

III-739 - RECICLAGEM E REUTILIZAÇÃO DE COLCHÕES DE POLIURETANO PÓS-COMERCIALIZADOS PARA SORÇÃO DE ÓLEOS DERRAMADOS EM ÁGUA DO MAR

Keslei Rosendo da Rocha⁽¹⁾

Engenheiro Químico pela Universidade Presidente Antônio Carlos. Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio Grande. Doutorando em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte pelo Programa de Recursos Humanos 44.1 da Agência Nacional de Petróleo.

Osvaldo Chivavone Filho⁽²⁾

Engenheiro Químico pelo Centro Universitário da FEI. Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio de Janeiro no PEQ-COPPE. Doutor em Engenharia Química pela Universidade Técnica da Dinamarca-DTU-IKT. Atualmente é professor titular da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

Humberto Neves Maia de Oliveira⁽³⁾

Engenheiro Químico pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Doutor em Engenharia Química com ênfase em petróleo e gás pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Atualmente é professor titular da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

Endereço⁽¹⁾: Laboratório de Tecnologia dos Materiais, Centro de Tecnologia, Bloco 14, Av. Senador Salgado Filho, 3000 – Bairro: Lagoa Nova, CEP: 59078-970 - Natal/RN - Brasil - e-mail: kesleirosendo@gmail.com

RESUMO

Derramamentos de óleos em alto mar são acidentes que precisam de ação rápida e eficaz para sua contenção. Neste trabalho, espumas de poliuretano em situação de descarte foram recicladas a partir de modificações superficiais para possibilitar seu reuso como sorventes de óleos derramados em água do mar. As modificações incluíram enxerto das espumas a partir do crescimento de hastes de ZnO e posterior revestimento com ácido palmítico. Imagens de microscopia e espectroscopia mostraram que, após as modificações, a superfície do poliuretano passou de lisa para rugosa com presença de hastes e cristais de ZnO revestidas com ácido palmítico. Os testes de sorção no sistema multicomponente água do mar (92 %):(8%) óleo mostraram que as modificações superficiais foram responsáveis pelos aumentos de 683 % e 601 % na capacidade de sorção de óleo lubrificante S46 e motor 20W40, respectivamente. Através de modificações simples e de baixo custo, espumas de origem de descarte com custo zero foram, com sucesso, revestidas e agregadas em valor para removerem óleo derramado em água do mar. Aqui, um resíduo foi utilizado para remover outro.

PALAVRAS-CHAVE: Poliuretano, fenômenos de superfícies, hidrofobização de superfícies.

INTRODUÇÃO

Apesar de haver uma forte corrida para acelerar a mudança na matriz energética global, ainda haverá uma forte dependência do petróleo e seus derivados pelos próximos anos, pelo menos. Tanto no processo de perfuração, exploração e transporte de petróleo, há a possibilidade de acidentes com vazamentos de óleos em alto mar. Atualmente, quando um vazamento acontece, a primeira atitude é a contenção do óleo a partir do uso de boias de contenção. Em seguida, diferentes métodos de remoção do óleo podem ser utilizados a depender do tipo do óleo, condições climáticas e quantidade de óleo. Uma das principais técnicas jaz no uso de *skimmers*, que são equipamentos que captam a camada de óleo sobre a água do mar e enviam para um reservatório nos navios aos quais estão acoplados. No entanto, em caso de agitação do mar a quantidade de água captada juntamente com o óleo é um fator que reduz consideravelmente a eficiência desse método de separação (HOANG e CHAU, 2018).

Uma das técnicas alternativas que vem sendo pesquisada é o uso de materiais porosos para separação do óleo por meio de sorção (LI *et al.*, 2012; KO *et al.*, 2020). Espumas de poliuretano, por exemplo, são estruturas poliméricas altamente porosas. No entanto, não são seletivas para polaridade. Ou seja, tanto óleo como água são sorvidas em elevadas quantidades. Para mudar esse comportamento, modificações superficiais podem ser feitas para hidrofobizar e oleofilizar as espumas de poliuretano.

