

SORÇÃO DE ÓLEO DIESEL A PARTIR DE COMPÓSITO DE POLIURETANO REFORÇADO COM FIBRAS DA PALMEIRA

¹I. R. Dantas; ¹J. P. Cipriano; ¹I. L. M. Costa; ¹D. R. Mulinari

¹ Faculdade de Tecnologia/FAT/UERJ, Rodovia Presidente Dutra km 298 Polo
Industrial Resende/RJ.

dmulinari@hotmail.com

RESUMO

Um dos métodos para conter o derramamento de óleo diesel é a aplicação de materiais sorventes poliméricos e o poliuretano é uma opção de sorventes porosos. Dessa forma, o objetivo desse trabalho foi avaliar o uso de compósitos de poliuretano derivado do óleo de mamona reforçado com fibras da palmeira para sorção de óleo diesel e compará-lo ao poliuretano puro. Os compósitos foram reforçados com 5 a 20% m/m de fibras. Posteriormente, foi analisada a capacidade de sorção dos compósitos em função do teor de fibra inserido na matriz. As características físicas e morfológicas destes foram avaliadas pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), difratometria de raios-X (DRX) e ângulo de contato. Os resultados evidenciaram que o compósito com 20% m/m sorveu maior quantidade de óleo diesel comparado ao PU puro e os demais compósitos, esse fato ocorreu devido à heterogeneidade dos poros e da dispersão da fibra na matriz.

PALAVRAS-CHAVE: sorção de óleo; fibra da palmeira, poliuretano derivado do óleo de mamona.

INTRODUÇÃO

O crescimento da produção industrial e da urbanização trouxe grandes melhorias nos processos de fabricação e nas condições de vida das populações. No entanto, o óleo é conhecido como uma das mais importantes fontes de energia no

mundo industrial moderno e sua gestão inadequada durante a produção, transporte e armazenamento pode destruir vidas, devastar o meio ambiente e a economia de uma região. ⁽¹⁻³⁾

Para evitar os impactos adversos de óleo derramado sobre os ecossistemas e os efeitos em longo prazo da poluição por hidrocarbonetos, há uma necessidade de desenvolver uma ampla gama de produtos para limpeza. ⁽⁴⁾ Diferentes técnicas têm sido desenvolvidas, elas são classificadas em métodos químicos, biológicos e físicos. Estes incluem diferentes tipos de filtros, skimmers, dispersantes, queima in-situ, materiais de absorção de óleo, etc. ⁽⁵⁾ Entre todos os métodos de limpeza, os materiais sorventes é considerado um dos mais eficientes. ⁽⁶⁾

Existem adsorventes sintéticos comercialmente disponíveis que são normalmente feitos a partir de poliuretano, polietileno e vários adsorventes poliméricos reticulados. ⁽⁷⁾ Estes são mais comumente utilizados devido às propriedades hidrofóbicas e oleofílicas. ⁽⁸⁾ As espumas de poliuretano (PU) são materiais versáteis, têm baixa densidade, ultraleve, de células abertas e elevada porosidade, características ideais de um bom sorvente. ^(4,9)

Poliuretanos (PU) são sintetizados utilizando-se dois componentes: básicos polióis e isocianatos. Até o momento, tem-se usado poliuretano à base petroquímica, mas devido ao esgotamento dos recursos petroquímicos e a busca por materiais sustentáveis, surgiu um interesse crescente por parte da indústria, por polióis derivados de fontes renováveis. ^(10,11)

O óleo de mamona, ou óleo de rícino como também é conhecido, o único triglicéridos naturalmente disponível, que pode ser diretamente utilizado na síntese do poliuretano, como o segmento macio ou extensor de cadeia, sem qualquer modificação adicional para funcionalizá-la. Em sua composição cerca de 90% (m/m) é ácido ricinoleico com grupos hidroxílicos na sua cadeia, que reagem com os grupos isocianatos para formar ligações de uretano. ^(12,13) O óleo de mamona é um recurso natural abundante e renovável disponível em grandes quantidades a partir de sementes de mamona. ⁽¹⁴⁾

A incorporação de fibras naturais como agente de reforço em compósitos poliméricos tem ganhado cada vez mais aplicações, devido suas excelentes propriedades como biodegradabilidade ⁽¹⁵⁾, alta resistência ⁽¹⁶⁾, baixa massa específica e podem apresentar elevada capacidade de sorção de óleo a um custo geralmente baixo. ⁽¹⁷⁾

Este trabalho teve o objetivo de avaliar o desenvolvimento de compósitos obtidos a partir de poliuretano derivado do óleo de mamona reforçado com fibras da palmeira Real Australiana e compará-los ao PU puro para sorção de óleo diesel.

