

AVALIAÇÃO MORFOLÓGICA DE ESPUMAS DE POLIURETANO COM DIFERENTES DENSIDADES PARA UTILIZAÇÃO COMO ADSORVENTE DE ÓLEOS

Bruna R. Fenner¹, Matheus V. G. Zimmermann², Michelle P. da Silva¹, Ademir J. Zattera¹

¹Universidade de Caxias do Sul

²Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Rua Francisco Getúlio Vargas, 1130, Bairro Petrópolis, CEP 95070-000, Caxias do Sul – RS.

E-mail: bruna.fenner@hotmail.com

RESUMO

A crescente exploração do petróleo traz como preocupação potencial desastres ambientais causados por derramamento do petróleo em ambientes marinhos. Com isso, estudos referentes ao desenvolvimento de novos processos e materiais que contribuam para uma remoção eficaz do óleo derramado são de grande interesse. Dentre estes, o uso de sorventes tem aparecido como uma técnica de grande potencial para o tratamento de efluentes na separação e coleta do óleo do meio aquoso. Neste estudo, foram desenvolvidas espumas de poliuretano (PU) flexíveis formuladas com base nas densidades teóricas de 8, 14, 20, 35 e 50 kg.m⁻³ pelo método de expansão livre com mistura mecânica. As amostras foram caracterizadas quanto a sua densidade, morfologia, resistência à compressão, deformação permanente à compressão e capacidade de sorção estática. Com base nos resultados obtidos, foi observado que a densidade da espuma e a viscosidade do óleo em questão afeta diretamente a capacidade de sorção da mesma.

Palavras-chave: espuma, poliuretano, sorvente, morfologia.

INTRODUÇÃO

A crescente exploração e transporte de petróleo e derivados em ambientes marinhos, adjuntos a descoberta do pré-sal na costa brasileira em 2006, trazem como preocupação potenciais desastres ambientais causados por acidentes de derramamento do petróleo em ambientes marinhos. Atualmente, vários materiais e métodos estão sendo desenvolvidos e estudados para minimizar os impactos

ambientais causados por estes derramamentos de óleos. Entre estes, o uso de materiais sorventes tem apresentado grande potencial para o tratamento de efluentes na separação e coleta do óleo do meio aquoso⁽¹⁾.

O PU é um polímero versátil formado por ligações uretânicas (-NH-CO-O-), sendo seu maior consumo na forma de espumas, o que correspondendo a 80% de sua produção. Espumas de células abertas apresentam interligação por meio de poro. No caso das espumas de células fechadas, não há comunicação entre as células e o gás formado para expansão fica aprisionado no interior das mesmas^(2,3). As propriedades mecânicas das espumas flexíveis podem ser parcialmente influenciadas pela morfologia estrutural, e sua utilização com a finalidade de amortecimento depende de como estas deformam sob esforços compressivos. Após a retirada da carga compressiva, o material retorna a sua dimensão original^(4,5,6).

Atualmente, estudos para a utilização de PU como matriz em materiais sorventes vêm sendo desenvolvidos principalmente na forma de espumas por possuírem uma estrutura tridimensional porosa, conterem elevado volume de espaços vazios, apresentarem resistência física e química, flexibilidade, baixa densidade e um custo de produção relativamente baixo^(7,8). Em espumas de PU ocorre, predominantemente, o fenômeno conhecido como adsorção, onde o fluido fica retido na superfície do sorvente, o qual deve ser selecionado de acordo com o fluido em questão, já que o sorvente deve ser insolúvel ao mesmo. Este processo é baseado na afinidade química entre o sorvente e o sorvato^(9,10).