Os poliuretanos estão em 6º lugar no mercado de polímeros do mundo (CANGEMI *et al.*, 2009). Já no Brasil, mais de 1.000.000 de m³ de espumas de poliuretano têm sido produzidas por dia (GROTTO *et al.*, 2020), o que mostra a importância no desenvolvimento de alternativas para o uso destas espumas após sua vida comercial. Reduzir, reciclar e reutilizar é um dos maiores desafios da indústria contemporânea. Infelizmente, as espumas pós-comercializadas de poliuretano são amplamente vistas irregularmente descartadas ao longo das grandes cidades brasileiras.

Neste trabalho, espumas de poliuretano pós-comercializadas foram modificadas através de revestimento químico de baixo custo e de simples execução com o objetivo de viabilizar seu uso na separação de óleos derramados em água do mar. Aqui, ao se reciclar as espumas de poliuretano pós-comercializadas e (re)utilizá-las para remoção de óleo derramado em água do mar, reduz-se sua presença nas cidades como resíduo sólido em descartes irregulares. Um resíduo é utilizado para remover outro.

MATERIAIS E MÉTODOS

Espuma de poliuretano pós-comercializada foi obtida em situação de descarte irregular em um lote baldio. Não havia sinais de cortes, compactação ou outros danos superficiais aparentes. No entanto, sinais de uso como manchas de suor e/ou urina, além de pós e pelos estavam presentes. A densidade (18 kg.m⁻³) e composição química foram identificadas a partir do rótulo do produto. Uma espuma de igual composição e densidade foi adquirida em um fornecedor local.

As espumas novas e as pós-comercializadas foram cortadas em cubos irregulares de aproximadamente 1 cm³ e, em seguida, lavados repetidamente com etanol 70 % para remoção das impurezas. As espumas foram secadas em estufa a 60 °C.

A reação de enxerto e recobrimento foi realizada por meio de três passos. Primeiramente, 1 x 10⁻¹ mol·L⁻¹ de acetato de zinco di-hidratado e uma solução de 1 mol·L⁻¹ de hidróxido de potássio, ambas com metanol como solvente, foram misturadas e agitadas por 90 min em agitador mecânico a 510 rpm. Em seguida, foram centrifugadas a 3500 rpm por 10 min. O precipitado foi ressuspensionado em 250 mL de água destilada. Os cubos de espuma foram imersos por 5 min nesta solução e então curados em estufa por 12 min a 170 °C.

No segundo passo, em um frasco lacrado, as espumas foram imersas em uma solução de 3 x 10⁻³ mol·L⁻¹ de nitrato de zinco hexa-hidratado e também 3 x 10⁻³ mol·L⁻¹ de hexametilenotetramina, ambas utilizando água destilada como solvente. O sistema foi mantido em banho maria a 90 °C por 3 h. Em seguida, as espumas foram levemente comprimidas e secadas em estufa a 60 °C.

No terceiro passo, as espumas foram imersas por 48 h em uma solução de 1 x 10⁻² mol·L⁻¹ de ácido palmítico (AH) usando etanol anidro como solvente. Em seguida, as espumas foram secadas em estufa a 60 °C.

Três testes de sorção foram conduzidos. No primeiro deles (monocomponente), tanto água destilada como água do mar foram utilizadas. No segundo (monocomponente), óleos com diferentes viscosidades foram utilizados (diesel <4 cSt>, lubrificante S46 <46 cSt> e motor 20W40 <120 cSt>). No terceiro teste (multicomponente), um sistema água do mar - óleo (diesel, lubrificante S46 ou motor 20W40) (92 % : 8 %, respectivamente) foram avaliados. Os testes foram realizados de acordo com as normativas ASTM F726 e D95.

As espumas novas e pós-comercializadas, antes e após modificações, foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) + Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) e ângulo superficial.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta a MEV para a espuma nova e pós-comercializada, modificada e não modificada. As espumas novas sem alteração apresentaram estrutura física muito similar às espumas pós-comercializadas, demonstrando poros e canais bem definidos. É possível observar uma finíssima película revestindo alguns poros em SA-N. Isso se dá naturalmente pelo processo de produção. Qualquer leve pressão sobre as espumas é capaz de rompê-las. Esse fato se comprova ao se observar que as espumas pós-comercializadas têm ausência total dessas películas.