MATERIAIS E MÉTODOS

Caracterização dos compósitos

Para a produção dos compósitos foram utilizadas fibras provenientes da palmeira real australiana e poliuretano derivado do óleo de mamona.

A fibra da palmeira real australiana utilizada no projeto foi fornecida pela Biosolvit, localizada em Barra Mansa – RJ. O poliuretano derivado do óleo de mamona utilizado no trabalho foi fornecido pela Polyurethane, localizada em Belo Horizonte - MG. As fibras foram secas em estufa a 100 °C por 24h, em seguida foram peneiradas em uma peneira de 18 mesh e utilizadas como reforço para a preparação dos compósitos.

O óleo diesel usado nos experimentos foi obtido em um posto de gasolina comum.

Obtenção dos compósitos

Os compósitos foram obtidos pela mistura em massa, do poliol com o pré-polímero (1:1) e reforçados de 5 a 20% m/m com fibras. A reação de polimerização foi exotérmica, ficando em torno de 45°C. Os componentes foram misturados durante 3 min em uma embalagem plástica. Os compósitos foram cortados nas dimensões 40x40x10 mm de acordo com as normas da ASTM D 1985, e em seguida, foram divididos em 9 partes iguais com o auxílio de um estilete (Fig. 1).

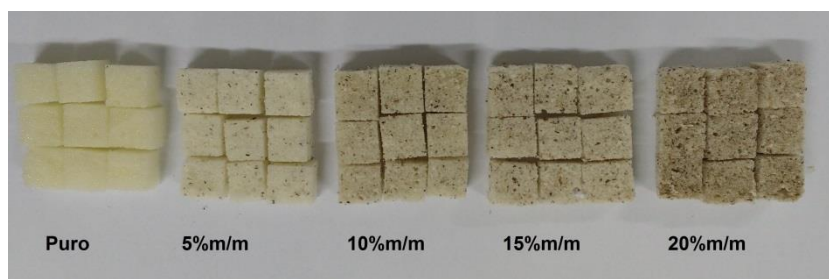


Figura 1 - PU puro e os compósitos com diferentes teores de fibra

As características físicas foram determinadas pela técnica de difratometria de raios-X. Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro de Raios X da marca

Shimadzu modelo XDR-6100, com fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ e varredura entre 10 e 50°, com passo angular de 5s/ ponto de contagem. Os picos foram identificados através de comparação com microfichas do arquivo JCPDS.

Para avaliar a morfologia dos compósitos foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura HITACHI, modelo TM 3000 – software Tabletop Microscope, operando de 15 a 20 kW e utilizando detector de elétrons secundários. As amostras foram fixadas em um suporte com auxílio de uma fita de carbono autocolante dupla face e submetidas ao recobrimento metálico com ouro.

Para a investigação da molhabilidade dos materiais foi medido o ângulo de contato para água deionizada utilizando um Goniômetro Ramè-Hart 100-00. Este equipamento é constituído por uma plataforma móvel com parafusos de nivelamento onde a amostra é colocada, uma seringa capaz de produzir gotas com volumes da ordem de 0,2 μL , um sistema de iluminação com fibra ótica, uma câmera CCD e um microcomputador que processa a imagem da gota captada pela câmera, através de um programa dedicado (RHI 2001 Imaging).

Capacidade de Sorção

A capacidade de sorção dos compósitos foi avaliada em função do teor de fibras (5 a 20% m/m) em um tempo fixo (20 min). Posteriormente, os compósitos foram imersos em um béquer contendo 75 mL de óleo diesel e deixado em repouso no tempo determinado à temperatura ambiente (Fig. 2). Transcorrido esse tempo, as amostras foram retiradas do óleo e colocadas em um sistema suspenso com auxílio de uma peneira e deixado drenar por cerca de 2 min. Em seguida, foram aferidas as massas de óleo sorvidas pelos compósitos em balança de precisão.



Figura 2 - Sorção de óleo nos compósitos.

