela 6: Capacidade de adsorção – teste longo EPS 10 (24 horas).....	69
Tabela 7: Capacidade de adsorção – teste curto – EPS 10 e EPS 15.....	69
Tabela 8: Capacidade de adsorção – óleo leve para amostras EPS 15	71
Tabela 9: Capacidade de adsorção – óleo médio para amostras EPS 15	72
Tabela 10: Capacidade de adsorção – óleo médio para amostras EPS 15	73
Tabela 11: Capacidade de adsorção – teste curto – amostras compactação leve ...	74
Tabela 12: Capacidade de adsorção – teste curto – amostras compactação média	74
Tabela 13: Capacidade de adsorção – teste curto – amostras compactação alta	74
Tabela 14: Capacidade de adsorção – teste rápido para nanofibras EPS 15	76

LISTA DE SÍMBOLOS, ABREVIATURAS E SIGLAS

Δ	– Variação
AJS	– <i>Air Jet Spinning</i>
Al	– Alumínio
ASTM	– <i>American Society for Testing and Materials</i>
CH	– Carbono Hidrogênio
CO_x	– Óxidos de Carbono (CO ₂ + CO)
Cp	– Centipoise
EPR	– Empresas Produtoras de Resíduos
EPS	– Poliestireno Expandido
FIA	– Fundação Instituto de Administração da USP/SP
G^o	– Energia livre de Gibbs
GEE	– Gases causadores do efeito estufa
INEPSA	– <i>International EPS Alliance</i>
ISO	– <i>International Organization for Standardization</i>
kPa	– Kilopascal
LAPROM	– Laboratório de Processamento Mineral
LED	– <i>Light Emitting Diode</i>
mA	– Miliampere
MEV	– Microscópio Eletrônico de Varredura
MF	– Microfiltração
NBR	– Norma Brasileira
NO_x	– Óxidos de Nitrogênio (NO ₂ + NO)
PE	– Polietileno
PET	– Polietileno Tereftalato
pH	– Potencial hidrogeniônico
PLA	– Poli (ácido-láctico)
PLGA	– Poli (ácido-láctico-co-glicólico)
PNRS	– Política Nacional de Resíduos Sólidos
PP	– Polipropileno
PS	– Poliestireno
PU	– Poliuretano
PVC	– Policloreto de Vinila
PEO	– Poli (óxido de etileno)
SBS	– <i>Solution Blow Spinning</i>
S	– Entropia
SGA	– Sistema de Gestão Ambiental
SIS	– Síntese de infiltração sequencial
SLS	– Solução-líquido-sólido

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	14
1.1 JUSTIFICATIVA.....	17
1.2 ESTRUTURA DO TRABALHO	17
2 OBJETIVOS.....	18
2.1 OBJETIVO GERAL.....	18
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
3.1 NANOMATERIAL E O TEMA AMBIENTAL	19
3.2 PRODUÇÃO E RESÍDUOS PLÁSTICOS.....	25
3.2.1 A política dos 5 R's para sustentabilidade	25
3.2.2 Resíduos pós-consumo e reciclagem.....	28
3.2.3 Poliestireno.....	29
3.3 MÉTODOS CONVENCIONAIS DE SEPARAÇÃO ÓLEO/ÁGUA	31
3.4 PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR ADSORVENTES	34
3.4.1 Nanofibras poliméricas	35
3.4.2 Molhabilidade das superfícies.....	37
3.4.3 Aplicabilidade das nanofibras	39
3.5 MÉTODOS DE FABRICAÇÃO DE NANOFIBRAS	40
3.5.1 Fiação por jato de ar.....	44
3.5.2 Estudos relacionados à fabricação de nanofibras	46
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	48
4.1 PRODUÇÃO DE NANOFIBRAS.....	48
4.1.1 Preparo da solução e substratos para deposição das nanofibras	48
4.1.2 Processo de fiação por jato de ar	50
4.1.3 Compactação das nanofibras	51
4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOFIBRAS	52

4.2.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	53
4.2.2	Diâmetro médio, porosidade e densidade aparente	53
4.3	ENSAIO DE IMERSÃO.....	54
4.3.1	Definição de termos específicos.....	54
4.3.2	Classificação do adsorvente e óleo	55
4.4	DESEMPENHO SORVENTE	57
4.4.1	Desempenho Sorvente de Adsorventes – ASTM 726-12	57
4.4.2	Cálculo da adsorvência – ASTM 726-12	57
4.4.3	Cinética de adsorção e drenagem de óleo	58
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	60
5.1	NANOFIBRAS DE POLIESTIRENO.....	60
5.2	CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DAS AMOSTRAS	62
5.2.1	Análise nas nanofibras de poliestireno	62
5.2.2	Resultados: diâmetro médio, porosidade e densidade aparente ..	63
5.3	RESULTADOS COMPARATIVOS DE IMERSÃO	65
5.4	DESEMPENHO SORVENTE	68
5.4.1	Análise comparativa dos óleos de diferentes densidades	70
5.4.2	Avaliação complementar de adsorção e drenagem.....	76
6	CONCLUSÕES.....	79
7	PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS.....	81
	REFERÊNCIAS.....	82

1 INTRODUÇÃO

Os recursos naturais para utilização do homem de modo geral, estão cada vez mais escassos, e a busca pela reutilização ou recuperação desses recursos representa um caminho sustentável à sociedade. A água como recurso essencial para muitas das necessidades humanas, seja nas suas residências ou pela atividade industrial, deve ser aproveitada de forma consciente e, quando possível, a água devidamente tratada deve ser reinserida no meio ambiente.

Desafios relacionados às questões ambientais são intensamente discutidos por diversos meios, sejam nas escolas, universidades, fóruns específicos, organizações e grandes eventos mundiais com objetivo de compartilhar as melhores práticas e políticas públicas para minimizar os impactos ao meio ambiente.

As causas que impactam na poluição atmosférica, das águas e do solo são inúmeras, e as soluções estão cada vez mais disponíveis, tanto para o homem nas suas atividades diárias individuais, quanto para as grandes organizações privadas e governamentais.

Há muitas iniciativas para redução dos impactos ambientais em praticamente todas as áreas, e que estão em contínua avaliação para viabilizá-las economicamente. É fato que enquanto não houver penalidades financeiras e corte de incentivos governamentais, várias boas práticas acabam ficando apenas no nível de projetos e por vezes não são aplicadas onde há conhecida necessidade de mudança.

Para algumas das soluções de problemas de grande impacto ambiental, mudanças simples de postura e de baixo custo são acessíveis para redução da poluição nos diversos meios. Para outros processos mais complexos como processamento de materiais, meios de filtração, contenção de poluentes, o uso da tecnologia tem trazido inúmeros avanços para impedir a contaminação do ambiente, ou minimizar seu impacto.

No que diz respeito à poluição das águas por óleos, seja por processos petroquímicos, têxteis, da indústria em geral, alguns processos convencionais de separação de óleo e água apresentam limitações na eficiência de separação, com altos custos, por vezes podendo gerar uma poluição secundária. Por isso, o desenvolvimento de materiais com capacidade seletiva com propriedades

hidrofóbicas e oleofílicas tem sido estudado como alternativas promissoras para remediação de efluentes emulsionados ou não (WANG, 2015).

A nanotecnologia representa uma parte da ciência que estuda os fenômenos da escala nanométrica, com objetivo de obter soluções inovadoras às necessidades dos homens em todas as áreas, inclusive nas questões ambientais com detecção de poluentes e remediação. Outras aplicações da nanotecnologia podem ser citadas na área da medicina, diagnósticos, tratamentos, agricultura, alimentos, saúde e bem-estar, geração, armazenamento de energia, artigos esportivos, materiais funcionais, revestimentos, computação, eletrônica, entre outros (ABDI, 2010).

A crescente demanda do ser humano por produtos industrializados trouxe consigo consequências de grande proporção. A produção de plásticos para as mais diversas aplicações do dia a dia, representa um grande desafio ao final do seu ciclo de consumo, pois resíduos de embalagens para transporte de utensílios, embalagens de alimentos, recipientes descartáveis, sobras de processamento, além de outros largamente utilizados, não são corretamente destinados ao reuso ou reciclagem. Os dados obtidos da produção geral de plásticos versus o volume que é reciclado, ainda são muito desproporcionais.

A redução da produção destes plásticos, que são na sua maioria de fonte fóssil e não renovável, seria o mais recomendado, pois o problema seria atacado na causa raiz. Entretanto, o mercado de um modo geral apresenta uma grande variedade de produtos e mudanças tecnológicas, que incentivam o consumo cada vez maior, e que inevitavelmente impacta neste contexto. Como consequências têm que procurar uma forma de destinar os resíduos pós-consumo para um aterro, reprocessamento ou reciclagem, quando viável.

Atualmente, em diversos segmentos da indústria, são amplamente utilizados polímeros como matéria-prima para transformação em produtos. A indústria tem aplicado esforços constantes para a diversificação das matérias-primas renováveis com o objetivo de reduzir progressivamente o nível das emissões dos gases causadores do efeito estufa (GEE), como por exemplo, o biopolímero (plástico verde) a partir da cana-de-açúcar e que vem aumentando progressivamente o uso de gás natural, combustível menos intensivo em emissões de GEE quando comparado ao destilado de petróleo bruto (BRASKEM, 2016). Apesar de alguns polímeros possuírem alternativas de processamento mais sustentáveis a reutilização ou reciclagem

dependerá do tipo do polímero e do custo para tal processo, que pode representar um valor econômico atrativo às indústrias.

O poliestireno é um polímero bastante utilizado pela indústria em diversas aplicações e formatos, seja pelo seu baixo custo, bem como pelas suas propriedades mecânicas e térmicas, por exemplo. Quando comparados a outros polímeros comerciais, o poliestireno possui uma desvantagem no que se refere à viabilidade de reciclagem, devido ao baixo valor agregado e muitas vezes acabam nos lixões ou aterros poluindo ainda mais os solos e águas. Na Figura 1 é ilustrado um exemplo de resíduos de poliestireno expandido (EPS).

Figura 1: Exemplo de resíduos de poliestireno expandido



Fonte: (CORREIO POPULAR, 2018).

O fato deste polímero EPS possuir baixa densidade e ocupar grandes volumes, não o torna atrativo para reciclagem, além da geração dos custos de transporte e armazenamento pelo espaço ocupado, o produto da reciclagem é de baixo retorno.

Na linha de prevenção de poluição e remediação de efluentes líquidos, uma das alternativas é o uso de membranas de filtração, que podem ser produzidas por diferentes materiais, entre eles, os resíduos de plásticos pós-consumo. Pesquisas na área de nanofiltração apresentam resultados interessantes nas taxas de adsorção de poluentes nos efluentes líquidos. Nanofibras podem ser obtidas por processos que aproveitam estes resíduos plásticos descartados pelo homem, tornando-os de maior valor agregado, maior valor aos produtos obtidos quando comparados aos materiais obtidos por uma reciclagem convencional.

1.1 JUSTIFICATIVA

A crescente demanda de materiais poliméricos em embalagens do cotidiano é uma realidade que tem suas consequências para o meio ambiente. Enquanto o homem caminha a passos lentos na conscientização do menor consumo, e na preservação de recursos naturais, observa-se uma tendência cada vez mais crescente e acelerada na geração de resíduos.

O presente trabalho propõe o aproveitamento de parte destes resíduos, no caso o poliestireno expandido, também comercialmente conhecido por isopor, para produção de nanofibras de alta adsorção para remediação de águas contaminadas por óleos.

Entre as alternativas de reciclagem, a produção de nanofibras possui potencial para aumentar o valor agregado do resíduo, e a sua aplicação visa minimizar o impacto em solos e águas.

1.2 ESTRUTURA DO TRABALHO

Este estudo está organizado em 7 capítulos. Neste primeiro são apresentadas a introdução com uma contextualização do tema desenvolvido neste trabalho, relacionando a necessidade de aproveitamento de resíduos e potencialidades da aplicação de nanofibras e a justificativa deste trabalho. No capítulo dois são apresentados o objetivo geral e objetivos específicos a serem alcançados neste trabalho.

Na estrutura do terceiro capítulo, são tratados os tópicos de: Nanomaterial e o tema ambiental; Produção e resíduos plásticos; Métodos convencionais de separação óleo/água; Processo de separação por adsorventes; e Métodos de fabricação de nanofibras.

No quarto capítulo está detalhada a metodologia para obtenção das nanofibras. Os resultados da caracterização morfológica da estrutura das fibras produzidas e teste de desempenho sorvente são discutidos no quinto capítulo. No sexto capítulo de conclusões, onde serão observados se os objetivos foram alcançados durante este trabalho, finalizando no sétimo capítulo com a proposição de trabalhos futuros dentro do tema de nanofibras de poliestireno.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem por objetivo avaliar o processo de obtenção de nanofibras poliméricas a partir de resíduos pós-consumo de poliestireno expandido, visando à formação de fibras para mantas adsorventes com potencial aplicação na remediação de efluentes líquidos contaminados com óleos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a viabilidade técnica do processo de produção de nanofibras pela fiação por jato de ar;
- Analisar a morfologia das nanofibras por microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Empregar metodologia baseada na norma ASTM F726-12 para análise da capacidade de adsorção das nanofibras;
- Comparar a adsorvência das mantas de nanofibras de poliestireno para óleos de diferentes densidades.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O crescimento do consumo pela sociedade de maneira geral, desencadeia uma demanda por extração de recursos naturais, por processamento de materiais e conseqüentemente na produção de bens de consumo, os quais podem impactar o meio ambiente. Neste contexto, os nanomateriais são apresentados como uma opção inovadora na otimização destes processos nas mais variadas aplicações.

Esta revisão bibliográfica está dividida em conceitos de nanomateriais e o tema ambiental, na qual é feita uma abordagem das iniciativas atuais e desafios, seguido pelo item que trata da produção e resíduos plásticos com as informações de mercado em relação aos montantes dos plásticos processados e comercializados, com algumas das principais aplicações do cotidiano. Na sequência, são apresentados os métodos convencionais de separação óleo/água seguida da revisão sobre adsorventes poliméricos, propriedades das superfícies adsorventes, algumas aplicações, fechando a revisão com os métodos de fabricação de nanofibras, o processo de fiação por jato de ar e alguns dados obtidos por pesquisadores no uso desta técnica.

3.1 NANOMATERIAL E O TEMA AMBIENTAL

À medida que as nanotecnologias continuam a se desenvolver, os termos e definições para facilitar a comunicação tornaram-se cada vez mais específicos e precisos. Para muitas comunidades, o significado de termos tais como nanoescala, nanomaterial e nanotecnologia são inferidos pela aplicação lógica da unidade de medida do padrão internacional. O prefixo 'nano-' significa especificamente uma medida em 10^{-9} unidades, e a natureza desta unidade é determinada pela palavra que se segue (ISO, 2015a).

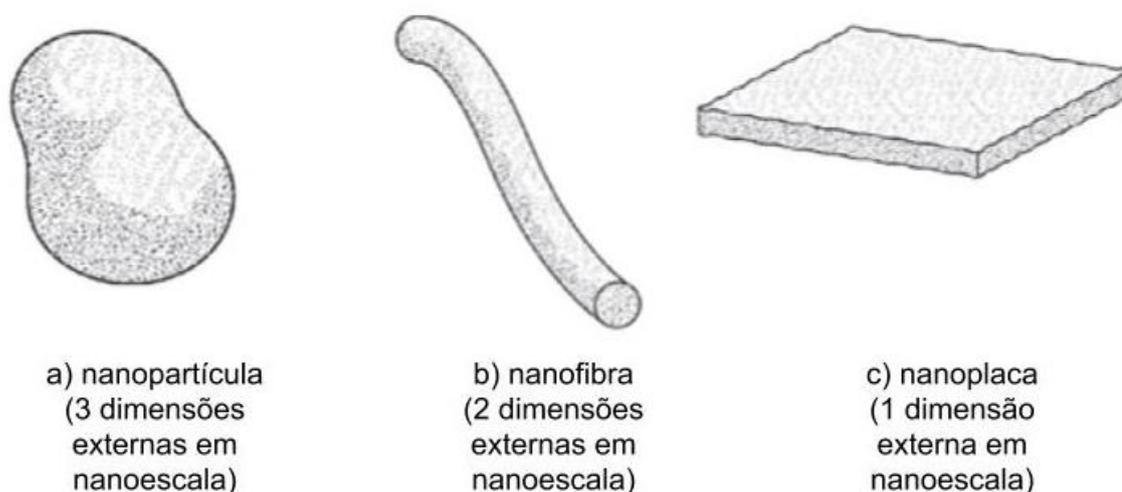
Conforme termos principais da norma ISO/TS 80004-1 (ISO, 2015a), os efeitos dependentes do tamanho, especificamente das interações célula-partícula e as interações ambientais relacionadas à nanotecnologia, envolvem estruturas abaixo de 1 nanômetro e acima de 100 nanômetros.

O desenvolvimento de terminologia está ocorrendo em um ritmo intenso e precisa ser sensível às necessidades das partes interessadas. À medida que o conhecimento se expande, uma terminologia robusta precisará transmitir efetivamente

não apenas as métricas baseadas em tamanho e formato dos nanomateriais, mas também os aspectos baseados em desempenho de nano-objetos produzidos intencionalmente e materiais nanoestruturados em suas definições.

De acordo com a norma ISO/TS 80004-2 (ISO, 2015b), o tamanho e a forma dos nano-objetos são muitas vezes intrínsecos à sua função, por isso a descrição e a medição do seu tamanho e forma são importantes e devem ser considerados com cuidado. As três formas básicas referidas nesta norma estão ilustradas na Figura 2.

Figura 2: Esquema das três formas básicas de nano-objetos



Fonte: Adaptado de ISO TS 80004-2 (2015b).

Objetos com uma ou mais dimensões externas em nanoescala podem ter propriedades que os tornam componentes-chave de materiais e sistemas, resultando em melhor desempenho em contrapartes convencionais. Esses nano-objetos geralmente têm propriedades que não são simples extrapolações das propriedades de sua forma maior, com essas novas propriedades chamadas propriedades emergentes, descontínuas ou transformadoras (ISO, 2015b).

Vários outros parâmetros, além do tamanho e da forma, também são intrínsecos à função e aos fenômenos exibidos pelas nanopartículas. Esses parâmetros incluem composição, morfologia, estrutura cristalina e característica da superfície, os quais podem ter uma grande influência nos principais fenômenos da nanoescala exibidos por nano-objetos. Tais fenômenos incluem propriedades magnéticas, ópticas, catalíticas, eletrônicas e outras.

A partir das definições destas normas internacionais que transcendem a barreira da escala de tamanho para os nanomateriais, este estudo utilizou a terminologia de nanofibras para aquelas fibras produzidas através de fiação por jato de ar. Pesquisadores obtiveram nanofibras em processos similares de fabricação com resultados que variaram da escala nano à submicrométricos, conforme a revisão apresentada durante este trabalho.

Novos termos foram surgindo na área de nanotecnologia associada à sustentabilidade e com isso o crescimento do número de trabalhos relacionados ao tema nesta última década.

A definição de nanoambiente, segundo Science-Metrix (2008), refere-se às interações entre nanoestruturas e o meio ambiente, tendo em vista o desenvolvimento de dispositivos e processos para controle de poluição, remediação, tratamento de resíduos e gestão ambiental, bem como estudos de toxicidade e bioacumulação, para avaliar os riscos advindos do uso de nanotecnologias.

No Brasil, o escopo da área de nanoambiente pode ser expandido para abranger as oportunidades inerentes à biodiversidade e à agropecuária, que vão desde o uso de insumos agrícolas e produção de alimentos até a inclusão do conceito de biorrefinaria, explorando-se também o uso da nanotecnologia para a produção de novos materiais (plásticos, resinas, fibras, elastômeros e, possivelmente, outros produtos) de fontes renováveis (ABDI, 2010).

Dos estudos realizados dentro do tópico nanoambiente, alguns deles geram impactos em setores da economia, como setores industriais em geral, agroindústrias, alimentos, têxtil, medicina e saúde, higiene, perfumaria, cosméticos, plásticos, petróleo, gás natural, petroquímica, biocombustíveis e meio ambiente, com destaque na Tabela 1, aqueles relacionados a tratamento da água e resíduos.

Tabela 1: Tópicos de nanoambiente e setores impactados

Tópicos	Descritivo	Setores impactados
Nanossensores para aplicação ambiental	Compreendem sensores nanoestruturados para detecção e/ou quantificação de pesticidas, nutrientes e metais; biossensores baseados em enzimas e material genético para detecção e/ou quantificação de contaminantes ou nutrientes orgânicos de origem agrícola, industrial e natural presentes em água, em solos, atmosfera e nos produtos agrícolas.	Agroindústrias, biocombustíveis e meio ambiente
Membranas e filtros para uso ambiental	Referem-se a membranas e filtros nanoestruturados com a propriedade de permitir o transporte seletivo de componentes de uma mistura em seus componentes líquidos ou em fase gasosa.	Setores industriais em geral, agroindústrias e meio ambiente
Nanodispositivos para tratamento de água e resíduos	Referem-se a interações entre nanoestruturas e o meio ambiente, tendo em vista o desenvolvimento de dispositivos e processos para separação, tratamento e remediação de resíduos.	Setores industriais em geral, agroindústrias e meio ambiente
Análise de ciclo de vida de nanomateriais	Compreende o desenvolvimento de metodologias para análise de ciclo de vida, análises toxicológicas, reprocessamento e reciclagem, e aspectos de legislação e regulamentação para emissão de relatórios de impacto ambiental.	Nanometrologia, sociedade, educação e meio ambiente

Fonte: Adaptado de ABDI (2010).

O equilíbrio ambiental e o bem-estar social são essenciais para o progresso, onde as necessidades da humanidade exigem que se recorra aos avanços tecnológicos que, por sua vez, geram riscos. Apesar do desenvolvimento tecnológico e o econômico ser imprescindível e desejável, não pode vir desacompanhado das preocupações éticas, sociais e jurídicas, em descompasso com o comprometimento da qualidade de vida das gerações presentes e futuras (SEBASTIÃO, 1998).

Nesse íterim, é essencial que se desenvolvam políticas públicas adequadas ao desenvolvimento nanotecnológico, a fim de regulamentá-lo e incentivá-lo, aliando a máxima tecnológica com vistas ao desenvolvimento sustentável, posto que as inovações em escala nano poderão contribuir na busca pela eficiência energética renovável e para a proteção do meio ambiente, salvaguardando o direito fundamental ao meio ambiente ecologicamente equilibrado (FORNASIER; ROGERIO, 2016).