Após a modificação combinada, observou-se que a superfície do polímero passou de lisa para rugosa. Foi, ainda, possível observar na ampliação a presença de lâminas e cristais de ZnO e AH enxertadas no poliuretano.

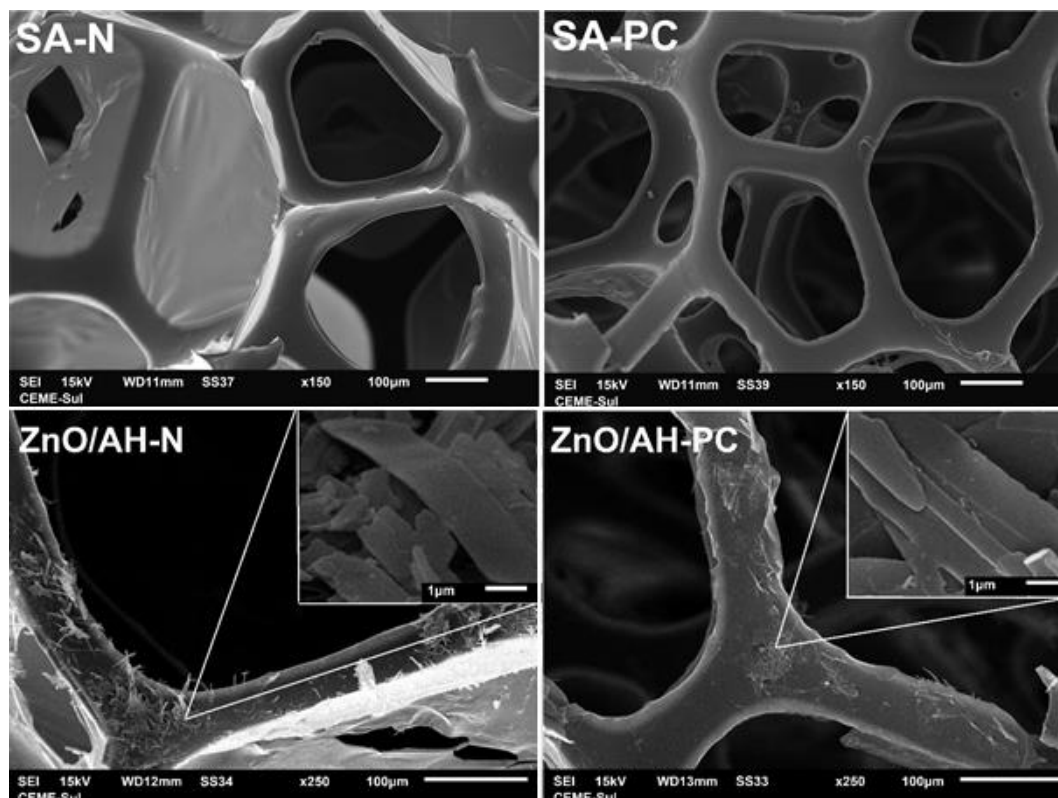


Figura 1. MEV para a espuma nova (N) e pós-comercializada (PC), sem alteração (SA) e alterada com enxerto e revestimento combinado de ZnO e ácido palmítico (ZnO/AH).

No EDS apresentado na Figura 2 é possível observar a presença de C, N e O em todas as espumas. A presença desses elementos fundamentais era esperada devido a própria estrutura do poliuretano, formada tipicamente por esses elementos. Há, ainda, a presença de Ca em todos os casos. Embora Ca não faça parte da estrutura original do poliuretano, ele é amplamente adicionado como “*filler*” para preencher as espumas e atingir as densidades comerciais. Como esperado, Zn foi identificado apenas nas espumas modificadas por meio do enxerto com ZnO.