Este projeto consiste em desenvolver um material com elevada capacidade de sorção destinada para a separação e coleta de óleos, com diversas viscosidades dinâmicas, de um meio aquoso. Adicionalmente, serão avaliadas as propriedades mecânicas relacionadas à compressão para verificar a possibilidade de reutilização dos sorventes desenvolvidos. Para isso, serão formuladas espumas de PU com diferentes densidades, as quais serão caracterizadas quanto as suas densidades relativas, morfologias, propriedades mecânicas e capacidade de sorção máxima.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Para a obtenção das espumas flexíveis de PU foram utilizados o polioliol Voranol* WL 4010 e o tolueno diisocianato (TDI) Voranate™ T-80 TDI cedidos pela empresa

Dow Brasil Sudoeste Industrial Ltda. Como catalisador foram utilizados o octoato de estanho da Evonik Industries e a amina terciária Amina Dabco* 2033 Catalysts da Air Products. O surfactante utilizado foi o Niox silicone L-595 da Momentive Performance Materials Inc. e os agentes de expansão foram o cloreto de metileno (CM) da Dow Sudoeste Industrial Ltda. e água deionizada. O catalisador, o surfactante e o CM foram cedidos pela empresa Multiespuma.

Preparação das amostras

Inicialmente foram desenvolvidas formulações de espumas flexíveis de PU baseadas em espumas de densidades teóricas 8, 14, 20, 35 e 50 kg.m⁻³, conforme Tabela 1. A espuma PU8 refere-se a espuma PU flexível com densidade teórica de 8 kg.m⁻³, a espuma PU14 refere-se a espuma PU flexível com densidade teórica de 14 kg.m⁻³ e assim por diante. O método utilizado para a obtenção das mesmas foi o de expansão livre com mistura mecânica, utilizando um molde de madeira em forma de cubo (21,5 x 25,2 x 23 cm) e um misturador Fisatom modelo 715 com velocidade de 1000 rpm⁽¹¹⁾. As etapas do processo de obtenção das espumas PU estão apresentadas na Figura 1.

Tabela 1 – Formulação das espumas.

Reagente	PU8	PU14	PU20	PU35	PU50
Poliol	100	100	100	100	100
TDI	91,25	75,00	59,93	36,73	29,88
Água	7,00	6,00	4,30	2,60	1,71
Amina	0,24	0,25	0,17	0,25	0,15
Silicone	2,62	2,10	1,84	1,20	1,10
Octoato de Estanho	0,59	0,37	0,30	0,15	0,10
Cloreto de Metileno	35	15	0	0	0