A porcentagem de sorção de óleo nos compósitos foi calculada a partir da Equação (A):

$$C_s (\%) = \frac{M_F - M_I}{M_I} \times 100 \quad (A)$$

Onde: C_s é a capacidade de sorção do óleo, M_I e M_F correspondem as massas das amostras antes e após a imersão em óleo.

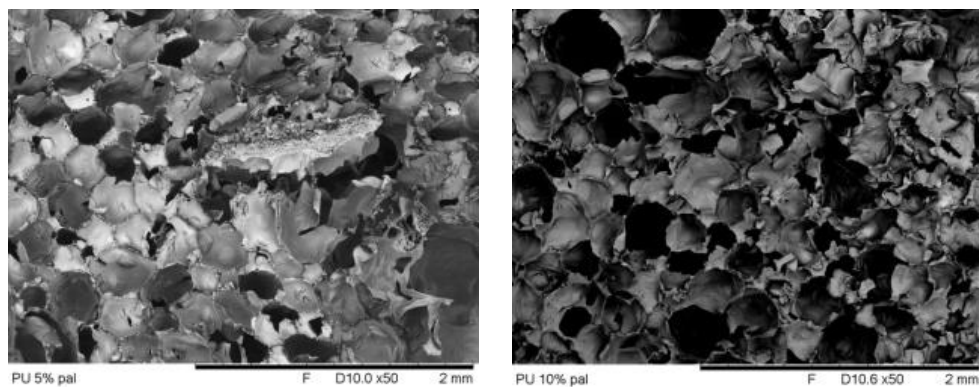
O mesmo procedimento foi repetido com o poliuretano puro a fim de compará-lo aos compósitos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Figs. 3A a 3D evidenciam uma distribuição de poros heterogênea (região mais clara) e espaços intersticiais (regiões mais escuras). Notou-se também que algumas células permanecem como um filme fino. Esse fenômeno ocorreu durante a fase de expansão, onde algumas células permaneceram parcialmente fechadas, ocorrendo também esse fenômeno devido à presença de fibras. Além disso, observou-se que o tamanho das células (poros) não foi uniforme, devido às fibras que foram depositadas sobre as cavidades e preenchendo as vacâncias através da expansão do poliuretano. ⁽¹⁸⁾

Verificou-se também que aumentando o teor de fibras no PU ocorreu a diminuição do tamanho dos poros, porém aumentou a quantidade de poros, o que poderá favorecer a sorção dos compósitos com maior quantidade de reforço.

A análise de DRX foi utilizada para determinar estrutura física dos compósitos de PU reforçados com as fibras A Fig. 4 mostra o difratograma de Raios X do PU puro e dos compósitos, onde foi possível observar uma diminuição do pico com a inserção da fibra na matriz.



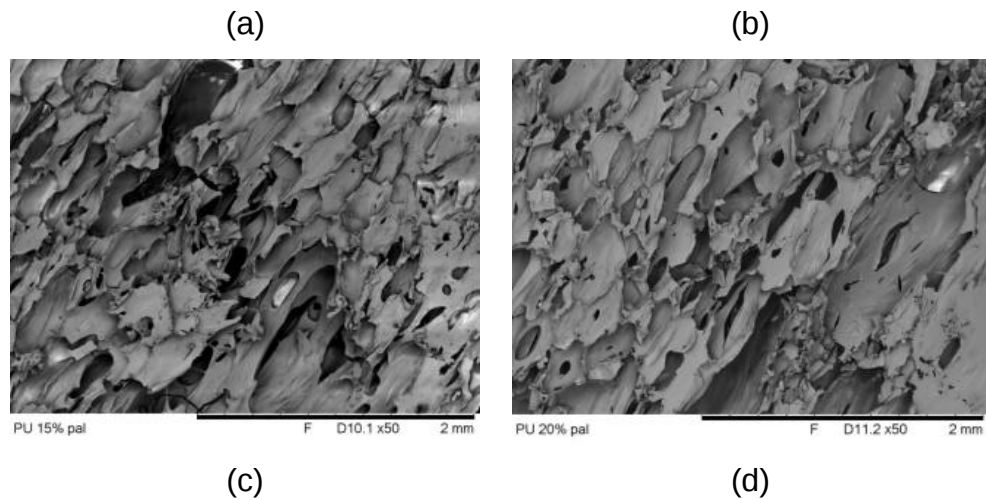


Figura 3 - MEV dos biocompósitos ampliados 50X: (a) PU/F(5% m/m); (b) PU/F(10% m/m); (c) PU/F(15% m/m); (d) PU/F (20% m/m).