Um termo bastante estudado dentro da nanociência é a Nanotoxicologia, que tem sido objeto de inúmeros trabalhos nos últimos anos. Na mesma proporção em que são descobertos novos nanomateriais das mais diversas fontes e com funções inovadoras, há um aumento das preocupações relacionadas com estes materiais nanoparticulados que podem impactar na vida humana e no ambiente.

Os nanomateriais por possuírem características físico-químicas diferentes de seus precursores, devido ao elevado número de átomos na sua superfície, possuem elevada reatividade e dificuldade no seu manuseio, o que dificulta a sua avaliação e requer desenvolvimento de adaptações nas técnicas analíticas para observação dos aspectos toxicológicos, por exemplo.

As incógnitas referentes aos nanomateriais, não incluem apenas a natureza dos nanomateriais, que podem ser encontradas no caminho da comercialização, mas as propriedades desses materiais e até mesmo os usos e práticas de manuseio para nanomateriais, mas também o risco ambiental do transporte, persistência versus transformação e atividades biológicas, incluindo toxicidade (BOTTERO et al, 2015).

Um outro aspecto importante para ser considerado é que diferentes métodos de obtenção e processamento de nanomateriais podem gerar subprodutos diversos com impurezas em quantidades indeterminadas, o que sugere um aprofundamento no estudo da interação de cada tipo de nanomaterial para com o meio, seres humanos e outros receptores ambientais.

Bottero et al (2015), definiu que o desafio em nano-ecotoxicidade é trabalhar com uma abordagem interdisciplinar com pouca informação disponível sobre as quantidades de nanomaterial que poderiam ser liberadas ao longo do ciclo de vida, tendo em conta a complexidade das matrizes ambientais. Isto requer avaliar a exposição, as biotransformações, a biodistribuição e os efeitos biológicos dos nanomateriais em doses ambientalmente relevantes e em longo prazo.

Os meios tradicionais para reduzir o tamanho do produto, aumentar a funcionalidade e melhorar as capacidades de computação estão se tornando difíceis e caros a cada dia que passa. Por outro lado, a indústria está se beneficiando dos avanços da nanotecnologia com numerosas aplicações, incluindo aquelas em sensores mais inteligentes, elementos lógicos, chips de computador, dispositivos de armazenamento de memória, optoeletrônica, computação quântica, entre outras aplicações que se beneficiam do desenvolvimento em nanotecnologia com relação à sustentabilidade e eficiência energética (MARKOVIC et al, 2012).

Segundo Thavasi et al (2008), conhecidas as ameaças à segurança energética e do meio ambiente, o foco deve ser redirecionado o mais rapidamente possível, enfrentando os desafios e conduzindo a pesquisa global para o desenvolvimento de tecnologias e dispositivos para a conversão, armazenamento e conservação de

energia limpa, em um ambiente limpo, do ponto de vista de uso dos recursos naturais como o ar e a água.

As vantagens inerentes aos produtos confeccionados a partir de nanomateriais estão presentes em muitos campos de aplicação e exibem uma tendência próspera em um crescimento rápido da nova nanotecnologia. Um desafio na aplicação dos nanomateriais está associado à sua manipulação por interferências associadas às incertezas causadas pelos nanomateriais, pelas suas propriedades diferenciadas, o que torna muito mais difícil para a sua detecção ou a pesquisa de monitoramento (YAO et al, 2013).

Do ponto de vista ético Schwarz (2009) examinou a fundo o termo "*green nano*" (nanotecnologia verde), pois comumente é associado com a sustentabilidade. No seu trabalho, o autor cita um "nanomundo verde" no qual os processos de produção são otimizados e a produção livre de resíduos se torna uma possibilidade, onde substâncias nocivas podem ser identificadas e removidas sem deixar vestígios. No entanto, Schwarz entende que o discurso não é alinhado com a realidade atual.

O termo Nanotecnologia Verde se autodenomina como uma tecnologia ambientalmente amigável e inovadora. O compromisso geral da nanotecnologia verde é de controlar a matéria e moldar o mundo "átomo por átomo" dentro do contexto de uma promessa verde (NSTC, 1999).

De acordo com Schmidt (2007), como instrumentos de sustentabilidade, as nanotecnologias só podem se desenvolver ainda mais com a disseminação de nano práticas e tecnologias verdes de forma mais abrangente. Schmidt destacou que a nanotecnologia verde apresenta uma perspectiva de sonho duplo: novos produtos podem ser construídos a partir do zero, de acordo com princípios de sustentabilidade, e produtos mais antigos que são pelo menos potencialmente prejudiciais ao meio ambiente podem ser substituídos por produtos "mais verdes".

Schwarz (2009) afirma que a nanotecnologia verde não é algo radicalmente novo ou espetacularmente inesperado; em vez disso, faz parte de um horizonte familiar, ou seja, da química verde estabelecida. Isso serve para canalizar visões dessa tecnologia-chave dedicada à ideia de um potencial quase ilimitado de mudança: os pesquisadores asseguram que "um casamento forte entre nanotecnologia e química verde / engenharia é a chave para construir uma sociedade ambientalmente sustentável no século 21".

3.2 PRODUÇÃO E RESÍDUOS PLÁSTICOS

Atualmente a produção de resinas termoplásticas no mundo é de aproximadamente 274 milhões de toneladas ao ano, onde o Brasil participa com 6,4 milhões de toneladas dessa produção concentrada em PE, PP, PVC, PET e as “resinas de engenharia”. Segundo ABIPLAST (2018), o consumo de transformados plásticos em 2017 foi cerca de 6,5 milhões de toneladas no Brasil, e dessa produção o PS e o EPS juntos fecharam em 8,1%.

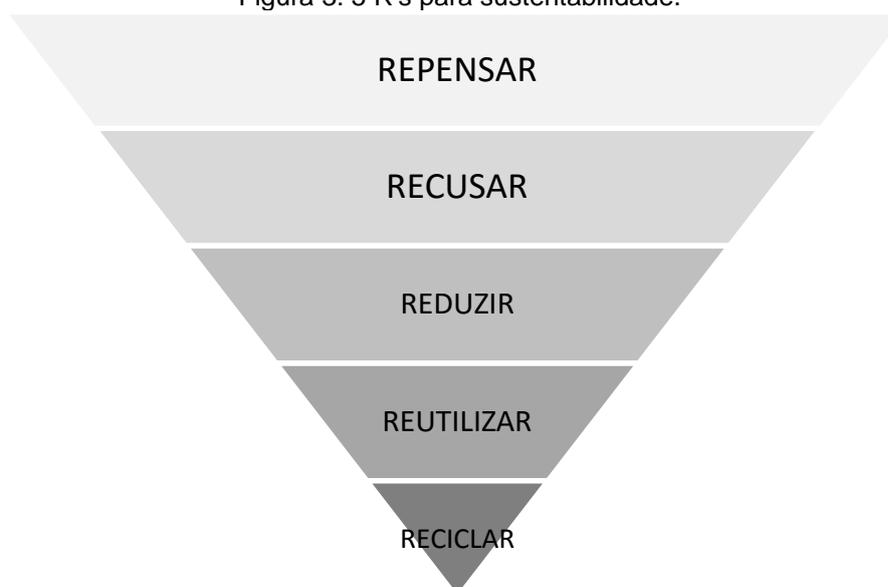
O setor de transformação de material plástico é entendido como o terceiro elo da cadeia petroquímica (SINDIPLAST, 2011). É o responsável pela transformação da resina termoplástica (grânulo/pellet), por meio de processos como extrusão (55%), injeção (36%), rotomoldagem (2%), termoformagem à vácuo (1%), etc., em produtos plásticos para as mais variadas aplicações, desde embalagens para alimentos, itens para a construção civil, peças automotivas e produtos hospitalares (ABIPLAST, 2018).

Desse total de transformados plásticos, aqueles que possuem um ciclo longo de vida (acima de 5 anos), correspondem a 52% da produção, sendo que a construção civil é o setor com maior consumo em torno de 25%, seguido do setor de autopeças com 8%. Já os transformados plásticos de ciclo curto de vida (até 1 ano), correspondem a 31,1% da produção e destes 24,6% são embalagens para indústria alimentícia (ABIPLAST, 2018).

3.2.1 A política dos 5 R's para sustentabilidade

Pode-se dizer que as preocupações com a coleta, o tratamento e a destinação dos resíduos sólidos representam apenas uma parte do problema ambiental. Vale lembrar que a geração de resíduos é precedida por uma outra ação impactante sobre o meio ambiente - a extração de recursos naturais (MMA, 2017). A política dos 5 R's ilustrada na Figura 3 deve priorizar a redução do consumo e o reaproveitamento dos materiais em relação à sua própria reciclagem.

Figura 3: 5 R's para sustentabilidade.



Fonte: Adaptado de MMA (2017).

Os 5 R's fazem parte de um processo educativo que tem por objetivo uma mudança de hábitos no cotidiano dos cidadãos. A questão-chave é levar o cidadão a repensar seus valores e práticas, reduzindo o consumo exagerado e o desperdício (MMA, 2017).

O conceito dos 5 R's é um eixo orientador de uma das práticas mais necessárias ao equacionamento da questão dos resíduos sólidos e ao sucesso da PNRS (Política Nacional dos Resíduos Sólidos) e demais planos, projetos e ações decorrentes, principalmente àqueles ligados à minimização da quantidade de resíduos a serem dispostos e à viabilização de soluções ambientais, econômicas e sociais adequadas (BRASIL, 2010).

Segundo Cagna (2013), os 5 R's são cinco ações que visam reduzir a geração de resíduos, a ideia parte do princípio fundamental que a redução do consumo é a forma mais eficiente de alcançar esse objetivo, mas quando o consumo for necessário deve-se levar em conta o impacto envolvido na produção do que se está consumindo e qual é a melhor forma de reutilizá-lo após seu uso. A seguir está uma breve descrição de cada um dos 5 R's.

Repensar – o ato de adquirir um determinado produto ou matéria-prima deve passar por uma reflexão breve ou mais detalhada. No contexto do indivíduo que adquire um produto para seu consumo pontual ou frequente, cabe analisar a real necessidade, e os possíveis danos deste produto ao meio ambiente. Do ponto de vista

de uma indústria, por exemplo, é fundamental uma análise de ciclo de vida do produto antes da inclusão de certo produto ou matéria-prima em seu processo produtivo. Parte significativa dos danos causados por um produto não está em seu descarte, mas sim em seu processo de produção e em seu uso, por isso é importante conhecer o ciclo de vida daquele produto, ou seja, todos os impactos envolvidos durante o ciclo produtivo, desde a extração da matéria prima até o descarte.

Recusar – “somos responsáveis pelas escolhas que fizemos”, e neste aspecto de consumir produtos que são comercializados de diferentes processos e origens, tem-se a opção de recusar aqueles que gerem maior impacto socioambiental. Os 5 R's apresentam um conjunto de ações que tendem a tornar a atitude de consumir e descartar algo mais racional, priorizando a qualidade de vida e sustentabilidade (CAGNA, 2017).

No dia-a-dia podem ser feitas escolhas simples como na compra de produtos com embalagens retornáveis ou biodegradáveis, ao invés dos descartáveis. Outro ponto importante é ter conhecimento das empresas fabricantes que possuam compromisso com as questões ambientais e que busquem continuamente otimizar e melhorar seus processos de fabricação.

Reduzir – é fundamental que o homem passe a consumir com mais qualidade, evitando o que for desnecessário sempre que possível. Algumas práticas cotidianas como a escolha por lâmpadas LED, pilhas recarregáveis, alimentos a granel, são exemplos de economia e redução do resíduo. Este conceito envolve não só mudanças comportamentais, mas também novos posicionamentos do setor empresarial como o investimento em projetos de ecodesign e ecoeficiência, entre outros.

Reutilizar – ou reaproveitar pode aumentar a vida útil dos materiais e o combate à obsolescência programada, entre outras ações de médio e grande alcance. É importante ampliar a relevância do conceito, muitas vezes confundido e limitado à implantação de pequenas ações de reutilização de materiais que resultam em objetos ou produtos de baixo valor agregado, descartáveis e/ou sem real valor econômico ou ambiental. Estas práticas têm sido comumente disseminadas como solução para o sério problema de excesso de geração e disposição inadequada de resíduos e compõem muitas vezes, em escolas e comunidades, grande parte do que é considerado como educação ambiental.

Reciclar – a reciclagem deve ser o último recurso na segregação dos materiais, por isso da importância dos primeiros 4 R's citados. Quando não houver mais

nenhuma opção de processo sem transformação, ou seja, que necessite de energia para a reciclagem propriamente dita, então os materiais devem ser encaminhados adequadamente, com a devida separação e classificação dos resíduos às empresas habilitadas a tais processos de reciclagem, desta forma reduzindo recursos naturais e a poluição ambiental.

Os resíduos sólidos que, depois de esgotadas todas as possibilidades de tratamento e recuperação por processos tecnológicos disponíveis e economicamente viáveis, não apresentem outra possibilidade que não a disposição final ambientalmente adequada, define o conceito de rejeito (BRASIL, 2010).

3.2.2 Resíduos pós-consumo e reciclagem

De acordo com o mapeamento da indústria de reciclagem realizado pela FIA (Fundação Instituto de Administração da USP/SP), estima-se no ano de 2015 foram retiradas do meio ambiente 681 mil toneladas de resíduos plásticos pós-consumo, que originaram mais de 615 mil toneladas de materiais plásticos reciclados (ABIPLAST, 2017).

Entre os tipos de plásticos reciclados no Brasil, 63% das empresas recicladoras atuam com vários tipos, 22% só reciclam Polietileno (PE), 8% somente Polietileno Tereftalato (PET), 5% apenas Polipropileno (PP) e 2% só reciclam Poliestireno (PS). Sendo que a maioria das empresas faz a granulação (pelletização) dos recicláveis, e 33% chegam à fase de reprocessamento e transformação (ABIPLAST, 2017).

Os processos de reciclagem de plásticos evitam a sua disposição em aterros sanitários, minimizando o problema da falta de espaço, principalmente nas grandes cidades, com reflexos positivos sobre os aspectos ambientais da cadeia. Ao voltar para o ciclo produtivo, este material gera economia de recursos naturais, de energia elétrica e de água consumidos na produção de matérias-primas virgens. A reciclagem também introduz recursos econômicos, pela agregação de valor a um resíduo.

Práticas de reciclagem energética ou química apenas deverão ser adotadas depois de esgotadas todas as possibilidades de reciclagem mecânica.

Basicamente, existem duas fontes de materiais para a reciclagem mecânica de materiais plásticos: pós-consumo doméstico ou industrial. A reciclagem mecânica consiste na conversão dos descartes plásticos em grânulos, que podem ser reutilizados pelo setor produtivo na confecção de outros produtos.

Os processos de reciclagem são semelhantes, apenas diferindo na fonte da matéria-prima, a saber: Pós-consumo - Materiais provenientes de resíduos gerados no consumo doméstico, industrial ou comercial (embalagens, produtos plásticos descartados etc.) adquiridos de cooperativas de catadores, postos de entrega voluntária, coleta seletiva, etc. (SINDIPLAST, 2011).

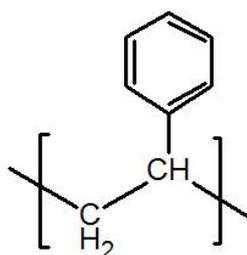
A adequada destinação de resíduos sólidos é uma das muitas exigências legais que as Empresas Produtoras de Resíduos (EPRs) têm que atender com vistas ao cumprimento da Política Nacional de Resíduos Sólidos – PNRS (BRASIL, 2010).

O setor ambiental se desenvolveu amparado pelas necessidades de atendimento à legislação por parte das EPRs, e em especial aquelas certificadas na NBR ISO 14001, uma vez que o seu Sistema de Gestão Ambiental (SGA) exige, dentre outros requisitos, a rastreabilidade da destinação (ABNT, 2015).

3.2.3 Poliestireno

Os polímeros sintéticos são obtidos através de reações (polimerizações) de moléculas simples (monômeros) fabricados comercialmente. Como exemplos destes polímeros pode-se citar o polipropileno, polietileno, poliestireno, as resinas epóxi, fenólicas e outras. A seguir, a estrutura molecular do poliestireno ilustrada na Figura 4:

Figura 4: Estrutura molecular do poliestireno



Fonte: (MORASSI, 2013).

Estando na forma de poliestireno expandido (EPS – *Expanded Polystyrene*), composto basicamente de 2% de poliestireno e 98% de vazios contendo ar, inodoro, reciclável, não poluente, fisicamente estável, é sem dúvida um material isolante da melhor qualidade nas temperaturas de -70° a 80° Celsius. É produzido em duas versões: Classe P, não retardante à chama, e Classe F, retardante à chama. É

classificado em 3 grupos de massa específica aparente: I - de 13 a 16 kg/m³, II - de 16 a 20 kg/m³, III - de 20 a 25 kg/m³ (ABRAPEX, 2017).

O poliestireno expandido (EPS) é amplamente reconhecido como uma escolha segura de embalagens para uso em contato com alimentos por agências reguladoras governamentais em todo o mundo. Devido à sua versatilidade, o EPS oferece economias significativas em termos de design e desenvolvimento, montagem de produtos e custos de distribuição. Isso minimiza as perdas em processo, o que representa economia e otimização de recursos valiosos (EPS RECYCLING, 2017).

Há uma grande preocupação pelo aproveitamento do poliestireno pós-consumo, por isso deve-se buscar alternativas ao final do ciclo de vida para minimizar o impacto destes resíduos, que indicam baixos percentuais de reutilização ou reciclagem, pelos dados apresentados anteriormente no item sobre resíduos pós-consumo e reciclagem. A seguir ilustração da Figura 5 de embalagem de alimentos em poliestireno, a qual não é possível reutilizar para mesma finalidade, porém com potencial interessante na sua reciclagem, ou como matéria-prima para reprocessamento de outras formas de matéria-prima.

Figura 5: Embalagem de alimentos em PS



Fonte: (SETOR RECICLAGEM, 2017).

Segundo EPS RECYCLING (2017), *The International EPS Alliance* (INEPSA), o EPS tem um poder calorífico muito elevado, superior ao do carvão, e pode ser queimado com segurança dentro de unidades de recuperação de energia, ou incineradores, sem liberar fumos tóxicos ou prejudiciais para o ambiente. Chaukura et al (2016) referem-se a alguns trabalhos que propõem a transformação do poliestireno

em produtos de maior valor agregado, reduzindo o descarte e permitindo aproveitamento e menor impacto ambiental.

Atualmente poucos países como a Alemanha, Japão, Noruega, Rússia e Suécia, Suíça possuem políticas ambientais que incluam a incineração como opção para destinação de resíduos. Especialmente nos países em desenvolvimento, onde há uma precariedade de instalações e informações de descarte, os resíduos de poliestireno podem representar sérios riscos se descartados no ambiente indevidamente ou queimados em equipamentos inapropriados, sem separador de gases tóxicos e demais componentes após a queima.

Chaukura et al (2016) constataram que, uma grande parte do poliestireno nas suas formas expandidas e de alto impacto, depois de utilizadas são dispostas em aterros ou incinerados em países desenvolvidos. Enquanto isso, em países em desenvolvimento, os resíduos de poliestireno são raramente reciclados, e por vezes, são queimados a céu aberto. Isso ocorre porque o custo do poliestireno é relativamente baixo e os métodos de reciclagem convencionais transformam em materiais de menor valor, como óleo combustível ou resina reciclada. Além disso, a incineração provoca de modo geral a geração de gases causadores do efeito estufa como óxidos de carbono (COx) e de nitrogênio (NOx).

Devido à sua baixa densidade, o poliestireno expandido pode ser facilmente dispersado pelo vento no ambiente, criando um incômodo visível. O poliestireno é um material não biodegradável, persistindo muitas vezes no ambiente e se acumulando em aterros, resultando em redução da capacidade destes (RUZIWA et al, 2015).

Os resíduos de poliestireno podem ter uma aplicação de maior valor agregado quando transformados em fibras ou membranas para tratamento ou remediação de águas. Alguns solventes orgânicos, como clorofórmio, por exemplo, são utilizados para diluição destes resíduos, e posterior produção de fibras sorventes (CHAUKURA et al, 2016).

3.3 MÉTODOS CONVENCIONAIS DE SEPARAÇÃO ÓLEO/ÁGUA

As atuais tecnologias e infraestrutura de tratamento de água e esgotos estão atingindo seu limite para fornecer a qualidade da água adequada para atender às necessidades humanas e ambientais.

Os métodos convencionais de separação óleo/água, tais como coagulação, filtração, floculação, separação por gravidade, centrifugação, entre outros apresentam baixa eficiência, altos custos de operação, além de gerar poluentes secundários (WANG, 2015).

Uma das soluções potenciais para uma gama de questões ambientais relacionadas à água tem sido o uso de membranas de filtração no tratamento de efluentes líquidos.

Morandi (2011) cita o uso de membranas em variados processos e aplicações, principalmente para o tratamento de água, pois apresentam uma eficiente separação de material orgânico ou inorgânico, dissolvidos ou em suspensão, em estado líquido ou gasoso.