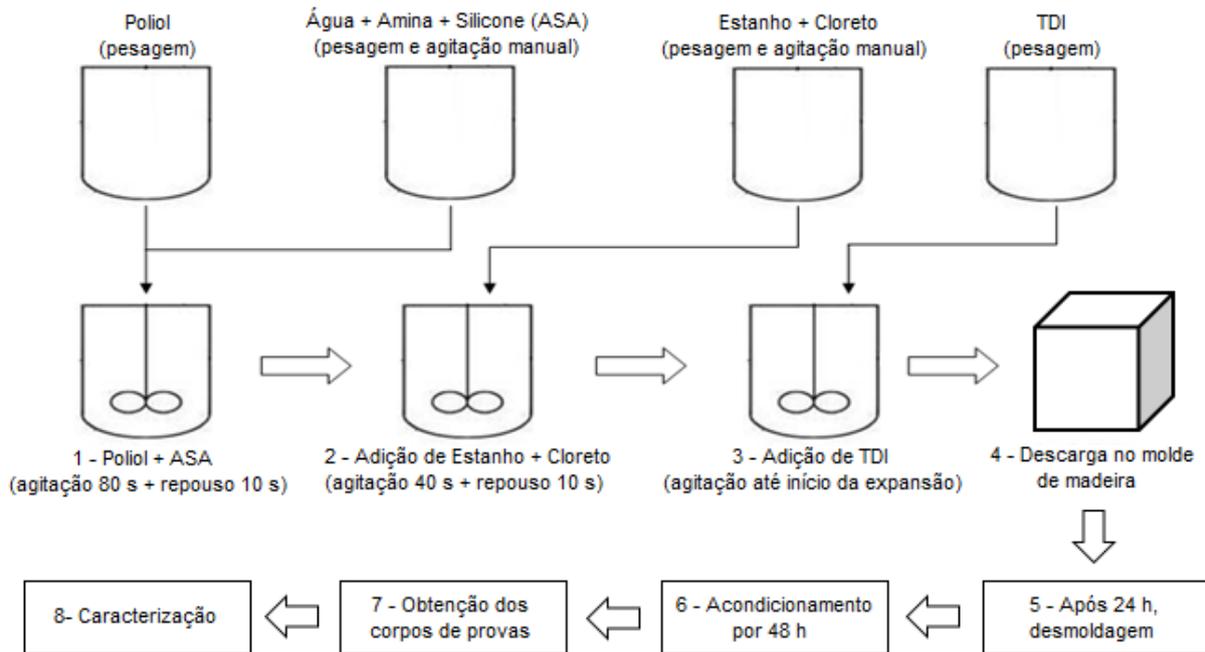


Figura 1 – Fluxograma de obtenção de espumas flexíveis de PU do estudo.

Caracterização

A densidade das espumas PU de diferentes densidades teóricas foi determinada pela relação entre a massa da amostra e seu volume conforme a norma ASTM D3574-11 teste A. A morfologia das amostras foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (MEV-FEG) utilizando um equipamento da marca Tescan - modelo FEG Mira 3, com uma tensão de 15 kV. O ensaio de resistência à compressão (ASTM D3574-11 teste C) foi realizado com auxílio de um equipamento universal de ensaios EMIC modelo DL 2000 e velocidade de compressão de $50 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, no qual foi avaliada a tensão necessária para reduzir a espessura do corpo de prova em até 80% da sua espessura inicial. O ensaio de deformação permanente à compressão (ASTM D3574-11 teste D) foi realizado a temperaturas de 23 e 70°C, sendo os corpos de prova submetidos à compressão de 62% em relação ao seu tamanho original por 24h horas. A capacidade de sorção máxima foi determinada através de um ensaio de sorção estática (ASTM F726-12) onde a amostra previamente pesada foi adicionada ao fluido por um período de 15 minutos, posteriormente sendo suspensa por 30 segundos para escoar o fluido excedente (dessorção) e, então, foi novamente pesada. Como fluidos serão utilizados querosene, óleo de soja e óleo SAE 5W30. A capacidade de sorção é determinada através da Equação (A), onde: M_0 é massa do

sorvente seco; e M_1 se refere à massa do sorvente mais o sorvato, ou seja, a massa após o ensaio de sorção.

$$\text{Capacidade de sorção} = \frac{M_1 - M_0}{M_0} \quad (\text{A})$$

Para os ensaios de densidade, resistência à compressão e deformação permanente à compressão, as dimensões dos corpos de prova foram de 25 x 25 x 50 mm, e para o ensaio de capacidade de sorção foram de 25 x 25 x 25 mm.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Densidade

As espumas de PU com densidades teóricas de 8, 14, 20, 35 e 50 kg.m⁻³ obtidas estão apresentadas na Figura 2.