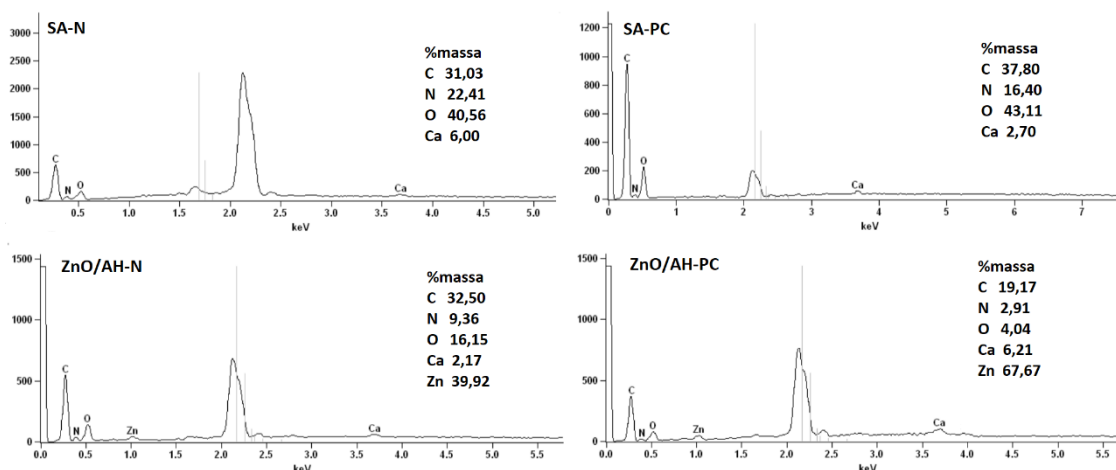


Figura 2. EDS para a espuma nova (N) e pós-comercializada (PC), sem alteração (SA) e alterada com enxerto e revestimento combinado de ZnO e ácido palmítico (ZnO/AH).

A Figura 3 apresenta os ângulos de contato determinados entre a superfície das espumas e a gota de água do mar. Neste teste, quanto mais próximo de 180° for o ângulo entre a gota de água do mar e a superfície da espuma, mais hidrofóbica é a superfície (SALVADORI *et al.*, 2010). Foi possível observar um aumento de $35,45^\circ$ entre a espuma nova não modificada e após a modificação combinada, comprovando o aumento da hidrofobicidade da superfície. Já comparando-se as espumas pós-comercializadas antes e após modificação o aumento foi de $10,5^\circ$.

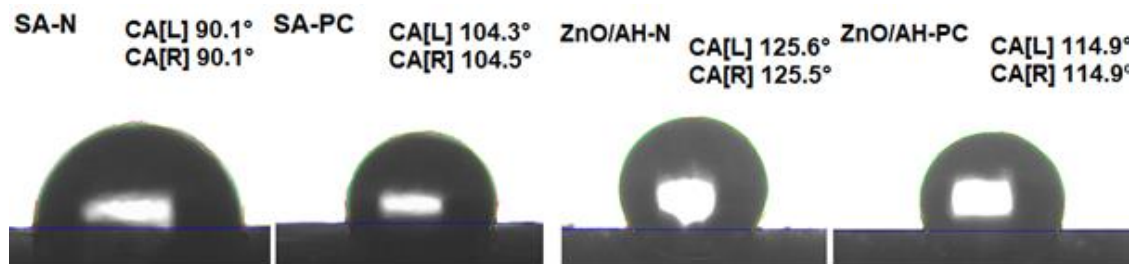


Figura 3. Ângulos de contato para a espuma nova (N) e pós-comercializada (PC), sem alteração (SA) e alterada com enxerto e revestimento combinado de ZnO e ácido palmítico (ZnO/AH).

Na Figura 4 estão apresentados os resultados para os testes de sorção em sistema monocomponente. Para a água destilada, a menor sorção registrada foi para ZnO/AH-PC com uma redução de 28,49 % se comparada com SA-PC. A mesma comparação com a água do mar produziu um aumento de 19,19 % na capacidade de sorção.