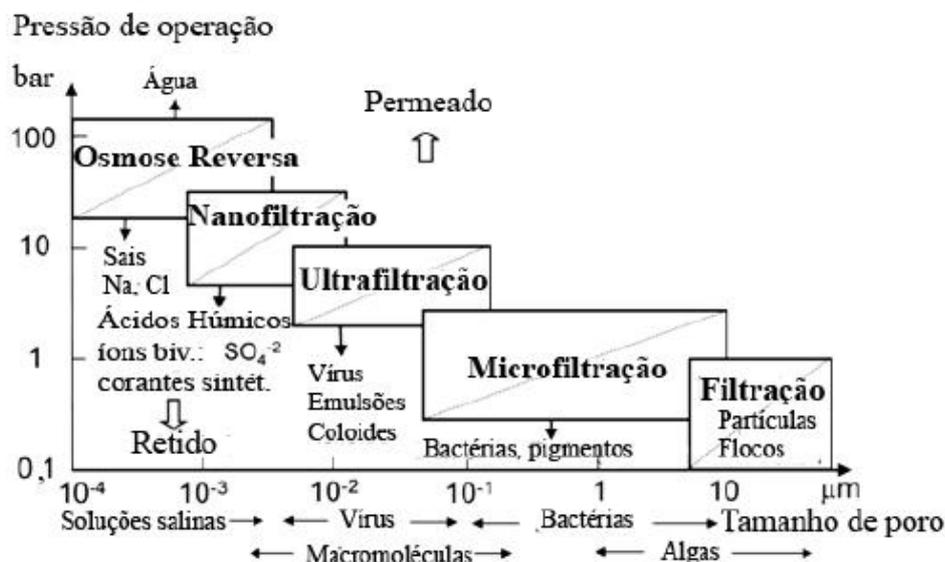
Membranas são camadas seletivas comumente usadas para a separação de íons, nano, micro e macromoléculas, vírus, bactérias, coloides e substâncias particuladas de águas residuais. Além de seletivas, membranas devem ser térmicas, química e mecanicamente resistentes. O efeito de separação decorre da característica de semipermeabilidade inerente à membrana. Processos que utilizam membranas filtrantes, cuja força motriz é a diferença de pressão, são geralmente classificados em quatro categorias, de acordo com o tamanho de poro ou massa molar de corte das membranas: microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa (MORANDI, 2011).

Segundo Peig (2017) “estes métodos de filtração diferenciam-se pelo tamanho dos compostos que são capazes de reter. De um modo geral, as membranas podem ser divididas em dois grandes grupos. As membranas densas (ou não-porosas) das quais fazem parte a Osmose Reversa e a Nanofiltração e as membranas porosas das quais fazem parte a Microfiltração e a Ultrafiltração”.

A maior diferença entre os processos de separação por membranas, além do tipo da membrana porosa ou densa, está na pressão transmembrana, à qual os custos de operação estão intimamente associados.

Na Figura 6 se apresentam, de modo esquemático, os principais processos de separação por membranas, que utilizam a diferença de pressão através da membrana como força motriz e as faixas de pressão correspondentes.

Figura 6: Principais processos de separação por membranas



Fonte: Adaptado de Siegrist e Joss (2004).

A microfiltração (MF) é o processo de separação com membranas mais próximo da filtração clássica. Utiliza membranas porosas com poros na faixa entre 0,1 e 10 μm (100 e 10.000 nm), sendo, portanto, indicado para a retenção de bactérias, protozoários, maioria dos vírus e materiais em suspensão e emulsão. Como as membranas de MF são relativamente abertas, as pressões empregadas como força motriz para o transporte são pequenas, dificilmente ultrapassando 300 kPa. Na MF o solvente e todo o material solúvel permeiam a membrana. Apenas o material em suspensão é retido (HABERT et al, 2006).

Ultrafiltração é também conhecida como filtração molecular. É uma técnica de separação por membrana utilizada para segregar substâncias de acordo com o peso e tamanho molecular, sendo baseada em um diferencial de pressão através da membrana semipermeável. É um processo conduzido de pressão, operando numa faixa mais baixa de 100-1.000 kPa (VIGNESWARAN et al, 2012).

A nanofiltração tem sido preconizada para o tratamento de águas substituindo o tratamento clássico convencional para abrandamento de águas, para desinfecção de águas sem os subprodutos da operação de tratamento e para remoção de compostos orgânicos traços, em substituição a sistemas adsortivos ou de troca iônica. Normalmente, a nanofiltração em membranas é precedida de microfiltração ou ultrafiltração, com a função de remover sólidos em suspensão e dissolvidos, que dificultariam a operação (SCOTT, 1997).

Osmose reversa é também conhecida como hiperfiltração, refere-se ao fato que pressão aplicada deve exceder a pressão osmótica da alimentação, antes que a água seja forçada através da membrana. O fluxo osmótico da água é contrário à pressão aplicada. Membranas deste tipo possuem uma camada externa não porosa “densa” que permite o transporte da água (SCOTT, 1997).

Os recentes avanços na nanotecnologia oferecem oportunidades de desenvolvimento para a próxima geração de sistemas de abastecimento de água, com processos altamente eficientes, modulares e multifuncionais, proporcionando soluções de tratamento de água e de águas residuais de alto desempenho e a custos acessíveis que dependem menos de grandes infraestruturas (QU et al, 2013).

Outro caminho na produção de membranas é a combinação de polímeros como poliestireno (PS) e policloreto de vinila (PVC), onde foram observadas suas propriedades sorventes para derrames de petróleo apresentando elevada adsorção quando comparadas às membranas de polipropileno comercialmente disponíveis (ZHU et al, 2011). Estes sorventes mistos mostraram capacidades de sorção de 38 a 146 g/g para óleos de motor e diesel, que são considerados óleos não brutos e de baixa viscosidade.

3.4 PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR ADSORVENTES

Os materiais sorventes podem ser classificados como sintéticos ou naturais. Aqueles de origem polimérica (poliuretano, poliestireno, polietileno, polipropileno, poliamida, por exemplo) são ditos sintéticos. Em relação aos adsorventes naturais, extraídos da natureza, estes podem ser de fontes inorgânicas (origem mineral) ou orgânicas (matrizes complexas constituídas de celulose).

De acordo com Tanobe (2007), os sorventes orgânicos naturais são aqueles provenientes de fontes de origem lignocelulósica, como fibras de palhas, milho, algodão, entre outros. Apresentam baixo custo de produção e são incinerados após utilização como sorventes, porém como desvantagem requerem maior mão-de-obra para sua utilização e maior volume quando comparados aos sorventes sintéticos.

Os primeiros processos de adsorção utilizavam principalmente carvão ativado e sílica gel. No entanto, o desenvolvimento dessa técnica como processo de

separação, só foi possível através do aprimoramento dos adsorventes chamados de peneiras moleculares, principalmente as zeólitas sintéticas (RUTHVEN, 1984).

Em estudo sobre desenvolvimento de sorventes, Tanobe (2007), destacou características desejáveis para materiais sorventes, que são: facilidade de aplicação, altas taxas de sorção, baixas densidades ($< 1 \text{ g.cm}^{-3}$), boa capacidade de retenção e reuso.

Materiais adsorventes incluindo o uso de zeólitas, carvão ativado, argilas, esponjas de nanotubos de carbono, entre outras fibras têm mostrado grande potencial para este desafio de separação óleo/água (LEE et al, 2013).

Uma alternativa mais sustentável, é a utilização de adsorventes de baixo custo, os quais podem ser definidos como aqueles que requerem um mínimo de tratamento, bem como, aqueles em que o material natural é abundante na natureza ou é considerado um resíduo ou subproduto industrial (GUPTA; SUHAS, 2009).

Diversos materiais podem ser utilizados como agentes adsorventes de baixo custo como argilas, materiais silícicos e zeólitas, que são de natureza inorgânica, quitosana, semente de mamão, semente de maracujá, casca de arroz, bagaço de cana de açúcar, algas, micro-algas, dentre outros, os quais são resíduos sólidos agrícolas e subprodutos industriais (CRINI, 2006).

Alguns materiais naturais utilizados como sorventes de óleo, podem ter uma boa capacidade sorviva de 20 a 50 g/g, como no caso do algodão, por exemplo, no entanto apresentam baixa hidrofobicidade, devido a estrutura molecular de ligações (pontes) de hidrogênio, que atraem as moléculas de água.

3.4.1 Nanofibras poliméricas

Já quanto a reutilização de polímeros na produção de adsorventes, Thavasi et al (2008) cita alguns estudos realizados com aplicações ambientais, onde observou-se uma elevada área superficial de membranas de nanofibras, a qual permitiu uma maior superfície de adsorção dos contaminantes do ar e da água, e aumenta o tempo de vida dos meios de filtração.

Barry et al (2017) experimentaram métodos de síntese de infiltração sequencial (SIS) tradicionalmente aplicados somente a filmes finos de escala nanométrica, para criar sorventes de óleo com base em espumas poliméricas macroscópicas, comercialmente disponíveis. Estes autores encontraram uma capacidade de sorção

de petróleo bruto na ordem de 30 e 90 vezes o peso inicial da espuma para poliuretano e poliamida, respectivamente, ambos com reutilização altamente favorável.

Isso contrasta com a maioria dos produtos comerciais para absorver o petróleo, chamados "sorventes", sendo bons para um único uso, enquanto os sorventes e óleos descartados são normalmente incinerados.

Polímeros como polipropileno, espumas de poliuretano e poliestireno foram investigados como sorventes sintéticos de excelentes propriedades hidrofóbicas e oleofílicas. Um parâmetro adicional para o aumento da afinidade de sorção é a área de superfície do material sorvente, onde quanto maior a área de superfície do sorvente, maior é a sua afinidade para maiores extensões de sorção de óleo. Por conseguinte, os adsorventes fibrosos com diâmetros de fibra na gama de tamanho submicrométrico a nanométrico, são considerados sorventes potenciais para a remoção de derramamentos de óleo (ALNAQBI et al, 2016).

A aplicação de outros polímeros como espuma de poliuretano para a remoção de resíduos como derramamentos de óleos, detergentes, gorduras, entre outros, apresentaram altas taxas de sorção por se tratar de materiais altamente hidrofóbicos (TANOBE, 2007).

Mantas fibrosas de polipropileno já foram muito utilizadas em derramamentos de óleo devido à sua seletividade óleo/água, alta flutuabilidade, fabricação viável e propriedades hidrofóbicas e oleofílicas, porém a capacidade de sorção de óleo é baixa, entre 15 a 30 g/g (CHOI et al, 1993).

Membranas de nanofibras têm sido usadas nos processos de filtração de água devido à porosidade que lhe confere alta permeabilidade. Além da capacidade de reter particulados suspensos, tóxicos ou não, as nanofibras removem contaminantes biológicos, tais como, bactérias e protozoários patogênicos de águas residuais (THAVASI et al, 2008).

Os métodos de adsorção e filtração para remoção de metais pesados e compostos orgânicos têm sido objeto de estudo devido à preocupação com o meio aquático, e as membranas de nanofibras apresentam esta característica tanto de alta adsorção como de elevada capacidade de filtração. Além da capacidade seletiva para remoção de micropartículas, sólidos suspensos e metais pesados, as membranas de nanofibras oferecem uma solução promissora para remoção de compostos orgânicos da água (LI et al, 2015).

O poliestireno é um material poroso e apresenta uma matriz polimérica hidrofóbica, a sua estrutura molecular apolar está relacionada com as forças intermoleculares (forças de Van Der Waals envolvendo dipolos induzidos) de menor intensidade, do que aqueles presentes nas moléculas polares, que fazem ligações do tipo pontes de hidrogênio, como ocorre na molécula da água, por exemplo. Tal característica porosa do poliestireno, lhe confere uma propriedade sorvente com potencial para aplicações em tecnologias modernas de separação de óleo/água.

Lee et al (2013) demonstraram que esta estrutura molecular das nanofibras de PS aumentou a superhidrofobicidade da membrana, devido a formação de um bolsão de ar ao longo do contato das gotículas depositadas e a membrana. É considerável o efeito da estrutura porosa das nanofibras de poliestireno quanto às suas propriedades hidrofóbicas e oleofílicas, que confirma a existência de um bolsão ou almofada de ar, entre a membrana de nanofibras PS e água, assim como a elevada repelência à água da membrana.

Soluções com tensão superficial elevadas promovem redução da superfície de contato da solução com o ar, originando um aumento do diâmetro das fibras ou mesmo a formação de aglomerados esféricos (RAMAKRISHNA et al, 2005).

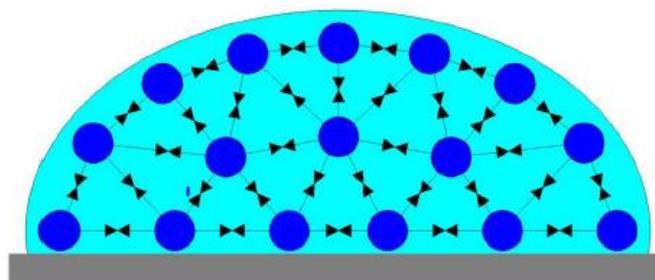
3.4.2 Molhabilidade das superfícies

De acordo com Liu et al (2013) a molhabilidade é uma propriedade importante das superfícies e está relacionada com a tendência de que um líquido tem de se espalhar ou não sobre uma determinada superfície.

Em líquidos, cada molécula é puxada com igual força em todas as direções pelas moléculas vizinhas resultando numa força líquida igual a zero. As moléculas expostas à superfície, no entanto, não possuem moléculas vizinhas em todas as direções para equilíbrio de forças. Dessa forma, conforme ilustrado na Figura 7, essas moléculas são puxadas para o interior pelas moléculas vizinhas, originando a criação de uma pressão interna, resultando na contração do líquido para manter a menor energia livre de superfície (Yuan e Lee, 2013).

Quando uma gota de líquido é colocada sobre uma superfície sólida forma-se uma interface tripla entre o sólido, o líquido e o vapor, cuja posição de equilíbrio depende das forças associadas às tensões interfaciais.

Figura 7: A tensão superficial num líquido



Fonte: Adaptado de Verplanck (2007).

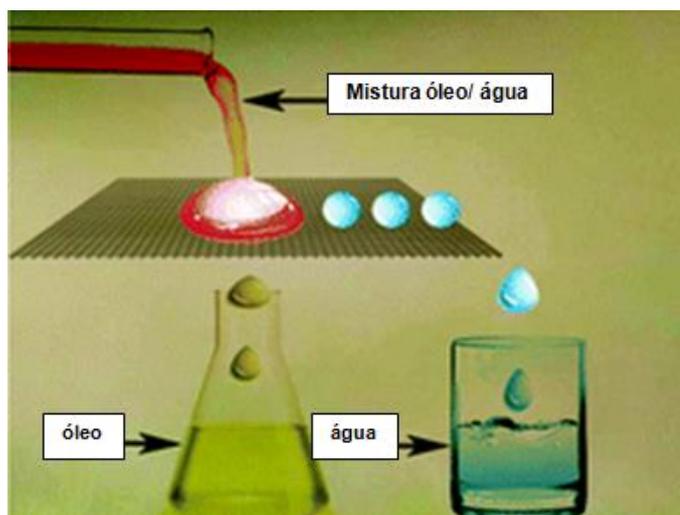
A molhabilidade é uma das propriedades mais importantes das superfícies sólidas, pode ser controlada manipulando tanto a química superficial como a estrutura geométrica de superfície de um material. Superfícies sólidas com tal molhabilidade incomum, possuindo não só superhidrofobicidade, mas também superoleofilicidade têm atraído grande interesse por causa de seu potencial em uma ampla gama de aplicações práticas (LEE et al, 2013).

A separação utilizando materiais com afinidades seletivas de óleo/água é uma área de desenvolvimento relativamente recente, mas é altamente promissora. As propriedades de supermolhamento seletivo em relação à água e ao óleo, permitem que estas superfícies especiais sejam utilizadas para separação de emulsões de óleo/livres de água, por exemplo (WANG et al, 2015).

As membranas com molhabilidade sensível a estímulos têm despertado interesse crescente devido à sua importância de estudos e aplicações industriais (GUO et al, 2015). O controle da molhabilidade de superfície pode ser obtido através de um estímulo externo, como pH, luz, temperatura, campos elétricos e até mesmo gás (CHENG et al, 2015).

A sinergia entre a composição química de superfície e a topografia de superfície é conhecida como fator chave para realizar a molhabilidade oposta a óleos e água e dominam o molhamento seletivo ou a absorção de óleo/água. Segundo Guo et al (2015), a molhabilidade especial estimulada para materiais de separação óleo/água pode atingir a produção em escala industrial e ser colocado em uso para derramamentos de óleo e tratamento de águas residuais num futuro próximo. A Figura 8 ilustra esquematicamente uma superfície seletiva na separação de uma mistura óleo/água.

Figura 8: Esquema de molhamento seletivo



Fonte: Adaptado de Guo et al (2015)

3.4.3 Aplicabilidade das nanofibras

Nanofibras apresentam elevada área superficial e alta porosidade, onde se formam malhas com estruturas de poros complexas. Wang et al (2015) destaca que as nanofibras de poliestireno obtidas por processo de eletrofiação, apresentaram uma capacidade de sorção de óleo superiores a 113 g/g, o que representa uma eficiência de aproximadamente 3 a 4 vezes superior comparadas às fibras de polipropileno.

Além disso, as microestruturas e o desempenho de sorção de óleo de fibras de PS podem ser manipuladas através de ajustes dos pesos moleculares dos polímeros, composições de solventes e concentração da solução (LIN et al, 2012).

Nanofibras de poliestireno aplicadas à separação seletiva de óleos de baixa viscosidade como diesel, gasolina e óleo mineral apresentaram-se eficientes na separação com água. A característica hidrofóbica do poliestireno representa uma opção promissora para remediação de águas por derramamentos de óleos. A capacidade de adsorção de óleo da membrana de nanofibras PS pode ser atribuída à estrutura altamente porosa de nanofibras PS (WU et al, 2012).

Em testes com membranas de nanofibras de poliestireno para separação de óleos de elevada viscosidade a partir de água, observou-se que devido ao pequeno tamanho dos poros que são formados nas nanofibras de PS depositadas aleatoriamente, o fluxo de óleo de alta viscosidade através destes poros seria muito

lento, e a separação de óleo-água pode durar vários meses, o que seria impraticável (LEE et al, 2013).

Materiais fibrosos nanoestruturados são uma importante classe dos nanomateriais, que devido ao desenvolvimento das tecnologias de fabricação, tem se tornado uma opção para as fibras convencionais. As nanofibras possuem propriedades diferenciadas, são altamente porosas, com seus vazios variando de 50 ou mesmo superior a 90% (NMP, 2013).

Outras aplicações com nanofibras foram citadas por Kenry e Lim (2017), destacadas a seguir pelas áreas: geração e armazenamento de energia; medicina e cuidados com a saúde; água e meio ambiente.

- Geração e armazenamento de energia: baterias e células combustível, supercapacitores, células solares, geração e armazenamento de hidrogênio e piezoeletricidade.
- Medicina e cuidados com a saúde: engenharia de tecidos, medicina regenerativa, curativos inteligentes, sensores biológicos, drogas e agentes terapêuticos.
- Água e meio ambiente: detecção de poluentes, fotocatalise, tratamento e remediação de águas.

3.5 MÉTODOS DE FABRICAÇÃO DE NANOFIBRAS

Diferentes formas de obtenção de nanofibras são exploradas pelos pesquisadores à medida que a tecnologia dos materiais, processos e de equipamentos evoluem. Para cada método existem variáveis específicas a serem controladas e conseqüentemente com resultados de nanofibras com características diferenciadas.

Em Thavasi et al (2008) a purificação de água e ar ou remoção de contaminantes pode ser feita de forma efetiva com o uso de membranas de nanofibras.

Alguns destes métodos de preparação de materiais nanofibrosos, estão relacionados a seguir:

- Molde-dirigido: o método de molde para a preparação de nanoestruturas implica a síntese do material desejado dentro dos poros de uma membrana nanoporosa ou outro sólido. Obtém-se uma nanofibrila ou túbulo do material desejado dentro de cada poro (LAKSHMI et al, 1997).
- Síntese em fase de vapor: a síntese em fase de vapor é provavelmente a abordagem mais amplamente explorada para a formação de nanoestruturas unidimensionais, como nanofios, por exemplo. Uma síntese em fase de vapor é aquela em que os reagentes iniciais para a formação do fio são espécies de fase gasosa (LAW et al, 2004).
- Técnica (SLS) Solução-líquido-sólido: no processo SLS, partículas sintetizadas sob alta temperatura utilizam um substrato revestido como catalisador. As nanoestruturas recristalizam fora das aglomerações do catalisador quando atingem a supersaturação na fase líquida (NG et al, 2011).
- Síntese solvotermal: a mistura reacional é colocada em um reator (geralmente de aço revestido com copo de Teflon), aquecido a temperaturas superiores ao ponto de ebulição do solvente (solvente orgânico ou água, ou mistura deles), gerando um ambiente sob condição de pressão. Pode ser realizado com ou sem agitação, rampas variáveis de aquecimento ou arrefecimento, ou seja, é um método que permite a variação das condições reacionais tendo em vista o crescimento dos cristais (ALBUQUERQUE, 2015).
- Crescimento em fase de solução baseado em reagentes de tamponamento: o mecanismo de crescimento deste processo é explicado pela cinética de crescimento da forma cristalina. Os planos de crescimento mais lentos como as facetas do produto são deixados para trás, enquanto os planos de crescimento mais rápidos desaparecem. Utilizando reagentes de tamponamento apropriados, a forma final de um cristal é controlada mudando as energias livres das várias superfícies cristalográficas (HEO et al, 2009).
- Técnica de automontagem: consiste na adsorção espontânea, por processo químico ou físico, de camadas ultrafinas (10 a 100 angstroms) de materiais sobre a superfície de um suporte sólido, a partir de suas soluções. O tipo de adsorção depende

da afinidade entre o suporte e o material, o que está diretamente relacionado com a estrutura química dos materiais empregados (DURAN et al, 2006).

- *Electrospinning*: basicamente trata-se de uma técnica de eletrofiação com aplicação de um campo elétrico sobre uma gotícula de fluido (solução polimérica), e se tornou a mais popular pela sua facilidade e custo, quando comparada as demais técnicas já relacionadas. O processo oferece a capacidade de controlar o tamanho e a distribuição de tamanho das fibras produzidas através da otimização dos parâmetros do processo, que incluem tensão aplicada, taxa de alimentação, distância de fiação, atmosfera e diâmetro do bico ejetor do fio (ALNAQBI et al, 2016). O diâmetro, a morfologia, a composição, a estrutura secundária e o alinhamento espacial das nanofibras de *electrospinning* podem ser facilmente manipulados para aplicações específicas (LI; XIA, 2004).

A utilização de campo eletrostático, partindo-se de polímero fundido ou de solução polimérica para produção de fibras, foi iniciada de forma experimental por Formahals em 1934 (RAMAKRISHNA et al, 2005).

- A rotofiação ou fiação centrífuga a jato ocorre a partir de uma solução polimérica colocada num dispositivo rotativo cilíndrico com capilares nas paredes. Este processo utiliza a força centrífuga para promover o alongamento das fibras, portanto, não requer soluções poliméricas condutoras, já que não utiliza força eletrostática como no processo de eletrofiação (VIDA, 2013).