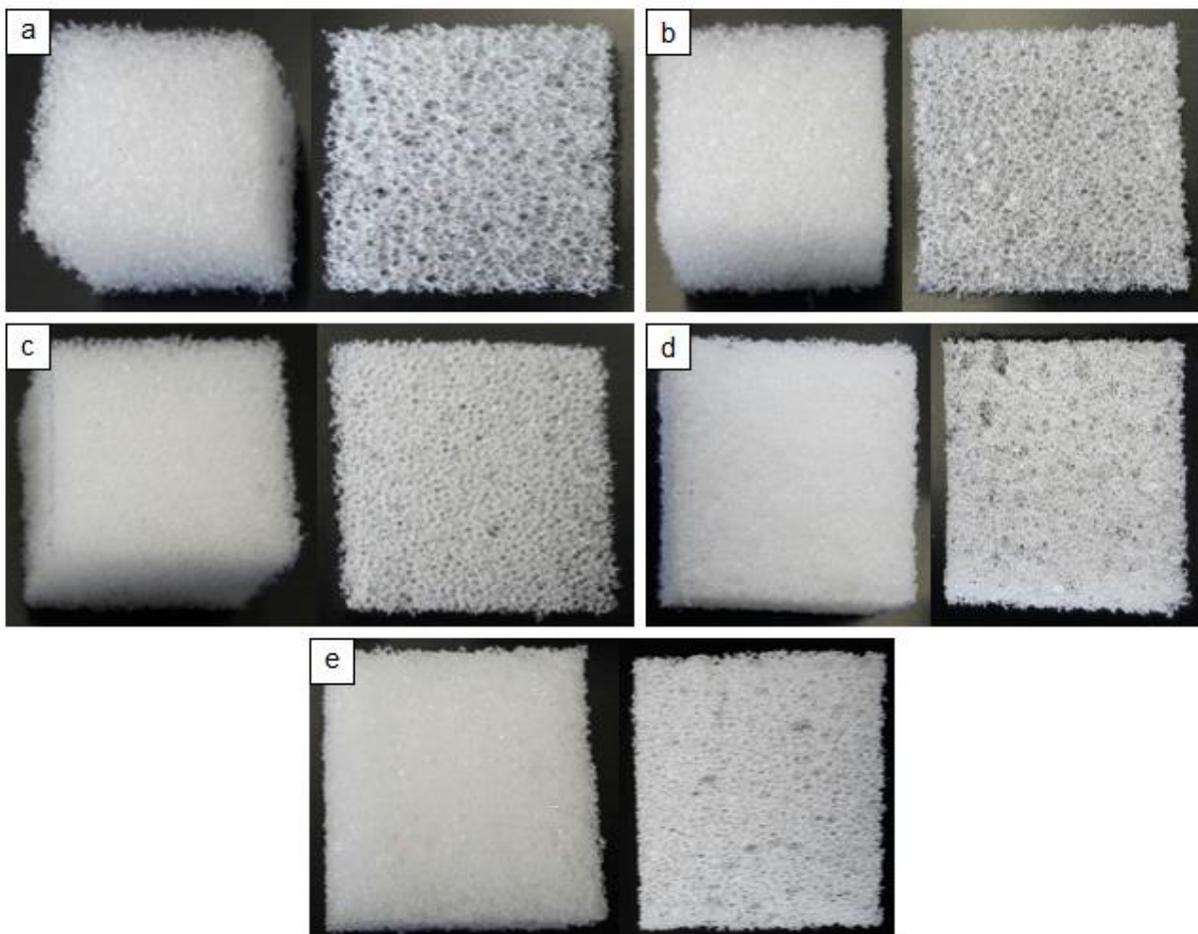


Figura 2 – Fotografias das espumas de PU. Densidade: (a) 8; (b) 14; (c) 20; (d) 35 e (e) 50 kg.m⁻³.

Na Figura 2 é possível observar uma distribuição dos poros diferenciada de acordo com a densidade das espumas. Pode-se observar que na espuma de menor densidade (PU8) os poros são maiores e a quantidade de poros é menor em relação às demais amostras de maior densidade. A Tabela 2 apresenta a densidade relativa das amostras, bem como a nomenclatura adotada para cada amostra. A densidade obtida teve uma variação em relação às densidades teóricas utilizadas para a formulação das espumas.

Tabela 2 – Densidade.

Amostra	Densidade (kg.m⁻³)
PU8	10,24 ± 0,55
PU14	13,78 ± 1,13
PU20	22,15 ± 1,06
PU35	36,42 ± 1,26
PU50	47,34 ± 1,39

Morfologia

As morfologias das espumas foram estudadas a partir das micrografias apresentadas na Figura 3.