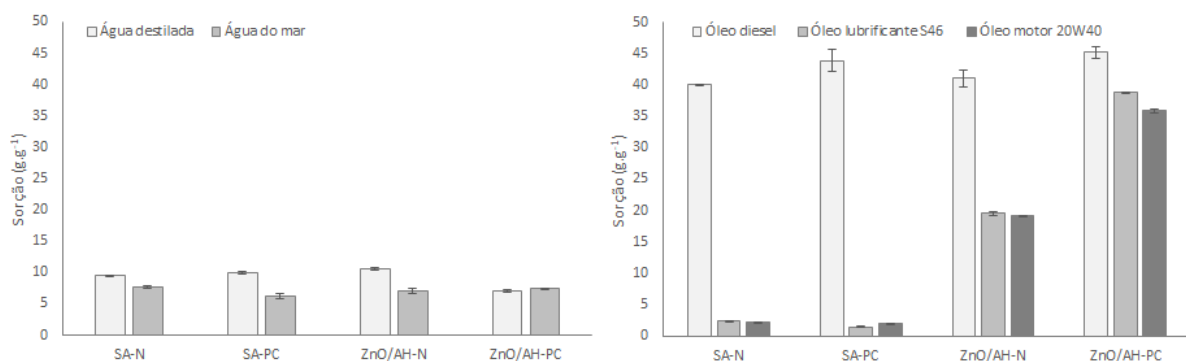


Figura 4. Testes de sorção em sistema monocomponente com a espuma nova (N) e pós-comercializada (PC), sem alteração (SA) e alterada com enxerto e revestimento combinado de ZnO e ácido palmítico (ZnO/AH).

Nos testes monocomponentes com apenas óleos, a modificação ZnO/AH-PC demonstrou melhores resultados em todos os casos. Quando comparado com SA-PC, o aumento na sorção de óleo causado pela modificação ZnO/AH-PC foi de 2,89 %, 1780 % e 2556 % para o óleo diesel, motor 20W40 e lubrificante S46, respectivamente.

Em ambos os testes monocomponentes os resultados foram altamente satisfatórios ao se reduzir a sorção de água (hidrofobização) e o aumento na sorção de óleos (óleo afinidade).

No sistema multicomponente apresentado na Figura 5, a maior sorção de água registrada foi de $7,64 \pm 0,60 \text{ g.g}^{-1}$ para a modificação ZnO/AH-N no sistema com água do mar-diesel. A sorção de diesel foi praticamente uniforme independente da espuma utilizada. Este resultado está atrelado à baixa viscosidade do diesel que favoreceu o escoamento nos poros e canais do poliuretano sem sofrer resistência. Neste caso, as modificações foram apenas coadjuvantes visto que a viscosidade foi quem desempenhou o papel principal.

Com o aumento da viscosidade dos óleos, ficou evidente o desempenho das modificações na capacidade de sorção. Se comparado com SA-PC, o aumento na capacidade de sorção de óleo lubrificante S46 e motor 20W40 foi de 683 % e 601 %, respectivamente. As forças intermoleculares dipolo-induzido e o efeito de

capilaridade por elas causado foram responsáveis por atrair e conduzir os óleos mais viscosos para o interior dos poros e canais das espumas.