- Coextrusão de Nano-camada: A coextrusão é um método simples, rentável, de alto rendimento e tecnologia ecologicamente correta (não utiliza solventes) e gera fibras com diâmetro controlável. A tecnologia do processamento utiliza polímero fundido para formação de filmes multicamadas com espessuras que variam de dezenas de nanômetros a dezenas de milímetros usando polímeros naturais e sintéticos. Os tecidos não-tecidos feitos de tais fibras têm uma elevada área superficial para relação de volume e porosidade ajustável. A grande maioria dos polímeros termoplásticos pode ser transformada em fibras usando esta técnica (CHENG et al, 2018).

- Técnica de congelamento rápido: ao contrário da maneira tradicional de obtenção de nanofibras, utiliza primeiramente uma solução de PS muito diluída e

realiza um congelamento rápido em nitrogênio líquido, e depois extrai as nanofibras em etanol à baixa temperatura (LI et al, 2015).

Kenry e Lim (2017) em seu estudo de tecnologia de nanofibras, revisaram a situação atual e os desenvolvimentos emergentes com ênfase na síntese e aplicações de nanofibras. Diferentes rotas para síntese de nanofibras, desde os métodos atualmente mais utilizados como por exemplo, eletrofiação, automontagem e polimerização, apresentando algumas estratégias emergentes para síntese através de fiação centrífuga a jato, fiação por sopro de solução, entre outras, ilustradas na Figura 9.

Figura 9: Sínteses convencionais e emergentes de nanofibras



Fonte: Adaptado de Kenry e Lim (2017).

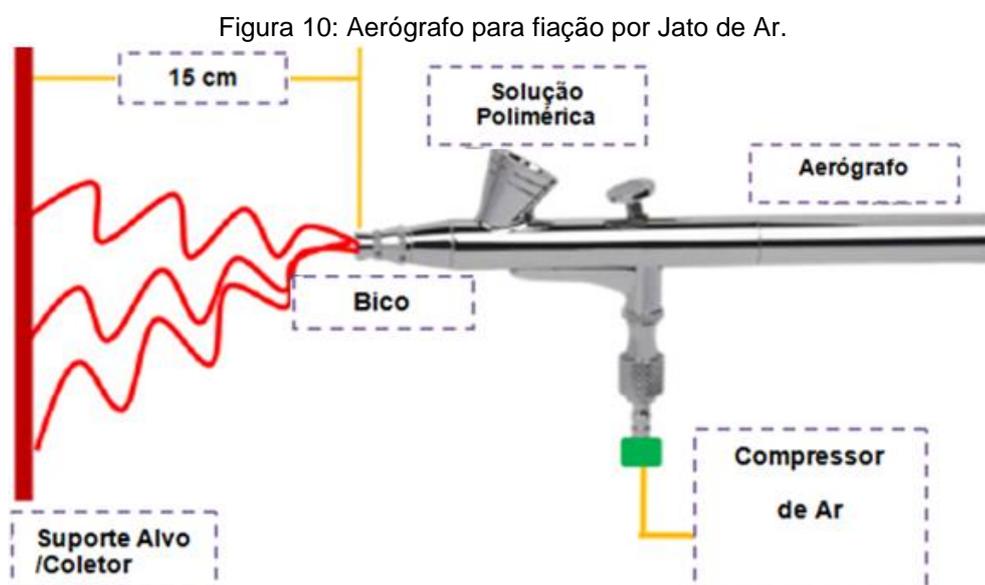
O processo de produção de nanofibras através de fiação por jato de ar ou pulverização, também conhecido por *Air Jet Spinning (AJS)*, *Solution Blow Spinning (SBS)* e *Airbrushed spinning*, está descrito em detalhes no item a seguir, por se tratar do método aplicado neste estudo.

3.5.1 Fiação por jato de ar

Recentemente, pesquisadores desenvolveram uma nova e simples estratégia de baixo custo para produzir fibras em nanoescala através do método de fiação por jato de ar (ABDAL-HAY et al, 2014). Estes estudos demonstraram claramente a viabilidade da fiação de fibras sem formação de cordão dentro de um tempo muito curto (5 ml/min) e o controle do diâmetro da fibra variando a concentração de polímero utilizando diferentes tipos de polímeros.

O processo de fiação por jato de ar consiste na deposição de fibras com auxílio de um gás de transporte (ar comprimido), onde o fluido (solução polimérica) atravessa o nozzle (bico) devido à diferença de pressão de ar que puxa o fluido para dentro do aerógrafo (equipamento originalmente destinado para pintura de retoques, utilizado para deposição de fibras através de fiação por jato de ar). À medida que o gatilho do aerógrafo é pressionado, o fluxo de ar comprimido aumenta, liberando o fluxo do fluido para o bico onde se mistura com o ar. O solvente da solução evapora em contato com o ar ambiente após a pulverização, originando uma deposição de fibras em diâmetros que variam entre alguns nanômetros até micrômetros.

Trata-se de uma técnica de produção de fibras, por meio de um equipamento de pintura como um aerógrafo, que pode ser utilizada para a deposição de nanofibras em substratos (suporte alvo/coletor) não-condutores, adaptáveis e conformáveis em várias superfícies, conforme esquema ilustrado na Figura 10:



Fonte: Adaptado de Abdal-hay et al (2013).

De maneira geral, o processo de fiação por jato de ar utiliza a energia armazenada na alta pressão do ar comprimido para esticar o polímero em fibras finas em velocidades muito altas. Por isso, o parâmetro mais importante de partículas de pulverização no processo de fiação por jato de ar é a sua velocidade antes do impacto na superfície (ABDAL-HAY et al, 2013).

O processo de fiação por jato de ar depende da disposição de bocais de ar e de solução, nos quais a solução polimérica preparada é ejetada através do bocal interior por gravidade a uma velocidade de alimentação constante, enquanto que o ar de alta pressão flui do bocal exterior. Na extremidade do bico interior, a solução forçada forma uma gota que é esticada pela corrente de alta pressão de ar comprimido que flui no exterior do bocal (ABDAL-HAY et al, 2014).

A fiação por jato de ar tem uma taxa de fabricação muito alta (5 ml/min) em comparação com a eletrofiação (0,5 ml/h), o que resulta em maior conteúdo de solvente dentro da câmara. O alongamento do jato de solução de polímero e a subsequente evaporação do solvente de ambos os processos ocorre dentro de milissegundos (GILLER et al, 2010).

Abdal-hay et al (2015) constataram que esta técnica faz uso do princípio de Bernoulli em que as mudanças na pressão são convertidas em energia cinética, ou seja, quando o fluxo de gás de alta pressão (ar) sai do bico externo, a pressão cai rapidamente (pressão atmosférica) aumentando a energia cinética do fluxo, resultando num aumento na velocidade do gás. A partir desta pressão de gás (ar) elevada em um bocal fixo de cone, um jato de polímero que sofre extenso alongamento a alta velocidade antes da solidificação forma as fibras nanométricas.

Muitos estudos têm sido feitos para avaliar a influência dos parâmetros de processo na morfologia da fibra, tais como concentração de polímeros, pressão de ar, taxa de alimentação, distância de trabalho e distância entre bicos. Entre estes, a concentração da solução de polímero e a pressão do ar mostraram ser os parâmetros mais importantes que afetam o diâmetro da fibra (PARIZE et al, 2015).

De acordo com Behrens et al (2014), as nanofibras de PLGA - poli (ácido láctico-co-ácido glicólico) preparadas através desta técnica apresentaram um diâmetro variando de 470 ± 260 nm e um valor mediano de 377 nanômetros.

Parize et al (2015) obtiveram nanofibras através desta mesma técnica, na qual foram utilizadas soluções com diferentes solventes, com o polímero PLA – poli (ácido láctico) em concentrações que variaram de 8 a 12% da massa (m/m) para cada

solvente, e as deposições de nanofibras foram testadas com pressão de trabalho entre 200 kPa a 600 kPa. Algumas variações e tendências foram observadas na faixa de diâmetro médio da fibra usando diferentes solventes (clorofórmio: 260 - 970 nm; dimetil carbonato: 240 - 650 nm; e hexafluoroisopropanol: 220 - 470 nm).

Oliveira et al (2011) constataram que concentrações menores de solução de polímero proporcionam menor desvio padrão do diâmetro da fibra, independentemente da pressão de ar ou da taxa de alimentação na faixa de condições de processo utilizadas. O controle do desvio padrão é uma das questões mais desafiadoras no processo de sopro de solução e muitos esforços têm sido feitos para melhorar essa questão. Para todos os solventes utilizados, o diâmetro da fibra parece mais responsivo à concentração do polímero do que à pressão do ar.

Diferentes polímeros foram preparados por meio de fiação por sopro de solução (SBS), buscando as melhores condições de processamento para obter fibras submicrométricas com maior homogeneidade em termos de morfologia. As condições experimentais envolveram a variação da pressão de trabalho, distância do bico para o alvo de deposição e a taxa de alimentação, enquanto que a concentração das soluções e o diâmetro do bico foram mantidas. Para o polímero poli (óxido de etileno) (PEO), Benito et al (2017), utilizaram a solução com 6,67 % de concentração, variaram a distância de deposição de 10 a 15 cm, a pressão de trabalho de 200 kPa a 600 kPa e obtiveram fibras com diâmetros de 351 a 606 nanômetros.

3.5.2 Estudos relacionados à fabricação de nanofibras

A partir da revisão dos estudos relacionados à fabricação de nanofibras, observou-se as diferentes técnicas utilizadas pelos pesquisadores, o uso de polímeros, compósitos e outros materiais, com a utilização na sua maioria pela dissolução com solventes e avaliação dos efeitos de concentração, pressão de trabalho e outros parâmetros específicos em cada uma das aplicações.

Observa-se uma busca na otimização dos processos para obtenção de nanomateriais com maior eficiência na produção, com uso reduzido de insumos que possuam eventual impacto ambiental e que representem uma solução para os desafios presentes na área ambiental, entre outras.

Os resultados estão destacados na Tabela 2 com os dados de capacidade sorvente e diâmetro das fibras com as respectivas referências dos seus autores.

Tabela 2: Comparativo dos estudos relacionados à fabricação de nanofibras

Método de Fabricação	Objetivo	Materiais	Capacidade Sorvente	Diâmetro das fibras	Referência
Fiação por sopro de solução	Membranas de separação óleo/água	Resíduos de poliestireno expandido	Eficiência de 97%	329 nm (6 % m/m EPS) 440 nm (10 % m/m EPS) 536 nm (14 % m/m EPS)	Sow et al (2018)
Fiação por sopro de solução	Otimização do processo de obtenção das fibras submicrométricas	PEO - poli (óxido de etileno), PVDF - fluoreto de polivinilideno, EVA - Copolímero Etileno Acetato de Vinila	-	351 - 606 nm (6,67 % m/m PEO), 592 - 633 nm (11 % m/m PVDF), 2,2 - 3,4 μ m (7 % m/m EVA)	Benito et al (2017)
Eletrofiação	Obtenção de sorvente efetivo e rígido para óleo	Nanotubos de carbono revestidos de poliestireno (PS-CNTs)	111 a 122 g / g	300 nm a 1,9 μ m	Wu et al (2017)
Eletrofiação	Remediação de derramamento de óleo no mar	Poliestireno	95 g / g	514 nm	Alnaqbi et al (2016)
Fiação por sopro de solução	Avaliação dos efeitos no diâmetro de fibras com solvente verde	PLA - poli(ácido láctico)	-	260 - 970 nm (clorofórmio), 240 - 650 nm (dimetil carbonato), 220 - 470 nm (hexafluoroisopropanol)	Parize et al (2015)
Eletrofiação	Separação óleo/água	Nanofibras de poliestireno	113 (g óleo de motor / g sorvente)	-	Wang et al (2015)
Eletrofiação	Separação óleo/água	Nanofibras compósitas PS/ PVC	(146 g óleo de motor / g do sorvente)	-	Wang et al (2015)
Fiação por jato de ar	Implantes ósseos de Titânio	Nanofibras compostas de poli (acetato de vinil) / hidroxiapatita	-	370 nm (\pm 120)	Abdal-hay et al (2015)
Técnica de congelamento rápido	Filtração por membranas nanofibrosas	Poliestireno	92 mg / g	19 nm	Li et al (2015)
Fiação por jato de ar	Armação para engenharia de tecido ósseo	Nylon 6	-	93 - 200 nm (18% m/m Nylon 6) 150 - 500 nm (22% m/m Nylon 6)	Abdal-hay et al (2014)
Fiação por sopro de solução	Aplicações biomédicas	PLGA - poli (ácido láctico-co-ácido glicólico)	-	377 nm	Behrens et al (2014)
Eletrofiação	Separação óleo/água	Poliestireno	-	317 nm	Lee et al (2013)

Em alguns estudos citados Tabela 2 são informados os dados de capacidade sorvente, porém para aqueles onde o objetivos não se aplicavam ao processo de separação de óleo/água ou preparação de membranas para remediação de água, estes dados não foram levantados ou informados pelos autores.

Os diâmetros das fibras apresentaram variação da escala nanométrica até a escala micrométrica, devido às diferentes técnicas e materiais empregados na fabricação das nanofibras.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo de materiais e métodos será apresentado detalhadamente como foram obtidas as nanofibras a partir de poliestireno expandido, através do processo de fiação por jato de ar. As amostras foram posteriormente submetidas à caracterização morfológica da estrutura das fibras produzidas e teste de desempenho sorvente.

4.1 PRODUÇÃO DE NANOFIBRAS

As nanofibras foram fabricadas utilizando um aparelho chamado aerógrafo de ação dupla marca Schulz, o qual utiliza bico de 0,35 mm, utilizado geralmente como pistola de retoques de pintura, apresenta resultados precisos devido ao controle de fluxo manual ajustável, conforme Figura 11.

Figura 11: Aerógrafo



Fonte: SCHULZ (2018).

4.1.1 Preparo da solução e substratos para deposição das nanofibras

Partiu-se de um volume previamente definido de 50 mL de solvente clorofórmio, o qual apresenta uma densidade (20°C) de 1477 Kg/m³, calculou-se a sua massa, e

assim obteve-se a relação proporcional de massa necessária de poliestireno expandido para cada uma das soluções preparadas em diferentes concentrações.

A proporção de solvente utilizado bem como a concentração polimérica das soluções a serem produzidas, foram definidas após a realização de testes de amostragem em soluções de concentrações de 2,5%, 5%, 10% e 15% (massa /massa) de poliestireno expandido dissolvido em clorofórmio. Com auxílio de balança analítica, foram pesadas as pequenas partes do poliestireno expandido para posterior diluição em clorofórmio em recipiente hermético.

As soluções de 2,5 e 5% (m/m) de poliestireno foram testadas com diferentes distâncias de trabalho entre o bico e o alvo de deposição, na qual iniciou-se com 20cm e aproximou-se para 10 cm, e simultaneamente foram testadas pressões de trabalho com 100 kPa primeiramente até 300 kPa. Nestas condições citadas, não foi possível observar a formação de fibras, e por este motivo, foram desprezadas na sequência experimental deste trabalho.

Em relação às soluções de 10 e 15% (m/m) de poliestireno, foram realizados os testes em 2 etapas, mantendo os seguintes parâmetros: taxa de alimentação manual com uma distância de trabalho entre o bico e o alvo de deposição em 15 cm, com o substrato apoiado em suporte fixo posicionado à 90° em relação ao jato da fiação, e uma pressão de trabalho em 250 kPa.

Na primeira etapa foram preparadas as soluções de 10% de poliestireno, diluídas em clorofórmio, agitada por 3 minutos à temperatura ambiente e posteriormente acondicionada em frasco hermético. Inicialmente utilizou-se um recipiente plástico revestido com papel alumínio para a deposição das nanofibras.

Adicionalmente, com o objetivo de aumentar a camada de deposição de nanofibras para o corte das mantas, conforme especificação em norma, foram testados um substrato plástico e outro substrato metálico, os quais, possuíam diferentes formatos de malhas (perfurações) para permitir a passagem de ar.

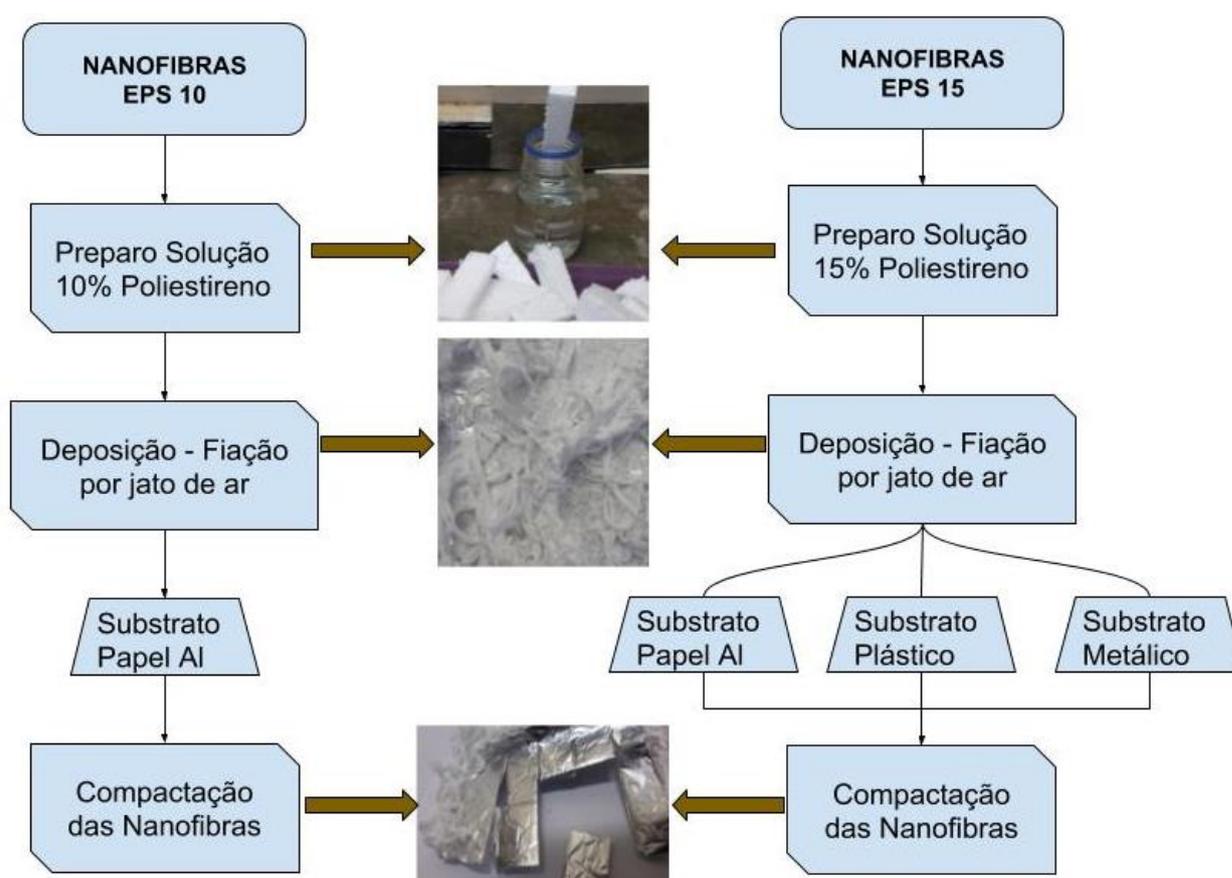
Na segunda etapa, os mesmos materiais e equipamentos já utilizados na preparação das soluções anteriores, foram utilizados para preparo das soluções com 15% (m/m) de poliestireno, na qual apresentou melhor rendimento de produção de nanofibras a base plástica sem qualquer passagem de ar, e que permitiu a remoção do material depositado sem maiores perdas.

O processo de produção apesar de simples, é lento. Para obter uma manta base (aproximadamente 1 m²) foram utilizadas por volta de 20 horas de deposição.

O esquema apresentado na

Figura 12 ilustra o processo de produção das nanofibras, realizada em duas etapas: a primeira com concentração de 10% (m/m) de EPS, denominada de EPS 10, e a segunda com concentração de 15% (m/m) de poliestireno expandido, denominada de EPS 15.

Figura 12: Esquema de produção e compactação das nanofibras



4.1.2 Processo de fiação por jato de ar

Os parâmetros de fiação por jato de ar foram definidos após a observação em testes preliminares, onde foi possível realizar uma deposição regular e reduzir a formação de névoa que posteriormente iria se depositar no interior da capela de exaustão. Diante disso, foi utilizada rede de ar comprimido com medidor de pressão para conectar o aerógrafo, e a partir da pressão definida de 250 kPa e uma distância de deposição de 15 cm entre o bico do aerógrafo e o substrato alvo de deposição.

As amostras foram mantidas em ambiente de laboratório por aproximadamente 24 horas para evaporação total do solvente, e posteriormente foram preparadas as mantas para avaliação da morfologia.

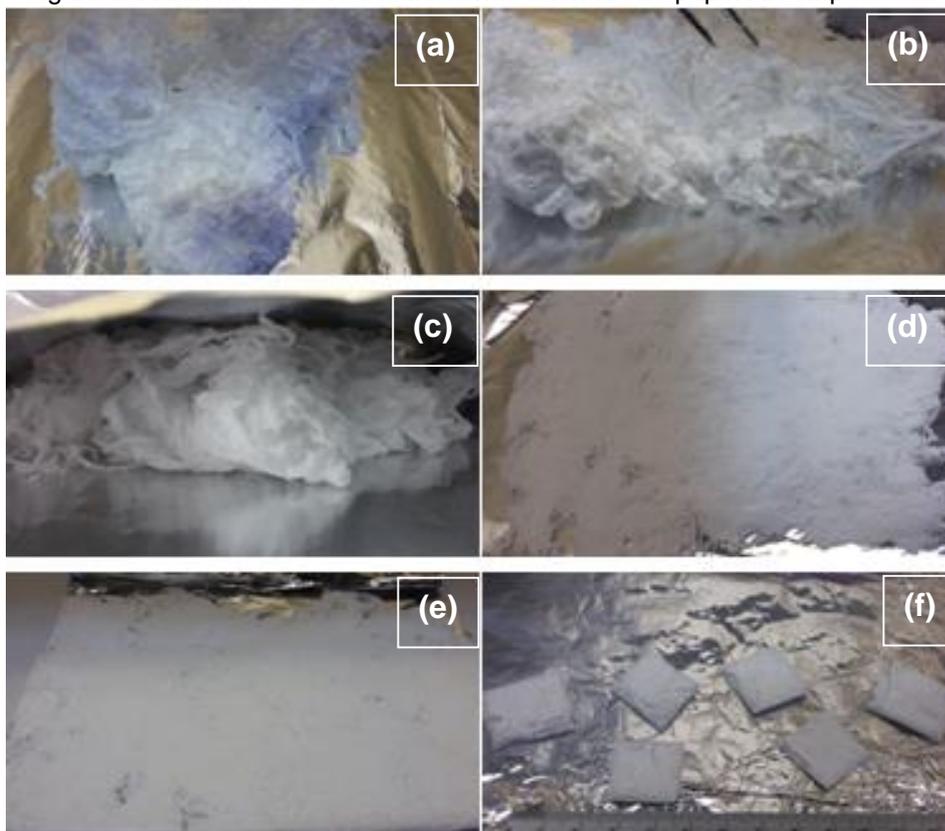
4.1.3 Compactação das nanofibras

Para a obtenção das amostras das mantas em dimensional baseado na norma ASTM 726-12, foi necessária a utilização dos feixes superficiais de nanofibras não aderidos ao substrato de papel Al.