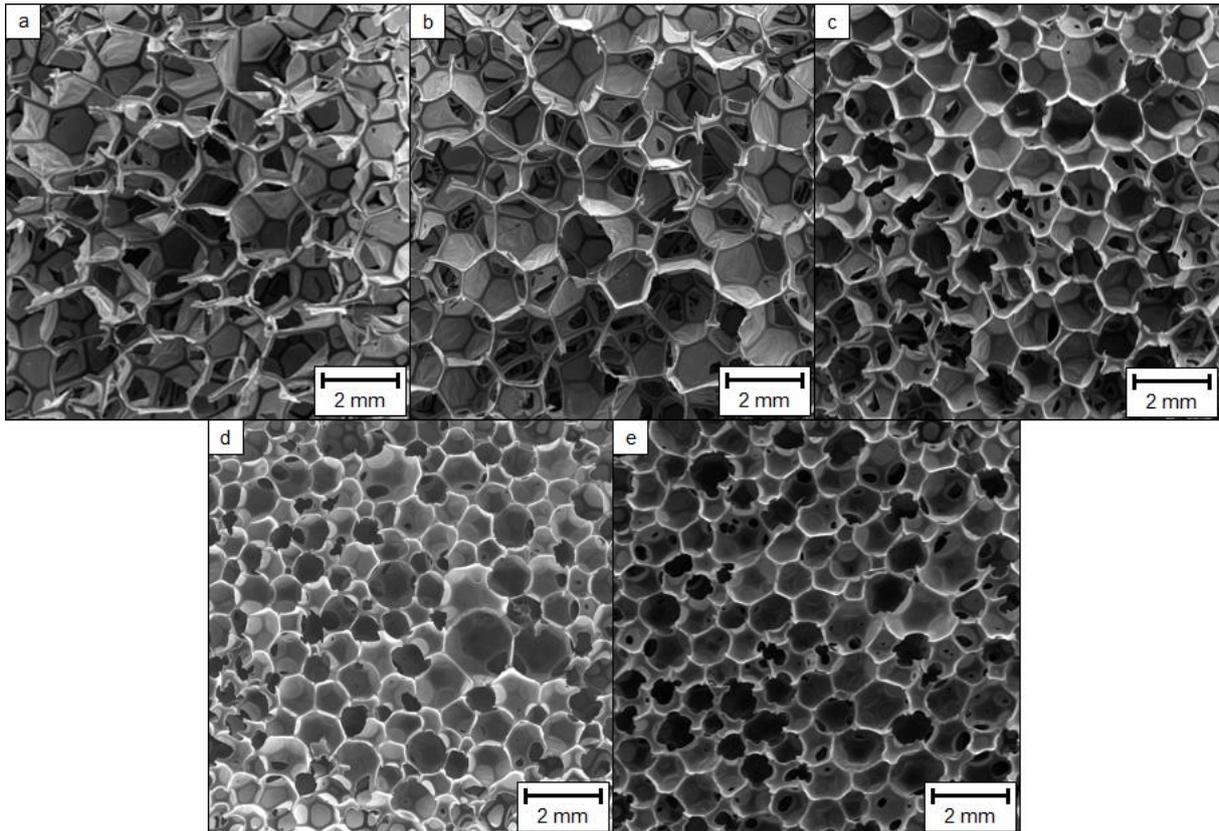


Figura 3 – Micrografias das amostras: (a) PU8, (b) PU14, (c) PU20, (d) PU35 e (e) PU50.

A densidade das espumas influencia diretamente na morfologia das mesmas. Com o aumento da densidade ocorre uma diminuição no tamanho de poros e um aumento na quantidade de poros por área. Também pode-se observar que todas as amostras apresentam uma mistura de poros abertos e poros fechados, o que influencia na capacidade de sorção das mesmas. Resultados similares foram encontrados por Namviriyachote, Manosittisak e Ritthidej (2016)⁽¹²⁾.

Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas das amostras foram avaliadas de acordo com resistência à compressão e deformação permanente à compressão, a qual foi avaliada nas temperaturas de 23 e 70°C. Analisando os resultados da curva de tensão por deformação na compressão até 80% (Figura 4) é possível verificar que quanto maior a densidade da amostra maior será a tensão atingida, sendo a diferença de tensão apresentada entre as amostras PU8 e PU50 superior a 30 kPa. Isso pode ser explicado pela maior fração de sólido presente nas amostras de maior densidade, criando maior resistência ao esforço de compressão do que nas amostras com densidades inferiores por terem maior fração de espaços vazios.