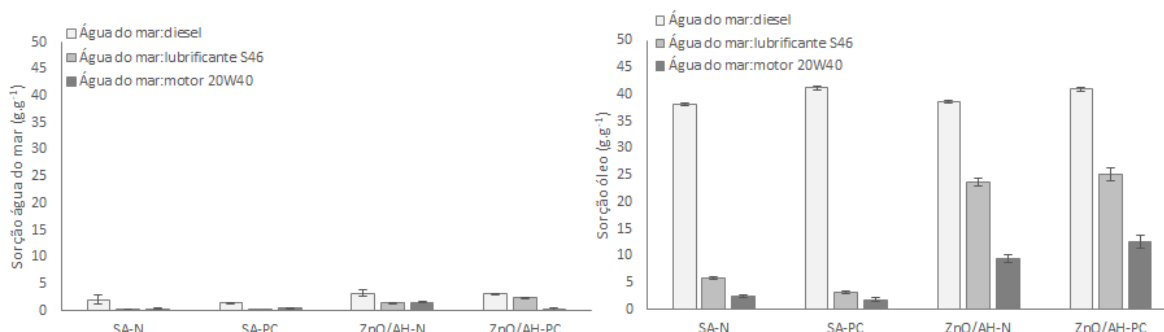


Figura 5. Testes de sorção em sistema multicomponente com a espuma nova (N) e pós-comercializada (PC), sem alteração (SA) e alterada com enxerto e revestimento combinado de ZnO e ácido palmítico (ZnO/AH).

Resultados similares aos deste trabalho foram obtidos por Li *et al.* (2015) com espumas de poliuretano novas revestidas com micro hastes de ZnO e também com ácido palmítico. As espumas sem modificação tiveram sorção máxima de 23 g.g⁻¹ de petróleo bruto disperso em água enquanto nas espumas modificadas houve sorção de até 44 g.g⁻¹.

CONCLUSÕES

Através da reciclagem e reutilização, as espumas pós-comercializadas de poliuretano modificadas se mostraram promissoras na separação de óleos derramados em água do mar. Os resultados para as espumas pós-comercializadas foram semelhantes aos determinados para as espumas novas utilizadas neste trabalho, o que indica que o tempo de uso não impactou negativamente para o fim proposto. Através de modificações simples e de baixo custo, espumas de origem de descarte com custo zero foram, com sucesso, revestidas e agregadas em valor para removerem óleo derramado em água do mar. Aqui, um resíduo foi utilizado para remover outro.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho contou com o apoio da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis por meio do Programa de Recursos Humanos PRH 44.1.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ASTM. F726-12 - *Standard Test Methods for Sorbent Performance of Adsorbents*. ASTM International, p. 1–6, 2012.
2. ASTM. D95-13 - *Standard Test Method for Water in Petroleum Products and Bituminous Materials by Distillation. Manual on Hydrocarbon Analysis*, 6th Edition, p. 545–545–3, 2013.
3. CANGEMI, J. M., SANTOS, A. M., CLARO, N. S. *Poliuretano: de travesseiros a preservativos, um polímero versátil*. *Química Nova na Escola*, v. 31, n. 3, p. 159–164, 2009.
4. GROTO, A. C., HEMKEMEIER, M., ROSSATO, M. V. *Sustentabilidade no uso de poliuretano e reutilizações de aparas*. *Research, Society and Development*, v. 9, n. 11, p. e99891110685, 10 dez. 2020.
5. HOANG, A. T., CHAU, M. Q. *A mini review of using oleophilic skimmers for oil spill recovery*. *Journal of Mechanical Engineering Research & Developments*, v. 41, n. 2, p. 92–96, 1 jan. 2018.
6. KO, T.J., HWANG, J.H., DAVIS, D., SHAWKAT, M.S., HAN, S.S., RODRIGUEZ, K.L., OH, K.H., LEE, W.H., JUNG, Y. *Superhydrophobic MoS₂-based multifunctional sponge for recovery and detection of spilled oil*. *Current Applied Physics*, v. 20, n. 2, p. 344–351, fev. 2020.
7. LI, H., LIU, L., YANG, F. *Hydrophobic modification of polyurethane foam for oil spill cleanup*. *Marine Pollution Bulletin*, v. 64, n. 8, p. 1648–1653, ago. 2012.
8. LI, B., LIU, X., ZHANG, X., ZOU, J., CHAI, W., LOU, Y. *Rapid adsorption for oil using superhydrophobic and superoleophilic polyurethane sponge*. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, v. 90, n. 11, p. 2106–2112, 2015.

9. SALVADORI, M.C., CATTANI, M., OLIVEIRA, M.R.S., TEIXEIRA, F.S., BROWN, I.G. *Design and fabrication of microcavity-array superhydrophobic surfaces. Journal of Applied Physics*, v. 108, n. 2, p. 024908, 15 jul. 2010.