Devido ao formato irregular destes feixes, e de baixa coesão da manta, foi realizada uma compactação leve nas amostras EPS 10 da primeira etapa de forma manual, onde aplicou-se uma força de maneira uniforme de uma extremidade à outra da manta base, o que permitiria o corte desta manta em amostras de acordo com o dimensional estabelecido em 4 cm².

Para as amostras EPS 15, onde foram testados além do papel Al, outros dois substratos de plástico e metálico, nos quais, foi necessária a compactação dos feixes de nanofibras não aderidos aos substratos citados, conforme sequência ilustrada na Figura 13:

Figura 13: Nanofibras de Poliestireno não aderidas ao papel Al compactadas



Primeiramente foram dispostas cuidadosamente as nanofibras sobre um novo substrato de papel Al, conforme detalhe (a). Na sequência com auxílio de uma pinça ilustrada no detalhe (b) da Figura 13, as nanofibras foram espalhadas de forma a manter uma distribuição em quantidade de fibras visualmente uniforme para posteriormente ser compactada. No detalhe (c) uma nova folha de papel Al foi colocada sobre as nanofibras, e as amostras foram compactadas com diferentes pesos, conforme ilustrado no detalhe (d). Na Figura 13 (e) observa-se que foram removidas as partes externas onde haviam malhas com falhas ou nanofibras insuficientes para o corte das amostras. E por fim no detalhe (f), foram cortadas as amostras para etapa de imersão em óleo.

Com objetivo de melhorar a coesão das mantas em formato reduzido para as amostras EPS 15, a serem submetidas posteriormente aos testes de imersão em óleo, foram testadas três compactações:

- a) a compactação leve foi realizada com uma massa de 800 g durante 1 minuto para reproduzir a mesmo aspecto visual da espessura das amostras EPS 10 (compactadas manualmente), o que equivale a 185 N/m^2 ;
- b) a compactação média foi realizada com uma massa de 1600 g durante 2 minutos, equivalente à 368 N/m^2 ; e
- c) a compactação alta foi realizada com uma massa de 3150 g durante 3 minutos, o que equivale à uma pressão de 726 N/m^2 .

Para os testes de compactação, utilizou-se copos de becker com água sobre uma superfície plana, e estas sobre as amostras de mantas de nanofibras cobertas como papel alumínio. Desta forma foi possível realizar o corte das amostras, que foram caracterizadas e submetidas aos ensaios de imersão.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOFIBRAS

A etapa de caracterização das amostras iniciou-se pela metalização das mantas de nanofibras de poliestireno. As amostras foram preparadas a partir de três diferentes compactações e posteriormente submetidas à metalização em processo de banho tipo *sputtering* durante 100 segundos para deposição de 20 a 25 nanômetros de ouro usando uma corrente de 40 mA, conforme Figura 14.

Figura 14: Preparação de amostras para caracterização



4.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para avaliação da morfologia das nanofibras obtidas na primeira etapa, foram realizadas análises das amostras EPS 10 no Centro de Microscopia e Microanálise da UFRGS no microscópio eletrônico de varredura JEOL (JSM 6060), operando com um potencial de aceleração de feixe de elétrons de 15 keV. Já as amostras EPS 15 obtidas na segunda etapa reproduzindo as demais condições já citadas, foram analisadas no LAPROM (Laboratório de Processamento Mineral) no Microscópio Eletrônico de Varredura TESCAN (VEGA3).

4.2.2 Diâmetro médio, porosidade e densidade aparente

Os diâmetros das fibras foram calculados através do software de Imagem *ImageJ* (*National Institute of Health, USA*), a partir de uma média das medidas analisadas aleatoriamente por imagem.

A porosidade aparente das amostras foi determinada através de análise por imagem. O programa *ImageJ* foi utilizado para determinar a proporção de áreas escuras (vazias) e áreas claras (nanofibras) na caracterização por MEV.

Comparativamente calculou-se a densidade aparente, que por sua vez, é expressa em gramas por centímetro cúbico, de um corpo de prova, correspondendo à razão entre a sua massa seca pelo seu volume exterior, incluindo poros. A densidade aparente é calculada usando a Equação 1:

$$DA = m / VA \quad (1)$$

Onde:

DA é a densidade aparente, expressa em gramas por centímetros cúbicos (g/cm³),

m = é a massa do corpo de prova, expressa em gramas (g) e

VA = é o volume aparente do corpo de prova, expressa em centímetros cúbicos (cm³).

4.3 ENSAIO DE IMERSÃO

Baseado na Norma ASTM F726-12, este método de ensaio abrange os testes laboratoriais que descrevem o desempenho de adsorventes em remover óleos não emulsionados e outros flutuantes, líquidos imiscíveis a partir da superfície da água.

4.3.1 Definição de termos específicos

De acordo com ASTM F726 (2012) um sorvente é um material insolúvel ou mistura de materiais para recuperar líquidos através de mecanismos de absorção ou adsorção ou ambos. Absorvente é um material que capta e retém um líquido distribuído por sua estrutura molecular, fazendo com o sólido inche (50% ou mais). Já um material adsorvente, é revestido por um líquido em sua superfície, incluindo poros e capilares sem que o inchaço seja superior a 50% no excesso de líquido.

A Adsorção é a tendência de acumulação de uma substância sobre a superfície de outra. É um fenômeno espontâneo, ocorrendo, pois, com a diminuição da energia livre de superfície (ΔG°), diminuição da desordem do sistema, isto é, as moléculas adsorvidas perdem graus de liberdade, portanto, há uma diminuição de entropia, ΔS . A concentração preferencial de moléculas sobre a superfície é chamada de adsorção (CIOLA, 1981).

4.3.2 Classificação do adsorvente e óleo

As amostras foram classificadas de acordo com os termos específicos do item 3.3 da norma, observando a forma e área superficial, conforme segue:

Tipo I: adsorvente (rolo, filme, folha, almofada, membrana, manta) - um material com comprimento e largura muito maior que a espessura e que tem forma linear e resistência suficiente para ser manuseada quando saturada ou não saturada.

Tipo II: adsorvente (solto) – não consolidado, particulado e manuseado com equipamentos específicos do tipo concha ou colher.

Tipo III: adsorvente (incluso) - material adsorvente contido por um tecido exterior ou rede que tem permeabilidade ao óleo.

Tipo IV - unidade aglomerada - uma montagem de fios, redes abertas ou outras formas físicas que dão uma estrutura aberta que minimamente impede a intrusão em si de óleos de alta viscosidade.

Com base nas características das nanofibras produzidas neste trabalho, comparadas com aquelas descritas pela norma, classificam-se como Tipo I.

A classificação do tipo de óleo e testes para propriedades de desempenho foram indicados a partir do item 9.1 desta norma, de acordo com a viscosidade e densidade como indicado na Tabela 3.

Tabela 3: Tipos de óleos para teste de desempenho.

Tipo de óleo	Viscosidade	Densidade	Exemplo
Leve	1 a 10 Cp	0,820 a 0,870 g/cm ³	Diesel, óleo mineral
Médio	200 a 400 Cp	0,860 a 0,970 g/cm ³	Óleo cru, óleo de canola, óleo mineral
Pesado	1500 a 2500 Cp	0,930 a 1 g/cm ³	Combustível residual, óleo mineral
Degradado	8000 a 10.000 Cp	0,930 a 1 g/cm ³	Óleo cru emulsionado, óleo mineral

Fonte: Adaptado de ASTM (2012).

Os óleos selecionados para avaliação de desempenho sorvente neste trabalho foram classificados conforme segue:

- a) vaselina líquida – densidade de 0,825 g/cm³ (25°C) e viscosidade de 9 Cp (40° C) – tipo de óleo: leve;

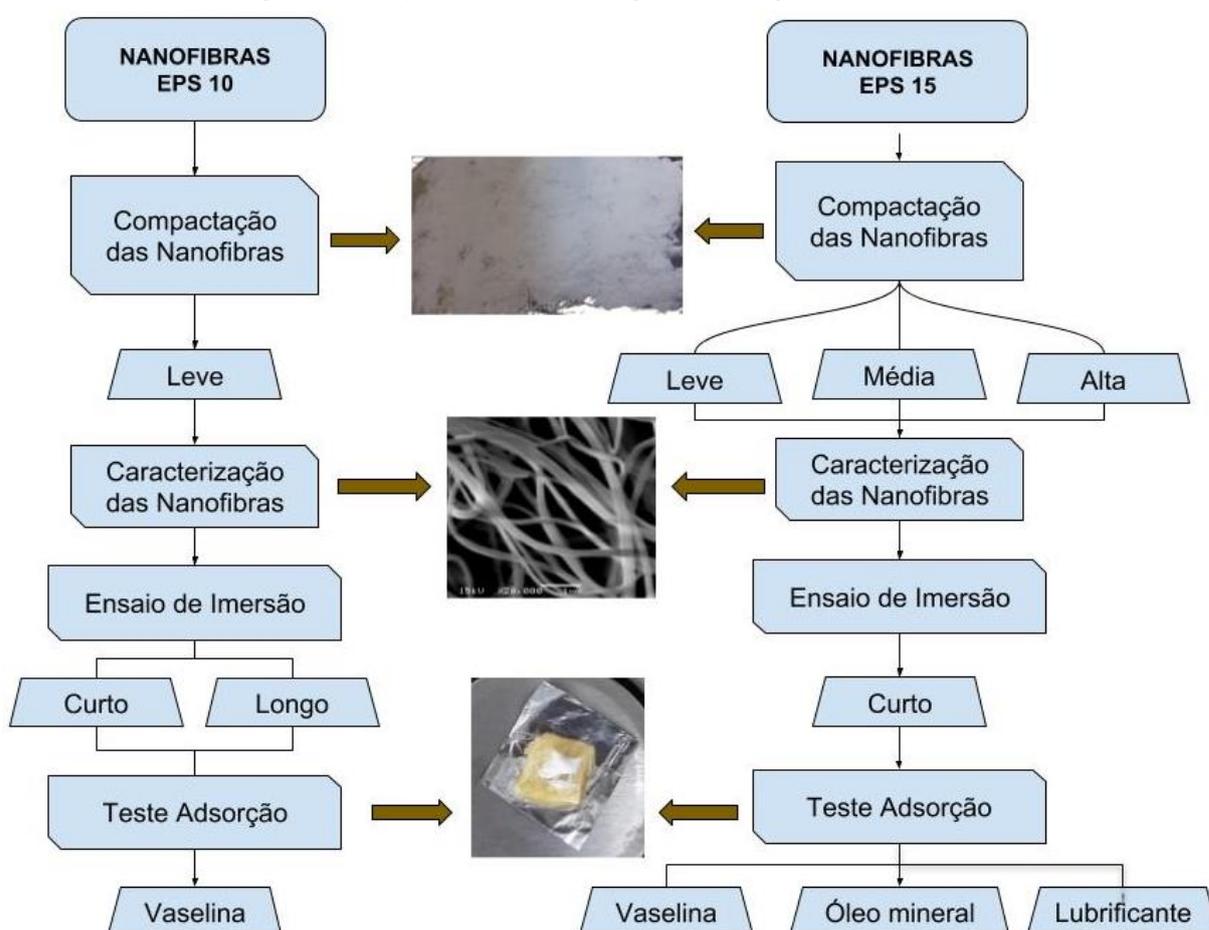
- b) óleo mineral – densidade $0,893 \text{ g/cm}^3$ (20°C) e viscosidade de 23 Cp (40°C) – tipo de óleo: médio;
- c) óleo automotivo – densidade $0,942 \text{ g/cm}^3$ (20°C) e viscosidade de $97,9 \text{ Cp}$ (40°C) – tipo de óleo: médio;

De acordo com ASTM F726 (2012) a camada líquida deve ter uma espessura mínima de $2,5 \text{ cm}$ se a espessura do adsorvente for inferior a $2,5 \text{ cm}$.

As amostras EPS 10 de compactação leve, foram submetidas ao ensaio de imersão curto de 15 minutos e o ensaio longo de 24 horas, com óleo leve (vaselina).

Em função da maior produtividade de nanofibras da etapa 2, as amostras EPS 15 foram compactadas em 3 níveis: (a) leve, (b) média e (c) alta. Estas, por sua vez, foram testadas nos três tipos de óleos com diferentes densidades (vaselina, óleo mineral e óleo lubrificante). Na ilustração da Figura 15 estão esquematizadas as etapas realizadas.

Figura 15: Etapas de Caracterização e Adsorção das amostras



4.4 DESEMPENHO SORVENTE

4.4.1 Desempenho Sorvente de Adsorventes – ASTM 726-12

Dentre os testes previstos na norma de Desempenho Sorvente de Adsorventes, foram avaliados aqueles adequados ao tipo da amostra adsorvente e do óleo, para prosseguir na realização dos mesmos.

De acordo ASTM F726 (2012) o item 9.2 descreve: Teste de degradação dinâmica - Este procedimento serve para testar a absorção de água e para determinar as propriedades oleofílicas de uma amostra adsorvente em condições dinâmicas.

No caso das amostras de nanofibras de poliestireno obtidas neste trabalho, não se aplica devido à característica hidrofóbica do poliestireno.

Já nos itens 9.3 e 9.4 da Norma ASTM 726-12 estão previstos respectivamente: teste curto de adsorção de óleo e teste longo de adsorção de óleo. Ambos os testes foram realizados para este estudo de desempenho sorvente das nanofibras de poliestireno, em condições de imersão equivalentes em termos de materiais e metodologia, sendo que a principal diferença entre estes dois testes é o tempo de imersão. No teste curto, a imersão foi de 15 minutos e no teste longo de adsorção de óleo, a imersão foi de 24 horas.

4.4.2 Cálculo da adsorvência – ASTM 726-12

O cálculo da adsorvência está previsto no item 9.5 desta norma e exemplifica a relação de óleo adsorvido das amostras em relação ao peso seco dos adsorventes.

A adsorvência das amostras foi obtida pela razão de óleo adsorvido pelo peso do adsorvente seco, conforme Equação 2.

$$\text{Adsorção de óleo } m = S_s / S_o \quad (2)$$

Onde:

S_o = peso inicial do adsorvente seco

S_{ST} = peso das amostras no final do teste de imersão em óleo (teste curto ou longo),
e

S_s = $(S_{ST}-S_o)$ peso líquido adsorvido.

4.4.3 Cinética de adsorção e drenagem de óleo

Com objetivo de avaliar a cinética de adsorção dos diferentes óleos testados de diferentes densidades, realizou-se uma avaliação expedita, de forma complementar, onde as amostras EPS 15 nas três compactações foram imersas nos óleos por um tempo de 30 segundos.

As amostras submetidas ao óleo lubrificante de densidade média estão ilustradas na Figura 16.

Figura 16: Amostras EPS 15 após teste rápido de imersão – 30 seg.



Adicionalmente foram realizadas avaliações gravimétricas das amostras em triplicata quanto à sua drenagem de 30 segundos, 24 h e 48 h. Os parâmetros da imersão seguiram o teste curto de 15 minutos conforme item 9.3 da norma ASTM F726 (2012).

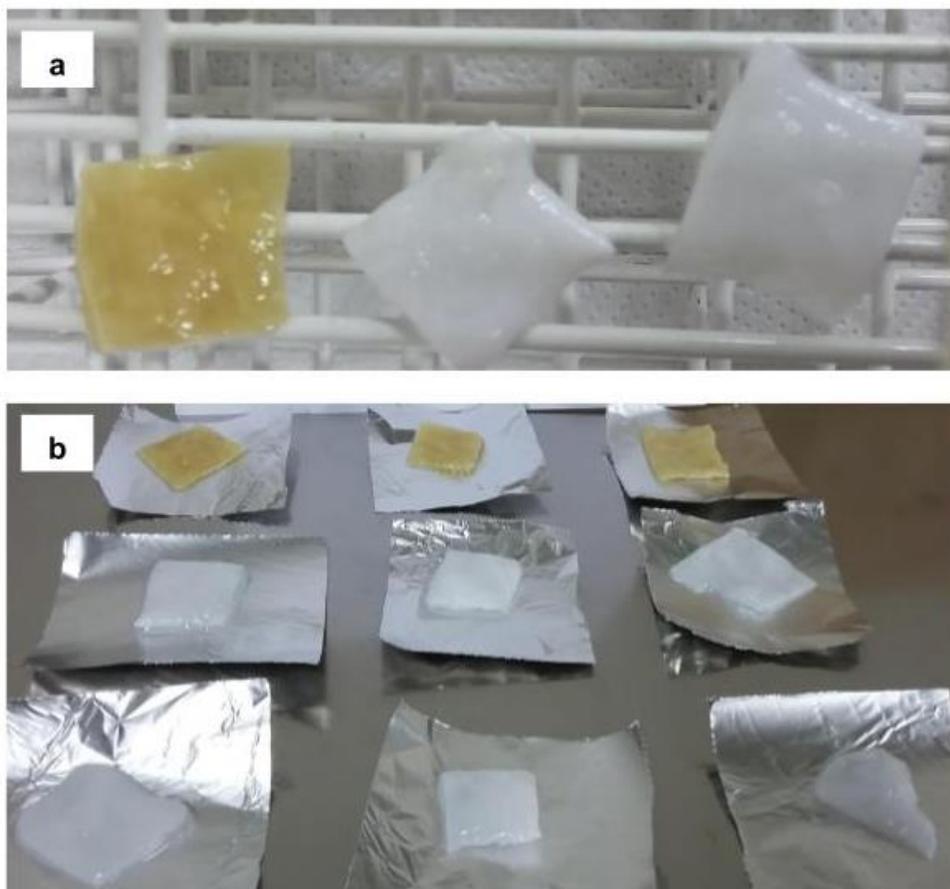
Ao final da imersão as amostras nas três compactações foram colocadas em suporte suspenso para escoamento do óleo.

Na Figura 17 (a) está ilustrado o suporte quem que as amostras ficaram durante o tempo definido de drenagem. E o aspecto das amostras após a drenagem de 24 horas pode ser observado na Figura 17 (b).

Após a drenagem de 48 horas, as amostras úmidas nos óleos de diferentes densidades estão ilustradas na Figura 18.

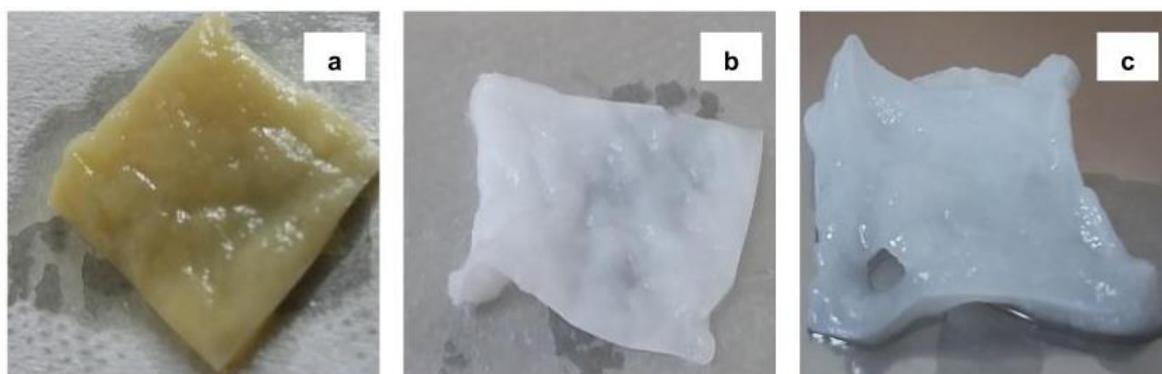
Os resultados comparativos dos testes de cinética de adsorção e drenagem de óleo serão discutidos no próximo capítulo.

Figura 17: Drenagem 24 horas



(a) Amostras úmidas com óleos em suporte para drenagem e
(b) Amostras em triplicata após teste gravimétrico.

Figura 18: Drenagem 48 horas



(a) Aspecto da amostra úmida de óleo lubrificante após 48 horas de drenagem,
(b) Aspecto da amostra úmida de vaselina após 48 horas de drenagem e
(c) Aspecto da amostra úmida de óleo mineral após 48 horas de drenagem.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

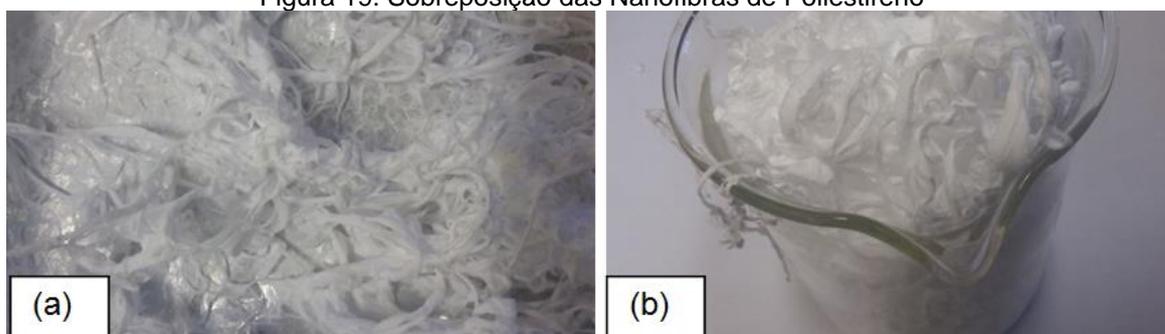
Neste capítulo são avaliados os dados obtidos em cada etapa da produção das nanofibras, sua caracterização e demais testes realizados de desempenho sorvente das mantas de nanofibras compactadas nos diferentes tipos de óleos.