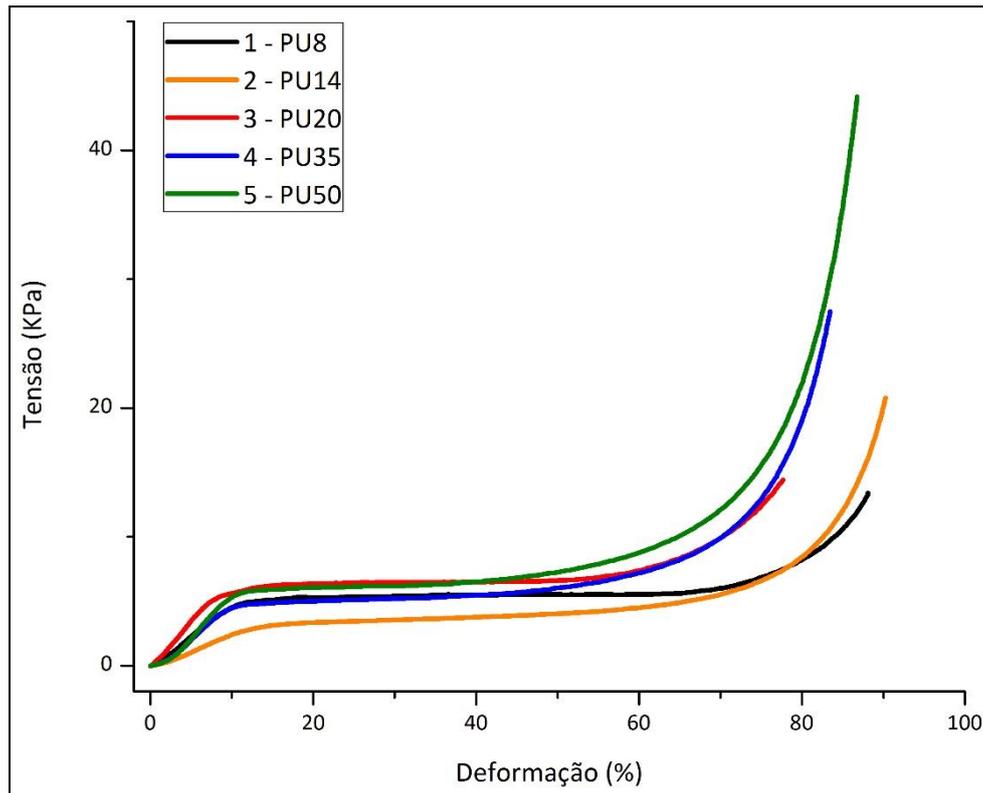


Figura 4 – Curva de compressão x deformação das espumas PU.

A relação do aumento da resistência a compressão permanente com o aumento de densidade é observado na Figura 5, a qual ilustra o decréscimo da deformação sob deformação permanente de acordo com o aumento da densidade, sendo que as amostras PU35 e PU50 não apresentaram deformação alguma quando ensaiadas à temperatura de 23°C. A deformação foi avaliada pela variação de altura dos corpos de prova, que inicialmente apresentavam 25 mm de altura. Também pode-se observar que a temperatura influencia na deformação permanente já que todas as amostras tiveram aumento quando espostas a 70°C comparando com resultados à 23°C. Nas amostras PU8 e PU14 houve um aumento considerável de, aproximadamente, 45% devido à estrutura mais frágil da matriz polimérica.

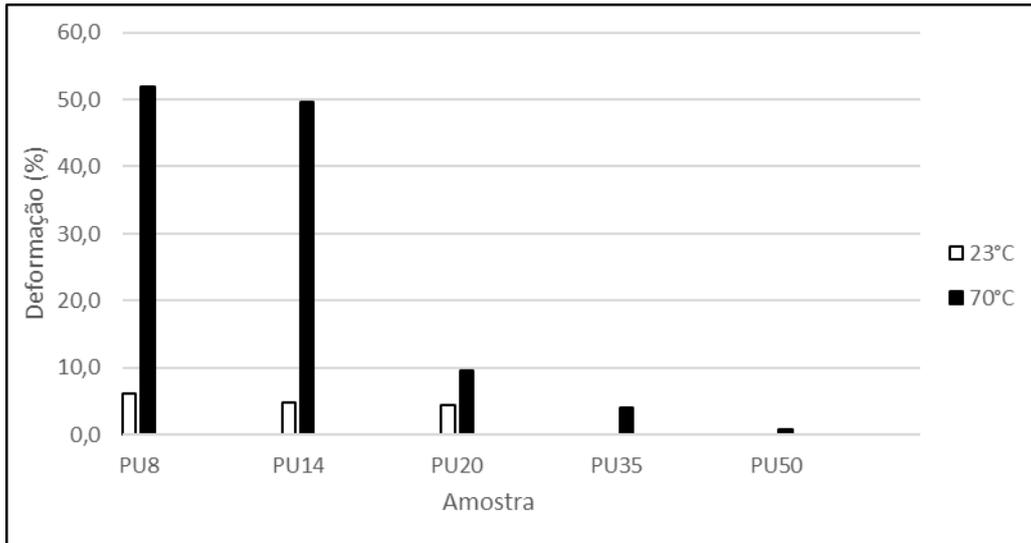


Figura 5 – Deformação permanente por compressão.

Capacidade de sorção

Os resultados de capacidade de sorção máxima das amostras estão apresentados na Tabela 2, bem como os fluidos utilizados com suas respectivas viscosidades cinemáticas em cSt.

Tabela 2 – Capacidade de sorção máxima.

Amostra	Adsorção (g.g ⁻¹)		
	Querosene 2,2 cSt (37°C)	Óleo de soja 32 cSt (40°C)	Óleo SAE 5W30 70 cSt (40°C)
PU8	40,9	60,7	82,4
PU14	33,0	56,0	69,5
PU20	21,8	32,6	46,0
PU35	14,4	22,8	24,1
PU50	11,5	10,5	9,3

Analisando a massa de fluido sorvido pela massa de amostra, pode-se perceber um comportamento idêntico para todos os fluidos variando a densidade das amostras. Com o acréscimo da densidade é possível notar que a quantidade de

fluido sorvida pelo sorvente diminui, o que é explicado pela redução de espaços vazios das espumas, como discutido anteriormente. Além disso, também pode-se notar que para as amostras PU8, PU14, PU20 e PU35 o aumento da viscosidade do fluido interferiu positivamente na capacidade de sorção. Isso ocorre devido ao processo de dessorção ser mais rápido para fluidos de menor viscosidade, como o querosene, pois estes possuem maior facilidade de escorrer do interior poros do sorvente. Já para a amostra PU50 o aumento da viscosidade do fluido reduziu a capacidade de sorção, o que pode ser explicado pela dificuldade de fluidos com elevada viscosidade, como o óleo SAE 5W30, ser transferido para o interior dos seus poros por serem pequenos quando comparados com a amostra PU8. Os valores obtidos para todos os óleos foram superiores aos valores obtidos por sorventes comerciais conforme mostrados por Wu et al. (2014)⁽¹³⁾, os quais apresentaram, aproximadamente, 10, 12, 7 g.g⁻¹ respectivamente para o óleo motor, óleo de amendoim e diesel.

CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, foi observado que espumas de PU possuem potencial para serem utilizadas na sorção de óleos. Com o aumento da densidade das espumas de PU ocorreu um aumento nas propriedades mecânicas, sendo a maior tensão atribuída a amostra PU50. Contudo, a capacidade de sorção mostrou um comportamento contrário ao das propriedades mecânicas em relação à densidade, sendo o maior valor de capacidade de sorção atribuída a amostra PU8. As amostras PU8 e PU14 apresentaram elevada deformação sob deformação permanente à compressão sob temperatura elevada (70°C), tendo restrições para aplicações a temperaturas acima de 23°C, na qual apresentaram deformação inferior a 8%. Tanto a capacidade de sorção quanto as propriedades mecânicas estão relacionadas com o morfologia das espumas de PU com diferentes densidades.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Universidade de Caxias do Sul (UCS), o Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologia (PGEPROTEC) e Ministério do Trabalho e Emprego (MTE).