5.1 NANOFIBRAS DE POLIESTIRENO

Conforme citado no item de materiais e métodos, as soluções de concentração inferiores à 10% de poliestireno, em condições de pressão e distância de trabalho testadas não resultaram na formação de nanofibras. O resultado foi uma névoa muito fina que não chegava a depositar no substrato devido à baixa concentração do polímero e a elevada volatilidade do solvente.

Durante a deposição da solução EPS 10 sobre o substrato de papel alumínio, observou-se que após a cobertura da camada inicial de nanofibras de poliestireno, a sobreposição das fibras não ocorreu de maneira uniforme, formando feixes de nanofibras parcialmente aderidas conforme ilustrado na Figura 19.

Figura 19: Sobreposição das Nanofibras de Poliestireno



(a) Nanofibras aderidas ao papel Al. (b) Nanofibras não aderidas ao papel Al.

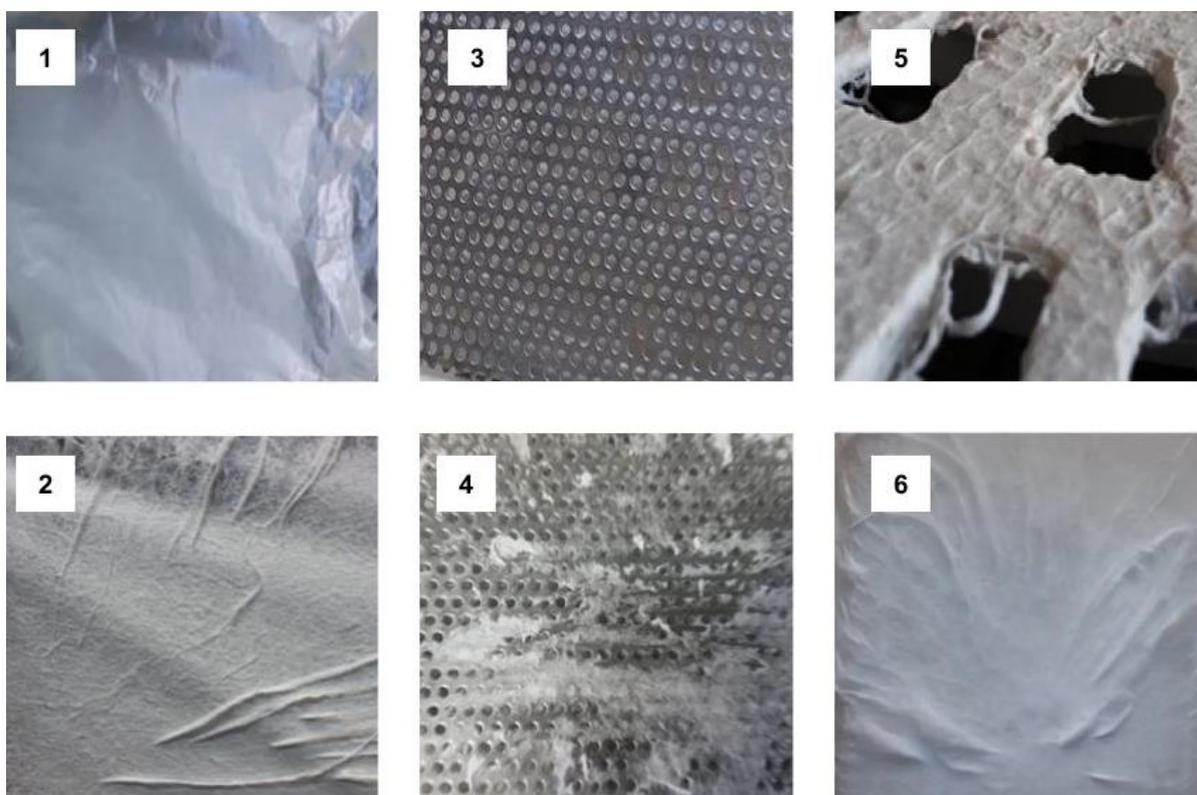
A camada inicial depositada de nanofibras aderidas ao substrato de alumínio não permitiu a separação entre o substrato e as nanofibras, conforme observado na Figura 20.

Figura 20: Nanofibras de Poliestireno aderidas ao papel Al



Diante dos resultados obtidos com o substrato de papel alumínio sobre recipiente plástico, inicialmente testados com EPS 10, que não permitiram a adequada remoção das fibras para posteriores etapas, foram avaliados os resultados da deposição sobre os substratos plástico e metálico para as amostras EPS 15, conforme ilustrado na Figura 21.

Figura 21: Substratos avaliados na deposição das nanofibras



- (1) Papel alumínio antes da deposição, (2) Papel alumínio após a deposição,
(3) Substrato inox c/furos de diâmetro 2 mm, (4) Substrato inox após a deposição,
(5) Substrato Plástico com passagem de ar 25 mm² e
(6) Base plástica PP (polipropileno) sem passagem de ar.

A passagem de ar do substrato plástico ilustrado na Figura 21 (5) ocorreu de forma a transpassar a abertura e ainda depositar fibras na parte traseira do substrato, o que mais tarde dificultaria a remoção das amostras para análise.

Na sequência foi realizada nova tentativa com substrato de inox, conforme Figura 22, o qual apresentava aberturas para passagem de ar relativamente menor que o substrato anteriormente testado, e da mesma forma, o resultado foi uma deposição mais concentrada na parte frontal, uma deposição de baixa espessura ocorreu através dos orifícios, e um volume menor de nanofibras depositaram-se na parte traseira do substrato.

Figura 22: Formação de Nanofibras de Poliestireno



Observou-se que durante o processo de formação das nanofibras na deposição sobre os 3 substratos testados (papel Al, plástico e inox), a passagem de ar dos substratos de inox e plástico, rapidamente ficara obstruída, o que gerou a formação de fibras em formato de feixes de maior espessura.

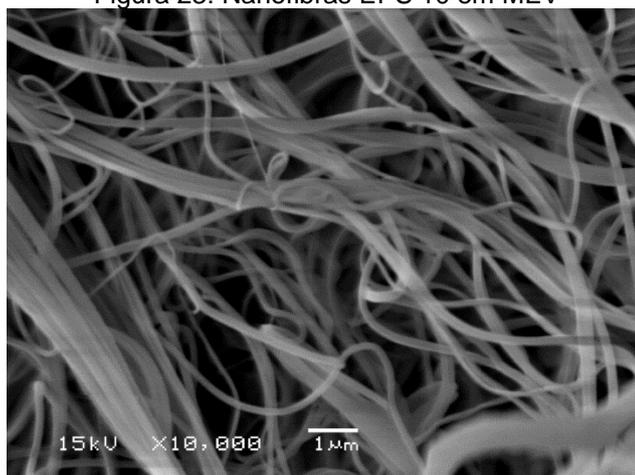
Por esta razão, passou-se a utilizar a base plástica de PP sem passagem de ar para otimização da produção das nanofibras.

5.2 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DAS AMOSTRAS

5.2.1 Análise nas nanofibras de poliestireno

As nanofibras EPS 10 obtidas na primeira etapa foram avaliadas em microscópio eletrônico de varredura, conforme Figura 23.

Figura 23: Nanofibras EPS 10 em MEV



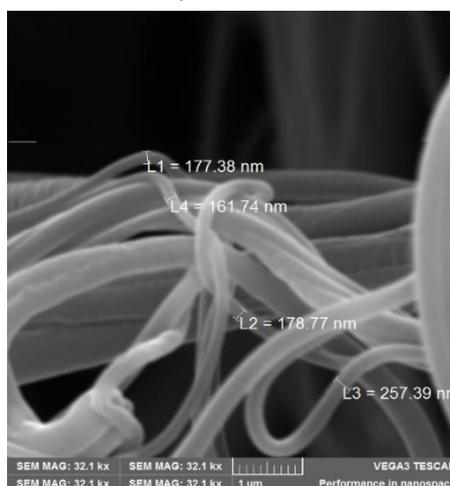
Observa-se na imagem ampliada uma disposição aleatória das fibras, com fibras de diâmetros variados e com espaços vazios desuniformes. Uma das razões para esta conformação das nanofibras é pelo fato de que a deposição foi realizada sem auxílio de suporte para o equipamento aerógrafo e pelo controle de fluxo de polímero e ar comprimido ter sido feito de forma manual.

As medições dos diâmetros das fibras, foram realizadas com o auxílio do software *ImageJ*, utilizando como referência dimensional a barra de escala presente na imagem.

5.2.2 Resultados: diâmetro médio, porosidade e densidade aparente

Para as amostras de nanofibras EPS 10 e EPS 15 foram selecionadas imagens representativas para realização das medidas de diâmetro médio, conforme ilustrado na Figura 24.

Figura 24: Análise ampliada das Nanofibras em MEV



Das imagens obtidas na caracterização das nanofibras de poliestireno, buscou-se os valores para diâmetro médio das nanofibras e de porosidade aparente, através do software *ImageJ*, após alguns ajustes (contraste/brilho) nas imagens da Figura 25.



A caracterização das nanofibras em MEV permitiu a avaliação dos resultados de diâmetro médio das fibras e a porosidade aparente das amostras, que são fatores importantes nas propriedades de adsorção das nanofibras.

Para avaliação da porosidade, usou-se de um recurso do software *ImageJ* para medir contraste de cores claras (nanofibras) e escuras (vazios). A Figura 26 evidencia a proporção de áreas claras, para imagem da esquerda das nanofibras EPS 10 e para imagem da direita das nanofibras EPS 15.



Devido às condições das fibras produzidas, como volume e camadas depositadas, as amostras de nanofibras de poliestireno que foram adaptadas para tamanho reduzido para tamanho de 2 x 2 x 0,2 cm (espessura), resultaram em um volume aparente (VA) de 0,8 cm³. A partir deste parâmetro de volume e da média das massas das amostras secas, foram obtidos os valores para a densidade aparente indicadas no comparativo da Tabela 4.

Tabela 4: Resultados nanofibras EPS 10 e EPS 15

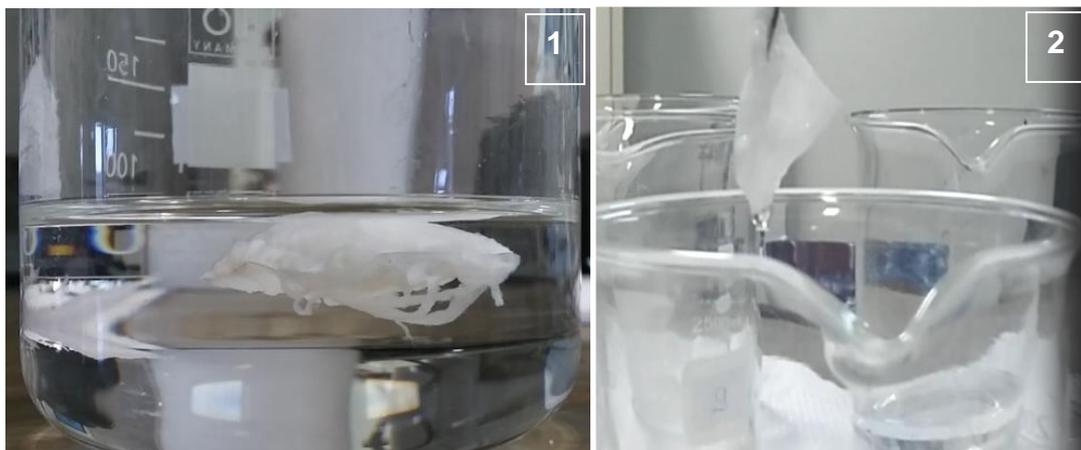
Nanofibras	EPS 10	EPS 15
nº Amostras (n)	24	42
Diâmetro médio (nm)	149,7	330,5
Desvio padrão (nm)	32,3	74,5
Densidade aparente (g/cm ³) - compactação leve	0,04	0,02
Densidade aparente (g/cm ³) - compactação media	-	0,04
Densidade aparente (g/cm ³) - compactação alta	-	0,05
Porosidade aparente (% área)	57,1	50,95

A partir dos resultados obtidos para o diâmetro médio das nanofibras neste estudo, pode-se dizer que ficaram dentro dos valores apresentados pelos demais pesquisadores no comparativo dos estudos relacionados à fabricação de nanofibras da Tabela 2. Com exceção de Li (2015) que obteve nanofibras ultrafinas de 19 nm através da técnica de congelamento rápido, os demais pesquisadores obtiveram fibras na variando da escala nanométrica até micrométrica.

5.3 RESULTADOS COMPARATIVOS DE IMERSÃO

Durante o ensaio de imersão para as nanofibras EPS 10 pode-se verificar que as amostras flutuaram livremente no óleo mineral, conforme Figura 27 (1), e após os intervalos determinados, teste curto (15 minutos) e teste longo (24 horas), as amostras adsorventes de nanofibras de poliestireno foram retiradas, seguindo a orientação vertical por uma das extremidades com o auxílio de um grampo permitindo drenagem por 30 segundos \pm 3 seg, conforme Figura 27 (2):

Figura 27: Amostra imersa em óleo mineral leve



As amostras de 4 cm² não apresentaram visualmente quaisquer sinais de degradação em ambos os ensaios de imersão curta (15 minutos) e de imersão longa (24 horas).

Apesar das amostras possuírem formatos reduzidos e baixa espessura, as nanofibras mantiveram-se inteiras sem rompimentos após a imersão em óleo, conforme Figura 28. Desta forma, foi possível, com auxílio de uma pinça para drenagem do excesso de óleo, retirá-las sob uma das extremidades, sem provocar rompimento das fibras.

Figura 28: Amostras após teste de adsorção

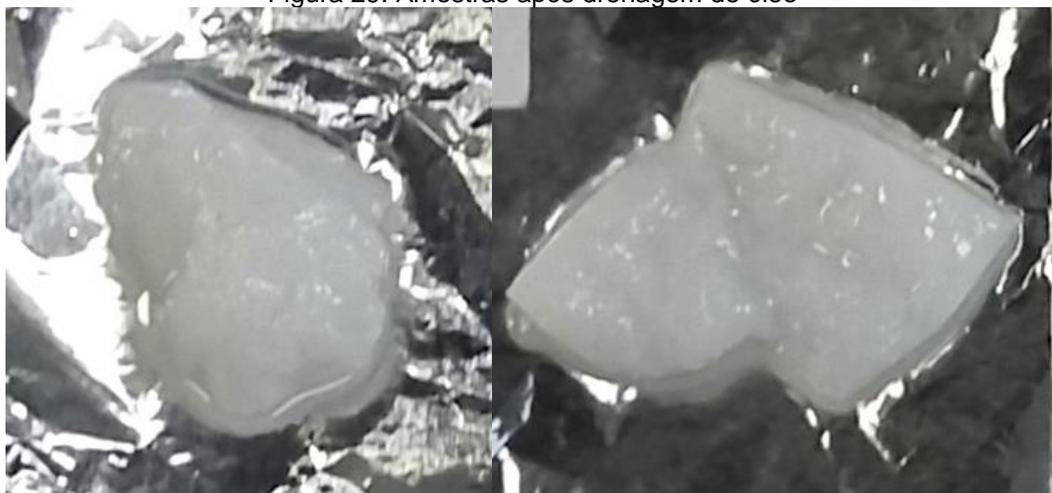


De acordo com ASTM F726 (2012), há uma descrição no item 10 da Norma quanto às instruções para o reuso destes adsorventes, e novos cálculos para avaliar a capacidade de um adsorvente para reutilização.

Considerando a adaptação ao tamanho e peso das amostras adsorventes realizadas para as nanofibras de poliestireno, o que representa uma redução de 13cm^2 e 4g para aproximadamente 4cm^2 e 40mg, estas amostras não permitem o reuso, pois, a espessura de apenas 2 mm não garante a estabilidade dimensional das fibras.

Apesar das amostras não apresentarem degradação aparente após o ciclo inicial de imersão, a geometria inicial das amostras que era formada por 4 arestas não se manteve, e conseqüentemente não aplicável para reutilização dentro das condições testadas e de obtenção destas nanofibras. As fibras permaneceram unidas, porém a forma inicialmente quadrada com as arestas alinhadas não se manteve, e por este motivo não permite o reuso para tal teste, conforme Figura 29.

Figura 29: Amostras após drenagem de óleo



O aspecto das amostras EPS 15 após a imersão (teste curto de 15 minutos) em óleo lubrificante, ilustradas na Figura 30, mostra que a amostra (c) não adsorveu totalmente o óleo na sua superfície. Este resultado está relacionado diretamente com a densidade do óleo lubrificante que encontra maior resistência para atingir os espaços vazios entre as nanofibras das mantas.

Figura 30: Amostras EPS 15 após imersão em óleo lubrificante



5.4 DESEMPENHO SORVENTE

O desempenho sorvente é o último resultado a ser apresentado neste trabalho, e tem como objetivo ilustrar comparativamente as razões de adsorção das amostras produzidas em condições já discutidas nos itens anteriores.

Numa primeira etapa dos testes para as nanofibras EPS 10 foi avaliado o desempenho de acordo com itens 9.3 (teste curto) e item 9.4 (teste longo) da norma ASTM 726 – 12.

Para essa primeira avaliação, todas as amostras foram imersas em óleo do tipo leve (vaselina). A capacidade de adsorção de óleo, em massa, para estas amostras adsorventes no teste curto de imersão está destacada na Tabela 5.

Tabela 5: Capacidade de adsorção – teste curto EPS 10 (15 minutos)

Amostra Adsorvente	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Capacidade de adsorção (g/g)
1	0,0399	1,3785	33,5489
2	0,0292	0,9390	31,1575
3	0,0345	1,1067	31,0783
Média			31,9282
Desvio padrão			1,4041

Os valores encontrados na Tabela 5 trazem como resultado uma capacidade de adsorção de óleo que varia de 31 a 33 vezes a massa da amostra, o que pode ser explicado pela elevada área superficial das nanofibras de poliestireno de estrutura altamente oleofílica.

Este teste fornece dados representativos quanto à capacidade e tempo de saturação, e quando analisadas as amostras submetidas à imersão de 24 horas

observa-se um aumento na capacidade de adsorção que varia de 37 a 39 vezes a massa da amostra, de acordo com os dados da Tabela 6.

Tabela 6: Capacidade de adsorção – teste longo EPS 10 (24 horas)

Amostra Adsorvente	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Capacidade de adsorção (g/g)
4	0,0440	1,7842	39,55
5	0,0431	1,6899	38,21
6	0,0334	1,2844	37,45
Média			38,40
Desvio padrão			1,06

Na segunda etapa dos testes para as nanofibras EPS 10 e EPS 15 foram avaliados o desempenho de acordo com itens 9.3 (teste curto de 15 minutos).

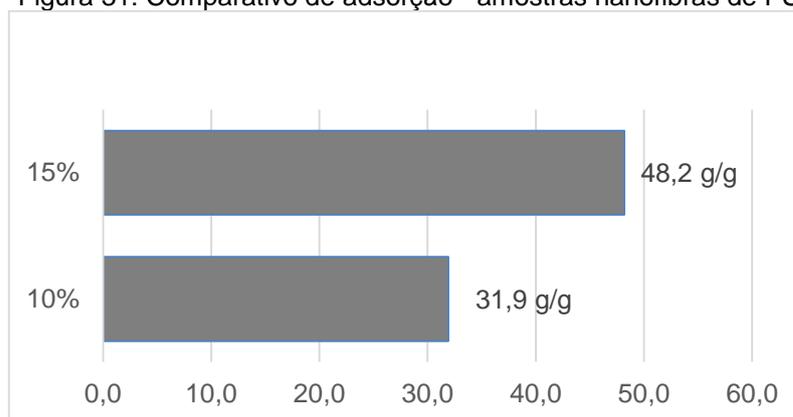
Foram analisados os valores para as amostras produzidas nas duas concentrações de solução de poliestireno, a primeira com 10% em massa e a segunda com 15% em massa, conforme indicado na Tabela 7.

Tabela 7: Capacidade de adsorção – teste curto – EPS 10 e EPS 15

Amostra Adsorvente	% PS	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Óleo	Tipo	Capacidade de Adsorção (g/g)
1	10	0,0399	1,3785	Vaselina	Leve	33,55
2	10	0,0292	0,939	Vaselina	Leve	31,16
3	10	0,0345	1,1067	Vaselina	Leve	31,08
10	15	0,0191	0,9535	Vaselina	Leve	48,92
11	15	0,0440	2,1617	Vaselina	Leve	48,13
12	15	0,0374	1,8154	Vaselina	Leve	47,54
Média						40,06
Desvio padrão						8,97

A partir dos dados de médias obtidas para a capacidade de adsorção, tem-se na Figura 31, o comparativo para amostras em concentrações distintas de poliestireno. Observa-se que a medida que aumenta a concentração de poliestireno de 10 para 15% na solução, há um aumento na adsorção de óleo de 32 g/g para 48 g/g (em valores médios), que pode ser atribuída à coesão das nanofibras EPS 15 que aprisiona o óleo em sua estrutura mais facilmente, quando comparada às amostras EPS 10.

Figura 31: Comparativo de adsorção - amostras nanofibras de PS



Os valores encontrados nesse estudo indicam um potencial viável de aplicação das nanofibras em formato de mantas para remoção de óleos leves, pois quando comparadas a aerogéis comerciais (modificados com moléculas hidrofóbicas para melhorar a interação com o óleo), estes podem absorver 16 vezes a sua massa de óleo, pois agem como uma esponja para absorver óleo, em casos de derramamentos. Da mesma forma que ocorre com outros nanomateriais, os aerogéis ainda representam uma alternativa a ser trabalhada principalmente pelo seu alto custo (NMP, 2013).

5.4.1 Análise comparativa dos óleos de diferentes densidades

Para as nanofibras EPS 15 produzidas e caracterizadas conforme descrito nos itens anteriores, foram realizados testes com óleos de diferentes densidades para avaliação da capacidade de adsorção das nanofibras de poliestireno.

Separadamente, foram analisados os resultados das amostras compactadas e classificadas em amostras leves, médias e altas. Cada uma delas submetidas aos 3 óleos de imersão (vaselina, óleo mineral e óleo lubrificante). A seguir, cada tópico com sua respectiva tabela comparativa:

a) Teste curto de imersão em óleo leve (vaselina): as amostras produzidas em concentração de 15% em massa de poliestireno, sob compactações, leve, média e alta apresentaram os seguintes valores na Tabela 8.

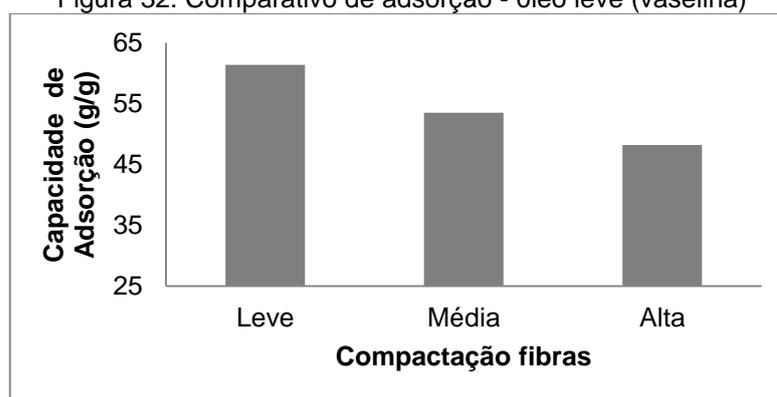
Tabela 8: Capacidade de adsorção – óleo leve para amostras EPS 15

Amostra Adsorvente	Compactação	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Óleo	Tipo	Capacidade de Adsorção (g/g)
13	Leve	0,0151	0,931	Vaselina	Leve	60,66
14	Leve	0,0179	1,1616	Vaselina	Leve	63,89
15	Leve	0,0183	1,1082	Vaselina	Leve	59,56
16	Média	0,0213	1,042	Vaselina	Leve	47,92
17	Média	0,0363	2,0127	Vaselina	Leve	54,45
18	Média	0,0138	0,8167	Vaselina	Leve	58,18
19	Alta	0,0191	0,9535	Vaselina	Leve	48,92
20	Alta	0,0440	2,1617	Vaselina	Leve	48,13
21	Alta	0,0374	1,8154	Vaselina	Leve	47,54
Média						54,36
Desvio Padrão						6,41

Analisando-se os dados médios para capacidade de adsorção das amostras sob as três compactações, obteve-se um desempenho sorvente superior para as amostras de nanofibras sob compactação leve e um menor desempenho sorvente às amostras sob compactação alta.

À medida que as nanofibras são compactadas, a área superficial é reduzida, e por este motivo, aquelas amostras com maior compactação antes do teste de imersão adsorveram menos óleo, conforme pode-se visualizar na Figura 32.

Figura 32: Comparativo de adsorção - óleo leve (vaselina)

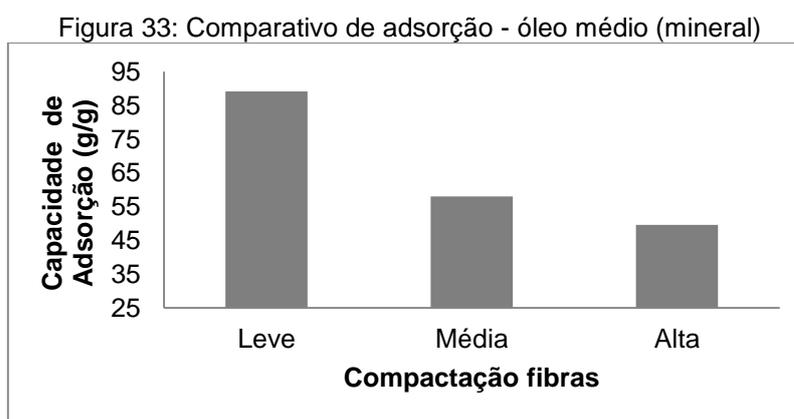


b) Teste curto de imersão em óleo médio (mineral): as amostras produzidas em concentração de 15% em massa de poliestireno, sob compactações, leve, média e alta apresentaram os seguintes valores na Tabela 9.

Tabela 9: Capacidade de adsorção – óleo médio para amostras EPS 15

Amostra Adsorvente	Compactação	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Óleo	Tipo	Capacidade de Adsorção (g/g)
22	Leve	0,0242	2,0479	Mineral	Médio	83,62
23	Leve	0,0144	1,1936	Mineral	Médio	81,89
24	Leve	0,0083	0,8552	Mineral	Médio	102,04
25	Média	0,0395	1,7478	Mineral	Médio	43,25
26	Média	0,0281	1,9987	Mineral	Médio	70,13
27	Média	0,0241	1,4863	Mineral	Médio	60,67
28	Alta	0,0453	2,3566	Mineral	Médio	51,02
29	Alta	0,0287	1,5052	Mineral	Médio	51,45
30	Alta	0,0512	2,4215	Mineral	Médio	46,29
Média						65,60
Desvio Padrão						20,15

Da mesma forma, como pode-se observar nos dados médios para o item anterior, o desempenho sorvente para as amostras sob as três compactações, também apresentaram maior desempenho para as amostras de compactação leve, enquanto que as amostras de compactação alta adsorveram menos óleo médio (mineral), de acordo com o comparativo na Figura 33.



Nota-se que a compactação das fibras reduz os espaços vazios das amostras e conseqüentemente há menor superfície de contato para adsorver óleo de densidade média.

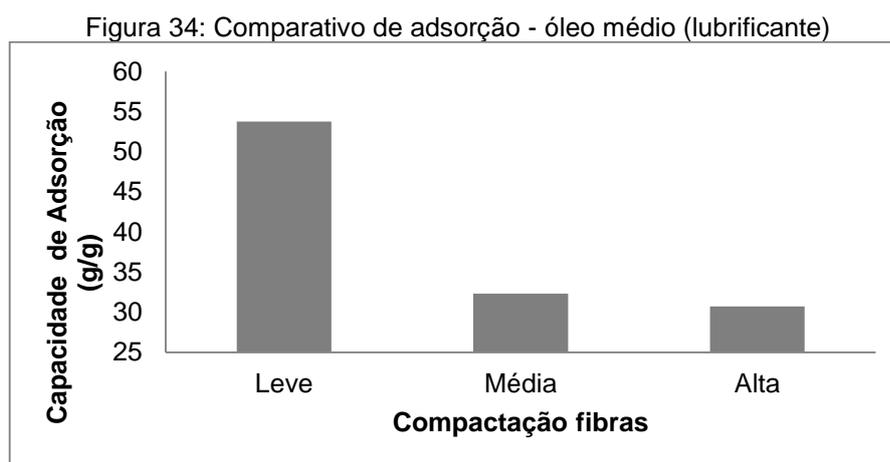
c) Teste curto de imersão em óleo médio (lubrificante): para estas amostras produzidas em concentração de 15% em massa de poliestireno, sob compactações, leve, média e alta obteve-se os seguintes valores na Tabela 10.

Tabela 10: Capacidade de adsorção – óleo médio para amostras EPS 15

Amostra Adsorvente	Compactação	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Óleo	Tipo	Capacidade de Adsorção (g/g)
31	Leve	0,0091	0,7025	Lubrificante	Médio	76,20
32	Leve	0,0231	0,976	Lubrificante	Médio	41,25
33	Leve	0,0253	1,1313	Lubrificante	Médio	43,72
34	Média	0,0399	1,3594	Lubrificante	Médio	33,07
35	Média	0,034	1,345	Lubrificante	Médio	38,56
36	Média	0,0491	1,2894	Lubrificante	Médio	25,26
37	Alta	0,0495	1,2755	Lubrificante	Médio	24,77
38	Alta	0,0305	1,2039	Lubrificante	Médio	38,47
39	Alta	0,0513	1,5336	Lubrificante	Médio	28,89
Média						39,91
Desvio Padrão						15,57

Assim como realizado na imersão do óleo médio (mineral), as amostras sob três compactações foram imersas em óleo médio (lubrificante automotivo), e neste caso, novamente obteve-se desempenho sorvente superior para as nanofibras de leve compactação.

Com a imersão em óleo de densidade média, a capacidade de adsorção para amostras sob compactação média e alta apresentaram resultados próximos, enquanto que as amostras sob compactação leve se mantiveram com maior capacidade de adsorção, conforme ilustrado na Figura 34.



d) teste curto de imersão: as amostras de nanofibras EPS 15 sob compactação leve, média e alta foram reunidas e comparadas nas Tabela 11, Tabela 12 e Tabela 13.

Tabela 11: Capacidade de adsorção – teste curto – amostras compactação leve

Amostra Adsorvente	Compactação	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Óleo	Tipo	Capacidade de Adsorção (g/g)
13	Leve	0,0151	0,931	Vaselina	Leve	60,66
14	Leve	0,0179	1,1616	Vaselina	Leve	63,89
15	Leve	0,0183	1,1082	Vaselina	Leve	59,56
22	Leve	0,0242	2,0479	Mineral	Médio	83,62
23	Leve	0,0144	1,1936	Mineral	Médio	81,89
24	Leve	0,0083	0,8552	Mineral	Médio	102,04
31	Leve	0,0091	0,7025	Lubrificante	Médio	76,20
32	Leve	0,0231	0,976	Lubrificante	Médio	41,25
33	Leve	0,0253	1,1313	Lubrificante	Médio	43,72
Média						68,09
Desvio Padrão						19,72

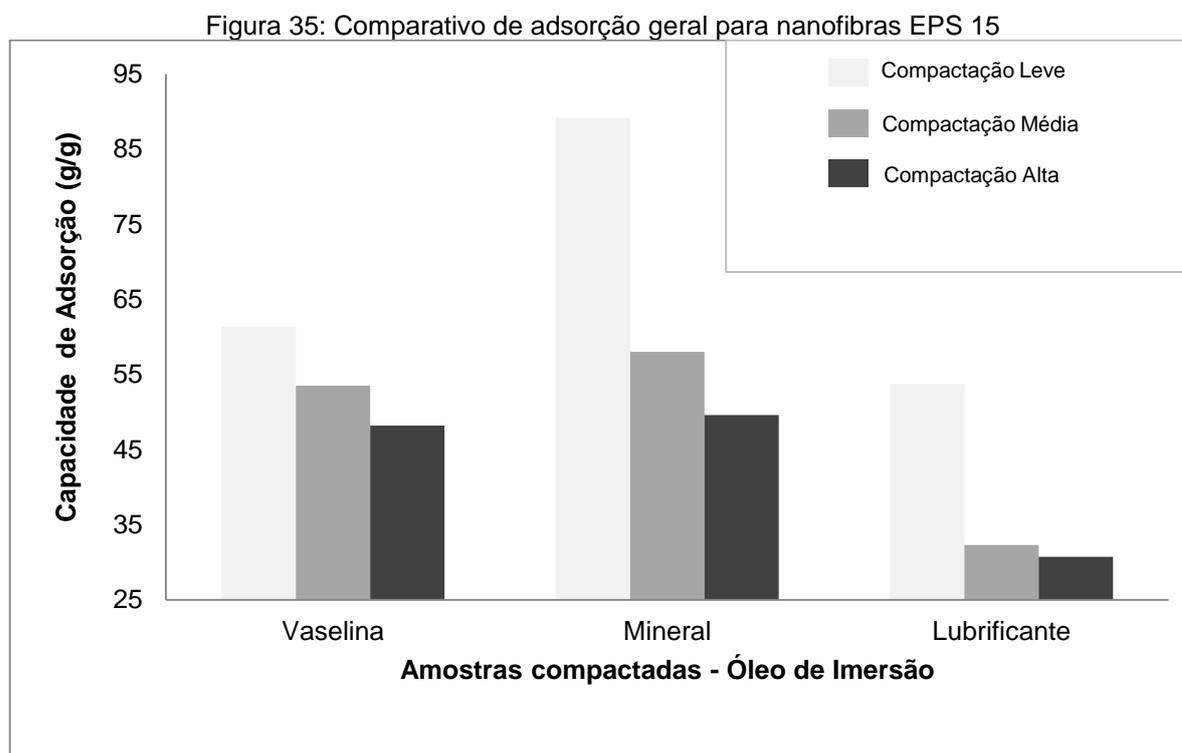
Tabela 12: Capacidade de adsorção – teste curto – amostras compactação média

Amostra Adsorvente	Compactação	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Óleo	Tipo	Capacidade de Adsorção (g/g)
16	Média	0,0213	1,042	Vaselina	Leve	47,92
17	Média	0,0363	2,0127	Vaselina	Leve	54,45
18	Média	0,0138	0,8167	Vaselina	Leve	58,18
25	Média	0,0395	1,7478	Mineral	Médio	43,25
26	Média	0,0281	1,9987	Mineral	Médio	70,13
27	Média	0,0241	1,4863	Mineral	Médio	60,67
34	Média	0,0399	1,3594	Lubrificante	Médio	33,07
35	Média	0,034	1,345	Lubrificante	Médio	38,56
36	Média	0,0491	1,2894	Lubrificante	Médio	25,26
Média						47,94
Desvio Padrão						14,35

Tabela 13: Capacidade de adsorção – teste curto – amostras compactação alta

Amostra Adsorvente	Compactação	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Óleo	Tipo	Capacidade de Adsorção (g/g)
19	Alta	0,0191	0,9535	Vaselina	Leve	48,92
20	Alta	0,0440	2,1617	Vaselina	Leve	48,13
21	Alta	0,0374	1,8154	Vaselina	Leve	47,54
28	Alta	0,0453	2,3566	Mineral	Médio	51,02
29	Alta	0,0287	1,5052	Mineral	Médio	51,45
30	Alta	0,0512	2,4215	Mineral	Médio	46,29
37	Alta	0,0495	1,2755	Lubrificante	Médio	24,77
38	Alta	0,0305	1,2039	Lubrificante	Médio	38,47
39	Alta	0,0513	1,5336	Lubrificante	Médio	28,89
Média						42,83
Desvio Padrão						9,88

Reunindo os valores médios da Tabela 11, Tabela 12 e Tabela 13, verificou-se que há diferença quando submetidas as amostras em óleos de diferentes densidades, onde as amostras imersas no óleo médio (mineral) apresentaram um desempenho sorvente superior conforme comparativo na Figura 35.



Dos resultados apresentados na Figura 35 observa-se um valor médio da capacidade de adsorção de 52,96 gramas de óleo / grama de sorvente, onde o valor mínimo foi de 30,71 g/g para a amostra de compactação alta submetida à imersão em óleo lubrificante e o valor de maior capacidade de adsorção de 89,18 g/g foi atingido pela amostra de leve compactação submetida ao óleo mineral.

Comparando os resultados obtidos neste trabalho com os dados apresentados na Tabela 2, observa-se que a capacidade de adsorção foi inferior aos demais estudos relacionados, no entanto, as condições experimentais que incluem o próprio processo de fabricação empregados nos testes não foram os mesmos aplicados neste.

As condições experimentais apresentadas por Sow et al (2018) são as que mais se aproximam daquelas aplicadas neste trabalho, pois ambos utilizaram resíduos de poliestireno expandido, através do processo de fiação por sopro de solução ou fiação por jato de ar com objetivos de separação de óleo/água.

As fibras de 329 a 536 nm produzidas com solução de poliestireno expandido diluído em acetato de etila (6, 10 e 14% m/m EPS) através de um aerógrafo com um bico de 0,5 mm de diâmetro, apresentaram uma eficiência de 97% na remoção de óleo nas membranas testadas pelo processo de filtração (SOW et al, 2018).

5.4.2 Avaliação complementar de adsorção e drenagem

Além daqueles testes relacionados nos itens de ensaio de imersão e desempenho sorvente, baseados na norma ASTM 726-12, foram realizados testes complementares, nos quais, os resultados de cinética de adsorção e drenagem estão relacionados a seguir:

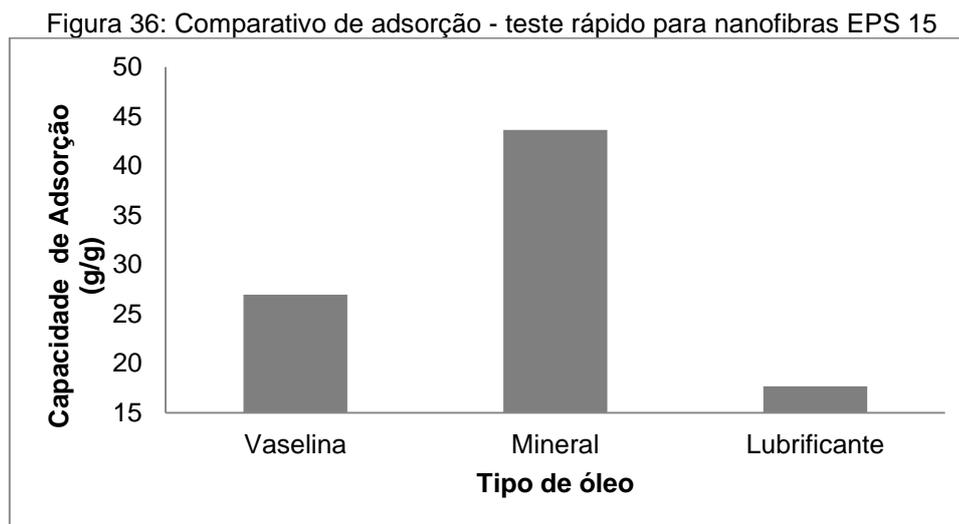
a) Teste rápido de 30 segundos de imersão ou saturação: foram observados os comportamentos cinéticos de adsorção das mantas de compactações leve, média e alta respectivamente. O resultado de desempenho da adsorção para cada tipo de amostra que foram submetidas ao ensaio de imersão rápido em cada tipo de óleo selecionado para estes ensaios, está apresentado na Tabela 14.

Tabela 14: Capacidade de adsorção – teste rápido para nanofibras EPS 15

Amostra Adsorvente	Compactação	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Óleo	Tipo	Capacidade de Adsorção (g/g)
40	Leve	0,016	0,5742	Vaselina	Leve	35,34
41	Média	0,026	0,7677	Vaselina	Leve	29,11
42	Alta	0,0418	0,7295	Vaselina	Leve	16,45
43	Leve	0,0236	1,1387	Mineral	Médio	47,25
44	Média	0,0400	1,4193	Mineral	Médio	34,48
45	Alta	0,0350	1,7576	Mineral	Médio	49,22
46	Leve	0,0157	0,4586	Lubrificante	Médio	28,21
47	Média	0,0465	0,5508	Lubrificante	Médio	10,85
48	Alta	0,0298	0,4477	Lubrificante	Médio	14,02
Média						29,44
Desvio Padrão						13,79

Reunindo os valores médios obtidos após a o teste de imersão rápido, as amostras submetidas à imersão em vaselina durante 30 segundos apresentaram valor médio de 26,97 g de óleo adsorvido por cada grama da amostra.

Para aquelas amostras submetidas à imersão em óleo mineral durante 30 segundos o valor médio foi de 43,65 g de óleo adsorvido por cada grama da amostra. E para as amostras submetidas à imersão em óleo lubrificante, no mesmo intervalo de 30 segundos, o valor médio foi de 17,69 g de óleo adsorvido por cada grama da amostra. O comparativo destes valores encontra-se na Figura 36 a seguir.

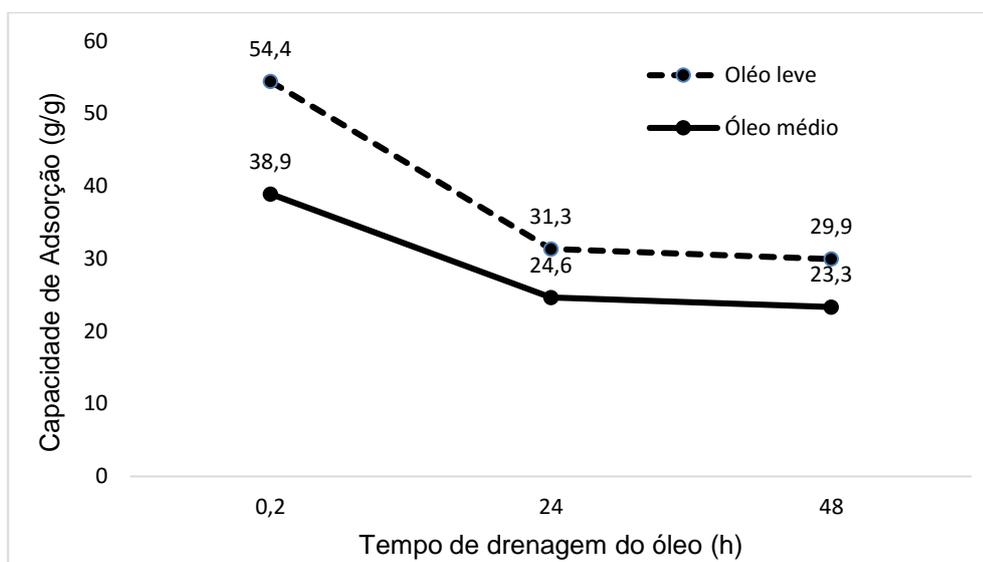


Quando se compara os resultados deste teste rápido de 30 segundos com os resultados médios obtidos nas mesmas condições das amostras nos testes curtos de 15 minutos, a saturação das amostras foi em torno de 50% àquelas amostras com vaselina, 67% para as amostras com óleo mineral e de 45% de saturação das amostras imersas com óleo lubrificante.

A interação da estrutura molecular do poliestireno com o óleo mineral é maior do que quando comparada à vaselina, também conhecida por parafina líquida. O óleo mineral possui uma mistura de hidrocarbonetos parafínicos e naftênicos, o que provoca um maior entrelaçamento das fibras com o óleo.

b) Drenagem de 24 h e 48 h após imersão: após os intervalos definidos, as amostras passaram por avaliação gravimétrica. Os resultados da capacidade de adsorção, ou seja, da retenção dos óleos testados foram obtidos através da equação (2) e estão indicados na Figura 37.