REFERÊNCIAS

1. PETROBRAS. Disponível em: <http://exposicao60anos.agenciapetrobras.com.br/decada-2000-momento-44.php>. Acesso em: 17 ago. 2016.
2. BAHRAMBEYGI, H.; RABBI, A.; NASOURI, K.; SHOUSHTARI, A. M.; BABAEI, M. R. Morphological and Structural Developments in Nanoparticles/Polyurethane Foam Nanocomposite's Synthesis and Their Effects on Mechanical Properties. *Advances in Polymer Technology*, v. 32, n. S1, p. 545-555, 2013.
3. MADALENO, L.; PYRZ, R.; CROSKY, A.; JENSEN, L. R.; RAUHE, J. C. M.; DOLOMANOVA, V.; TIMMONS, A. M. M. V. B.; PINTO, J. J. C.; NORMAN, J. Processing and characterization of polyurethane nanocomposite foam reinforced with montmorillonite-carbon nanotube hybrids. *Composites: Part A*, v. 44, p. 1-7, 2013.
4. AVALLE, M.; BELINGARDI, G.; MONTANINI, R. Characterization of polymeric structural foams under compressive impact loading by means of energy-absorption diagram. *International Journal of Impact Engineering*, v. 25, n. 5, p. 455-472, 2001.
5. ELLIOTT, J. A.; WINDLE, A. H.; HOBDELL, J. R.; EECKHAUT, G.; OLDMAN, R. J.; LUDWIG, W.; BOLLER, E.; CLOETENS, P.; BARUCHEL, J. In-situ deformation of an open-cell flexible polyurethane foam characterized by 3D computed microtomography. *Journal of Materials Science*, v. 37, n. 8, p. 1547 – 1555, 2002.
6. JANKOWSKI, M.; KOTELKO, M. Dynamic Compression Tests of a Polyurethane Flexible Foam as a Step in Modelling Impact of the Head to the Vehicle Seat Head Restraint. *FME Transactions*, v. 38, n. 3, p. 121-127, 2010.
7. ANNUNCIADO, T. R. Estudo da *chorisia speciosa* e outras fibras vegetais como sorventes para o setor de petróleo. 2005. 106f. Dissertação (Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba.
8. LI, B.; LIU, X.; ZHANG, X.; CHAI, W.; MA, Y.; TAO, J. Facile preparation of graphene-coated polyurethane sponge with superhydrophobic/superoleophilic propeirts. *Journal of Polymer Research*, v. 22, p. 190-195, 2015.
9. GOMIDE, R. Manual de operações unitárias. São Paulo: Cenpro, 1998.
10. ZHU, Q.; PAN, Q.; LIU, F. Facile Removal and Collection of Oils from Water Surfaces through Superhydrophobic and Superoleophilic Sponges. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 115, p. 17464-17470, 2011.
11. MACEDO, V. Desenvolvimento de Compósitos Expandidos Poliuretânicos com Fibra de Celulose e Pó de Madeira para Utilização como Sorvente de Óleo. 2015. 82 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos e Tecnologias) – Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul.
12. NAMVIRIYACHOTE, N.; MANOSITTISAK, K.; RITTHIDEJ, G. C. Physico-mechanical characterization of polyurethane foam dressings containing natural polyols. *Asian Journal of Pharmaceutical Sciences*, v. 2, n. 3, p. 114-115, 2016.
13. WU, D.; FANG, L.; QIN, Y.; WU, W.; MAO, C.; ZHU, H. Oil sorbents with high sorption capacity, oil/water selectivity and reusability for oil spill cleanup. *Marine Pollution Bulletin*, v. 84, p. 263-267, 2014.

MORPHOLOGICAL EVALUATION OF POLYURETHANE FOAM WITH DIFFERENT DENSITY FOR USE AS OILS ADSORBENT

ABSTRACT

The increasing exploration of petroleum brings as concern potential environmental disasters caused by oil spills in marine environments. Thus, studies on the development of new processes and materials that contribute to effective removal of spilled oil are underway. Among these, the use of sorbents have emerged as a technique with great potential for the treatment of effluent separation and collection of oil from aqueous solution. In this study, polyurethane (PU) flexible foams have been developed by the free expansion method with physical mixture and the formulations were based on the theoretical density of 8, 14, 20, 35 and 50 kg.m⁻³ foams. The samples were characterized as their density, morphology, compressive strength, permanent deformation at compression and static sorption capacity. Based on the results obtained, it was observed that the foam density and the oil viscosity directly affects the foam sorption capacity.

Keywords: foam, polyurethane, sorbent, morphology.