Figura 37: Drenagem de óleo após imersão



Conforme observa-se na Figura 37, durante a drenagem inicial no intervalo de 30 segundos os valores da capacidade de adsorção tanto para as amostras imersas em óleo leve, como aquelas amostras imersas em óleo de densidade média apresentaram maiores valores, o que já era previsível.

Após o intervalo de 24 horas ocorreu uma redução da capacidade de adsorção ou de retenção de ambos óleos testados. Para o óleo leve reduziu aproximadamente 42% e para o óleo médio reduzir em torno de 37% a capacidade de adsorção das amostras após as primeiras 24 h.

Já quando se observa os resultados da drenagem em 48 horas, ambos tipos de óleos reduziram aproximadamente 5% da capacidade de adsorção, quando comparado aos valores de 24 h.

A tendência deste comportamento de drenagem é que o óleo de densidade média se mantenha com uma capacidade de adsorção ou de retenção de óleo inferior aos valores para as amostras drenadas após imersão em óleo de densidade leve.

6 CONCLUSÕES

Com vistas a minimizar o impacto ambiental pela geração de resíduos de poliestireno, a produção de nanofibras com propriedades diferenciadas de adsorção apresenta um potencial de desenvolvimento de mantas para remoção de óleos na remediação de efluentes líquidos. Conforme observa-se neste estudo, foi possível transformar o material pós-consumo de poliestireno expandido numa matéria-prima de maior valor agregado.

O processo de produção de nanofibras de poliestireno pelo método de fiação por jato de ar, mostrou-se simples e acessível para produção em laboratório. Devido ao fato de não ser possível obter amostras com maior espessura, não se pode concluir que este método de obtenção seja viável para amostras em uso comercial.

As nanofibras produzidas pelo processo de fiação por jato de ar foram caracterizadas morfológicamente por microscopia eletrônica de varredura, onde observou-se que as amostras apresentaram uma distribuição aleatória das nanofibras.

Os ensaios baseados na metodologia da norma ASTM F726-12 resultaram em dados comparativos de desempenho sorvente para os diferentes tipos de amostras e óleos utilizados na imersão.

Os valores encontrados para diâmetro médio e desempenho sorvente das amostras foram comparados a outros estudos recentes que aplicaram um método semelhante de obtenção de nanofibras de poliestireno, assim como, para outros materiais utilizados no processo de separação água/óleo.

Para mantas de nanofibras EPS 10 o resultado de capacidade de adsorção máximo foi de 39 g/g, o que representa um valor próximo a outros materiais adsorventes como as mantas nanofibras de polipropileno (15 a 30 g/g) ou adsorvente natural, como o caso do algodão (20 a 50 g/g).

Verificou-se que mantas de nanofibras EPS 15 sob compactação mais altas apresentaram uma redução na área de molhamento das fibras, devido à maior coesão das fibras, e por isso, os valores para capacidade de adsorção foram menores do que as mantas de nanofibras sob compactação leve.

O menor valor de capacidade de adsorção das nanofibras EPS 15 submetidas à imersão com vaselina foi de 47 g/g, ainda assim, superior ao resultado máximo das amostras EPS 10 sob as mesmas condições.

Comparativamente foram avaliadas as mantas de nanofibras de poliestireno com óleos de diferentes densidades, e conclui-se que para óleos de densidade média há uma adsorção mais lenta do que para óleo leve.

Wang et al (2015) e Alnaqbi et al (2016) obtiveram um desempenho sorvente de 113 g/g e 95 g/g, respectivamente, para nanofibras de poliestireno obtidas pelo processo de eletrofiação. Enquanto Wu et al (2017) produziu nanotubos de carbono revestidos de poliestireno que atingiu uma capacidade de adsorção de 122 g/g.

Dos valores de capacidade de adsorção para as amostras sob compactação leve e submetidas à imersão em óleo mineral, atingiu-se o valor mais elevado de 102 g/g, o que comprova o potencial do uso de mantas de nanofibras de poliestireno na recuperação de água contaminadas com óleo.

E por fim, a nanotecnologia e o tema ambiental apresentam oportunidades reais e promissoras em diversas áreas, conforme discutido no início deste estudo, todavia, muitos são os desafios a serem superados até o amadurecimento da nanociência verde, para determinar os impactos dos nanomateriais com base em propriedades mensuráveis.

7 PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS

O processo de obtenção das nanofibras de poliestireno apresentado neste trabalho usou um solvente orgânico, que é tóxico e prejudicial ao meio ambiente. A busca por solventes chamados “*eco-friendly*”, para a produção de nanofibras pelo processo de Fiação por Jato de Ar, será um desafio para trabalhos futuros. Os chamados solventes verdes podem minimizar ou eliminar a exposição a compostos orgânicos voláteis, que são poluentes, inflamáveis e nocivos à saúde humana.

Além das propriedades adsorventes das nanofibras de poliestireno para processo de separação óleo/água, as características deste material não-tecido podem ser avaliadas em aplicações para filtros de ar, que por sua vez, representa mais uma alternativa para aproveitamento de resíduos de poliestireno.

A maioria das pesquisas e incentivos na área da nanotecnologia estão focados em desenvolvimentos de novas aplicações, e a preocupação em entender as implicações destas tecnologias têm sido colocadas em segundo plano. A relação entre as propriedades físicas, composição de nanomateriais e seu destino no ambiente após seu final de vida, ainda possui muitas lacunas e por isso os princípios da nanotecnologia verde estão voltados ao desenvolvimento de materiais nanoestruturados com efeitos controlados e mais seguros para seu manuseio e destino final.

REFERÊNCIAS

- ABDAL-HAY, A.; HAMDY, A. S.; KHALIL, K. A.; LIM, J. H. *A novel simple one-step air jet spinning approach for deposition of poly(vinyl acetate)/hydroxyapatite composite nanofibers on Ti implants*. Materials Science and Engineering. 2015.
- ABDAL-HAY, A.; OH Y. S.; YOUSEF A.; PANT H. R.; VANEGAS P.; LIM J. K. *In Vitro Deposition of Ca-P Nanoparticles on Air Jet Spinning Nylon 6 Nanofibers Scaffold for Bone Tissue Engineering*. Applied Surface Science. 2014.
- ABDAL-HAY, A.; SHEIKH F. A.; LIM J. K. *Air jet spinning of hydroxyapatite/poly (lactic acid) hybrid nanocomposite membrane mats for bone tissue engineering*. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 2013.
- ABDI – Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial. *Estudo Prospectivo Nanotecnologia*. v. XIX. 180 p. Brasília, 2010.
- ABIPLAST – Associação Brasileira da indústria do plástico. *Levantamento mapeia a reciclagem de plásticos no Brasil*. São Paulo, 2016. Disponível em: < http://www.abiplast.org.br/noticias/levantamento-mapeia-a-reciclagem-de-plasticos-no-brasil/20161006101952_L_493>. Acesso em 24/01/2017.
- ABIPLAST – Associação Brasileira da indústria do plástico. *Perfil 2017*. São Paulo, 2018. 45 p. Disponível em: < <http://www.abiplast.org.br/site/publicacoes>>. Acesso em 20/08/2018.
- ABRAPEX – Associação Brasileira de Poliestireno Expandido. *Poliestireno*. Disponível em: <<http://www.abrapex.com.br/02Caracter.html>> acesso em 26/01/2017.
- ALBUQUERQUE, D. W. S. *Síntese e caracterização do material híbrido metal-orgânico, Mg-MOF-74, e sua aplicação em membrana polimérica para captura de CO₂*. 2015, 146f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.
- ALNAQBI, M. A.; GREISH, Y. E.; MOSHIN, M. A.; ELUMALAI, E. J.; BLOOSHI, A. A. *Morphological variations of micro-nanofibrous sorbents prepared by electrospinning and their effects on the sorption of crude oil*. Journal of Environmental Chemical Engineering. 2016.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM F726-12*. International Standard Test for Sorbent Performance of Adsorbents. West Conshohocken. 2012.
- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. *NBR 14001:2015 - Sistemas da Gestão Ambiental – Requisitos com orientação para uso*. Rio de Janeiro, 2015.
- BARRY, E.; MANE, A. U.; LIBERA, J. A.; ELAMB, J. W.; DARLING, S. B. *Advanced oil sorbents using sequential infiltration synthesis*. Journal of Materials Chemistry A. Disponível em:

<<http://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/2017/TA/C6TA09014A#!divAbstract>>. Acesso em 09/03/2017.

BEHRENS, A. M.; CASEY, B.J.; SIKORSKI, M. J.; WU, K. L.; TUTAK, W.; SANDLER, A. D. et al. *In situ deposition of PLGA nanofibers via solution blow spinning*. ACS Macro Lett, 3, 3, 249-254, 2014.

BENITO, J. G.; TENO, J.; TORRES, D.; DÍAZ, M. *Solution Blow Spinning and Obtaining Submicrometric Fibers of Different Polymers*. International Journal Nanoparticles Nanotech 3:007, 2017.

BOTTERO J.Y.; AUFFAN M.; BORSCHNEK, D.; CHAURAND, P.; LABILLE, J.; LEVARD, C.; MASON, A.; TELLA, M.; ROSE, J.; WIESNER, M. R. *Nanotechnology, global development in the frame of environmental risk forecasting. A necessity of interdisciplinary researches*. Comptes Rendus Geoscience Journal. Hydrology, environment. 2015.

BRASIL Lei n. 12.305, de 2 de agosto de 2010. *Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos*; altera a Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. 2. ed. Câmara dos Deputados, Edições Câmara, 73 p. Série Legislação. Brasília: n. 81. 2010.

BRASKEM. *Relatório Anual 2015*. 159 p. São Paulo. 2016. Disponível em: <<http://www.braskem.com.br/relatorio-anual-2015>>. Acesso em 28/10/2016.

CAGNA, C. E. *Os 5 “Rs” da reciclagem*. Disponível em: <<https://ecohospedagem.com/os-5-rs-da-reciclagem-e-simples-ajudar-o-planeta/>>. Acesso em 01/07/2017.

CHAUKURA, N.; GWENZI, W.; BUNHU, T.; RUZIWA, D. T.; PUMURE, I. *Potential uses and value-added products derived from waste polystyrene in developing countries*. Resources, Conservation and Recycling 107 (157–165), 2016.

CHENG, Z.J. et al. *pH-Controllable On-Demand Oil/Water Separation on the Switchable Superhydrophobic/Superhydrophilic and Underwater Low-Adhesive Superoleophobic Copper Mesh Film*. Langmuir 31 1393-1399, 2015.

CHENG, J.; LI, H.; CAO, Z.; WU, D.; LIU, C.; PU, H. *Nanolayer coextrusion: An efficient and environmentally friendly micro/ nanofiber fabrication technique*. Materials Science & Engineering C, 2018.

CHOI, H.M.; KWON, H.J.; MOREAU, J.P. *Cotton nonwovens as oil spill cleanup sorbents*. Textile Research Journal. v.63, 211–218. 1993.

CIOLA, R. *Fundamentos de catálise*. Ed. Moderna, São Paulo, 1981.

CORREIO POPULAR. *Inimigo Branco*. Disponível em: <http://correio.rac.com.br/_conteudo/2015/04/capa/campinas_e_rmc/253534-isopor-para-alimentos-e-o-novo-vilao-do-meio-ambiente.html>. Acesso em 15/01/2018.

CRINI, G. *Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review*. Bioresource Technology. vol. 97, p. 1061-1085, 2006.

DURAN, N.; MATTOSO, L.H.C.; MORAIS, P.C. *Nanotecnologia: Introdução, Preparação e Caracterização de Nanomateriais e Exemplos de Aplicação*. 1 ed. São Paulo: Artiliber, 2006.

EPS RECYCLING. *Sustainability*. Disponível em <<http://epsrecycling.org/sustainability>>. Acesso em 26/01/2017.

FORNASIER, M. O.; ROGERIO, M. S. *Nanotecnologias e desenvolvimento sustentável: implicações tecnológicas aos direitos fundamentais*. Revista de Estudos Jurídicos UNESP, Franca, ano 19, n. 29, p. 1-20, jan-jul. Disponível em: <<http://seer.franca.unesp.br/index.php/estudosjuridicosunesp/index>>. Acesso em 23/01/2016.

GILLER, C.B.; CHASE, D.B.; RABOLT, J.F.; SNIVELY, C.M. *Effect of solvent evaporation rate on the crystalline state of electrospun nylon 6*. Polymer 51 4225–4230, 2010.

GUO, Z.; WANG, B.; LIANG, W.; LIUB, W. *Biomimetic super-lyophobic and superlyophilic materials applied for oil/water separation: a new strategy beyond nature*. Chemical Society Reviews. 2015.

GUPTA, V. K.; SUHAS. *Application of low-cost adsorbents for dye removal – A Review*. Journal of Environmental Management. vol.90, p. 2313-2342, 2009.

HABERT, C.A.; BORGES, C.P.; NOBREGA, R. *Processos de separação por membranas*. Rio de Janeiro, E-papers. 2006.

HEO, K.; KIM, C.J.; JO, M. H; HONG, S. *Massive integration of inorganic nanowire-based structures on solid substrates for device applications*. Journal of Materials Chemistry, 2009.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. *ISO/TS 80004-1:2015- Nanotechnologies – Vocabulary-- Part 1: Core terms*. Geneva, 2015a.

_____. *ISO/TS 80004-2:2015- Nanotechnologies – Vocabulary-- Part 2: Nano-objects*. Geneva, 2015b.

KENRY; LIM, C. T. *Nanofiber technology: current status and emerging developments*. Progress in Polymer Science 70, 2017.

LAKSHMI, B.B.; DORHOUT, P. K.; MARTIN C. R. Chem. Mater., 9, 857–862 1997.

LAW, M.; GOLDBERGER, J.; YANG, P. *Semiconductor nanowires and nanotubes*. Department of Chemistry, University of California. Annu. Rev. Mater. Res., 34, 83–122. 2004.

LEE, M. W.; AN, S.; LATTHE, S. S.; LEE, C.; HONG, S.; YOON, S. S. *Electrospun Polystyrene Nanofiber Membrane with Superhydrophobicity and Superoleophilicity for Selective Separation of water and Low Viscous Oil*. Applied Materials & Interfaces, 5, 10597-10604, 2013.

LI, D.; XIA, Y.N. *Electrospinning of nanofibers: reinventing the wheel*. Advanced Materials 16 (14), 1151 e 170. 2004.

LI, H. M.; ZHANG, Q. G.; GUO, N. N.; ZHU, A. M. LIU, Q. L. *Ultrafine polystyrene nanofibers and its application in nanofibrous membranes*. Chemical Engineering Journal, 264, 329–335, 2015.

LIN, J.; SHANG, Y.; DING, B.; YANG, J.; YU, J.; AL-DEYAB, S. *Nanoporous polystyrene fibers for oil spill cleanup*, Mar. Pollut. Bull. 64, 347–352. 2012.

LIU, K.; TIAN, Y.; JIANG, L. “*Bio-inspired superoleophobic and smart materials: Design, fabrication and application*”, Progress in Materials Science, vol. 58, 2013.

MARKOVIC, D. S.; ZIVKOVIC, D.; CVETKOVIC, D.; POPOVIC, R. *Impact of nanotechnology advances in ICT on sustainability and energy efficiency*. Renewable and Sustainable Energy Reviews. Serbia, 2012.

MMA – Ministério do Meio Ambiente. *Política dos 5 R's*. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/component/k2/item/9410-a-politica-dos-5-r-s>>. Acesso em 26/01/2017.

MORANDI, C. G. *Síntese, caracterização e otimização de membranas poliméricas adsorventes para a remoção de disruptores endócrinos de águas residuais*. Trabalho de Conclusão (graduação). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia. Curso de Engenharia Química, Porto Alegre, 2011.

MORASSI, O. J. *Polímeros termoplásticos, termofixos e elastômeros*. Conselho Regional de Química IV Região, São Paulo, 2013.

NG, I. K.; KOK, K. Y.; ABIDIN, S. S. Z.; SAIDIN, N. U.; CHOO, T. F.; GOH, B. T.; CHONG, S. K.; RAHMAN, S. A. *Gold catalysed growth of silicon nanowires and core-shell heterostructures via solid-liquid-solid process and galvanic displacement*. Materials Research Innovations. 2011.

NMP European Commission Directorate - General for Research and Innovation Industrial Technologies Unit G.4 — Nano Sciences and Nano Technologies *NANOTECHNOLOGIES: Principles, Applications, Implications and Hands-on Activities*. 2013.

NSTC – US National Science and Technology Council. *Nanotechnology: Shaping the world atom by atom*, national science foundation, Arlington. Virginia. 1999.

OLIVEIRA, J. E.; MORAES, E. A.; COSTA, R. G. F.; AFONSO, A. S.; MATTOSO, L. H. C.; ORTS, W. J.; MEDEIROS, E. S. J. *PVC micro and nanofibers produced via Solution Blow Spinning*. Appl. Polymer Sci. n 122, 3396, 2011.

PARIZE, D. D. S.; OLIVEIRA, J. E.; FOSCHINI, M. M.; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H. C. *Poly(lactic acid) fibers obtained by solution blow spinning: Effect of a greener solvent on the fiber diameter*. Appl. Polymer Sci. n. 133, 43379, 2015.

PEIG, D. B. *As diferenças entre nanofiltração, ultrafiltração, microfiltração e osmose reversa*. Disponível em: <<http://www.meiofiltrante.com.br/edicoes.asp?id=740&link=ultima&fase=C>>. Acesso em 29/03/2017.

- QU, X. L.; BRAME, J.; LI, Q.; ALVAREZ, J. J. P. *Nanotechnology for a safe and sustainable water supply: enabling integrated water treatment and reuse*. Accounts of Chemical Research 46 (3), 2013.
- RAMAKRISHNA, S.; FUJIHARA, K.; TEO, W.; LIM, T.; MA, Z. *An Introduction to Electrospinning and Nanofibers*. National University of Singapore. World Scientific Publishing Co. 2005.
- RUTHVEN, D.M. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. New York, John Wiley, 1984.
- RUZIWA, D. T.; CHAUKURA, N.; GWENZI W.; PUMURE I. *Removal of Zn²⁺ and Pb²⁺ ions from aqueous solution using sulphonated waste polystyrene*. Journal of Environmental Chemical Engineering. 2015.
- SCHMIDT, K. F. *Green nanotechnology. It's easier than you think*. Project on Emerging Nanotechnologies. Washington DC. 2007.
- SCHULZ S.A. Disponível em: <<https://www.schulz.com.br/produto/kit-aerografo/>> Acesso em 02/09/2018.
- SCHWARZ, A. E. *Green Dreams of Reason. Green Nanotechnology Between Visions of Excess and Control*. Nanoethics. 3: 109-118, 2009.
- SCIENCE-METRIX. *Nanotechnology World R&D Report*. Serie R&D Reports Examining Science and Technology. Montreal. Science-Metrix Inc. 2008.
- SCOTT, K. *Handbook of Industrial Membranes*, First Edition, Elsevier Advanced Technology, UK 912P. 1997.
- SEBASTIÃO, J. *A aplicabilidade da teoria dinâmica de distribuição*. Minas Gerais: Revista Jurídica Unijus, v.1, n.1, p.1-272, 1998.
- SETOR RECICLAGEM. *Reutilização de Isopor*. Disponível em: <<http://www.setorreciclagem.com.br/3rs/triturando-isopor-reutilizacao/>>. Acesso em 30/01/2017.
- SIEGRIST, H.; JOSS A. *Mikro-und Ultrafiltration*. Verfahrens-technik der Abwasserreinigung. Physikalische und chemische Verfahren. Suíça. P. 1-42. 2004.
- SINDIPLAST –Sindicato da Indústria de Material Plástico do Estado de São Paulo. *Guia Ambiental da Indústria de transformação e reciclagem de materiais plásticos*. 2011.
- SOW, P. K.; ISHITA; SINGHAL, R. *Sustainable approach to recycle waste polystyrene to high-value submicron fibers using solution blow spinning and application towards oil-water separation*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2018.
- TANOBE, V. O. *Desenvolvimento de Sorventes à Base de espumas de poliuretanos flexíveis para o setor de petróleo*. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia - PIPE. Setor de Tecnologia. Universidade Federal do Paraná. 2007.

THAVASI, V.; SINGH, G.; RAMAKRISHNA, S. *Electrospun nanofibers in energy and environmental applications*. Energy & Environmental Science Journal, 1, 205–221, The Royal Society of Chemistry. 2008.

VERPLANCK, N.; COFFINIER, Y.; THOMY, V.; BOUKHERROUB, R. “*Wettability Switching Techniques on Superhydrophobic Surfaces*”, Nanoscale Research Letters, vol. 2, pp. 577-596, 2007.

VIDA, T. A. *Produção e Caracterização De Nanofibras de PLLA/PCL pelo processo de Rotofiação*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Departamento de Engenharia de Materiais – Faculdade de Engenharia Mecânica UNICAMP. 2013.

VIGNESWARAN, S.; SATHANANTHAN, S.; SHON, H. K.; KANDASAMY, J.; VISVANATHAN, C. *Delineation of Membrane Process*. p 45-58. In: Membrane technology and environmental applications. American Society of Civil Engineers, 2012.

WANG, X.; YU J.; SUN G.; DING, B. *Electrospun nanofibrous materials: a versatile medium for effective oil/water separation*. Materials Today, 2015.

WU, J.; KYOUNGJIN, A.; GUO, J.; LEE, E.; FARID, M. U.; JEONG, S. *CNTs reinforced super-hydrophobic-oleophilic electrospun polystyrene oil sorbent for enhanced sorption capacity and reusability*. Chemical Engineering Journal 314, 526–536, 2017.

WU, J.; WANG, N.; WANG, L.; DONG, H.; ZHAO, Y.; JIANG, L. *Electrospun Porous Structure Fibrous Film with High Oil Adsorption Capacity*. ACS Appl. Mater. Interfaces 4, 3207–3212, 2012.

YAO, D. et al. *Limitation and challenge faced to the researches on environmental risk of nanotechnology*. International Symposium on Environmental Science and Technology. Procedia Environmental Sciences. 18, 149 – 156. 2013.

YUAN, Y.; LEE, T. R. *Contact Angle and Wetting Properties*, vol. 51. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013.

ZHU, H.; QIU, S.; JIANG, W.; ZHANG C. *Evaluation of electrospun polyvinyl chloride/polystyrene fibers as sorbent materials for oil spill cleanup*. Env. Sci. Technol. 45, 4527–4531. 2011.