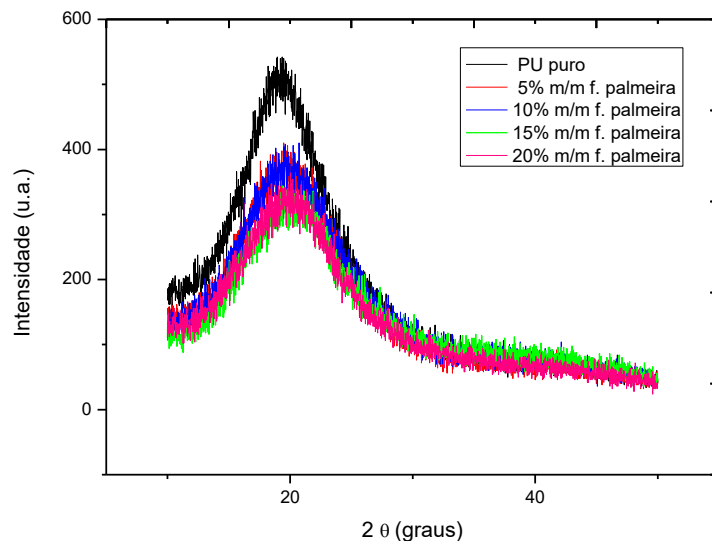


Figura 4 – DRX dos compósitos e PU puro.

O difratograma do PU apresentou estrutura amorfa e com a inserção de fibras houve uma diminuição da intensidade dos picos, tornando os materiais mais amorfos. Segundo Câmara ⁽¹⁹⁾ a intercalação de partículas na estrutura do PU desloca-se com a inserção de fibras, reduzindo os ângulos devido à penetração nas cadeias do polímero (de acordo com a lei de Bragg na subtração de raios-X).

No ângulo de contato foi avaliado o grau de molhabilidade das espumas. Como representado na Fig. 5, uma gota de água em forma esférica é atingida na face dos

compósitos e do PU puro. O ângulo de contato (θ) é a tangente do perfil da gota no ponto triplo (ponto de contato das três fases, sólido, líquido e vapor). ⁽²⁰⁾

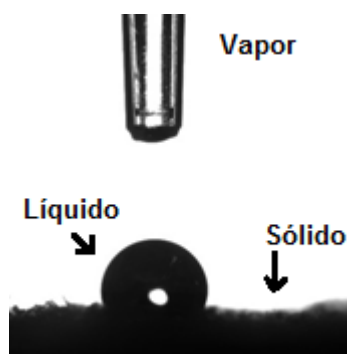


Figura 5- Ângulo de contato da amostra de 20%m/m

Os valores de ângulos de contato (θ) medidos estão listados na Tab. 1 que correspondem à média aritmética de 12 valores, onde todas as amostras obtiveram uma angulação entre $90^\circ < \theta < 180^\circ$, essa situação é chamada de “não molhar” o que nos mostra uma característica hidrofóbica. ⁽²¹⁾

Tabela 1- Análise do ângulo de contato em compósitos com diferentes teores de fibras

Ângulo de contato	
Amostras	Médias dos ângulos (θ)
PU puro	93,57
PU + 5% F. Palmeira	101,07
PU + 10% F. Palmeira	102,75
PU + 15% F. Palmeira	101,03
PU + 20% F. Palmeira	105,09

Os resultados obtidos revelaram que os compósitos com 20%m/m apresentaram-se mais hidrofóbicos. Apesar da fibra ser hidrofílica, a absorção de água em um compósito depende da temperatura, carga de fibras, orientação das fibras, da permeabilidade das fibras, da proteção na superfície, difusividade, etc. ⁽²²⁾ Esses resultados também mostraram que ocorreu uma boa interação entre a fibra/matriz, e as fibras ficaram recobertas pelo PU inibindo a característica hidrofílica das fibras. E a rugosidade na superfície da amostra foi de especial preocupação quanto à aspereza de superfície, a qual pode agir como barreiras mecânicas para o líquido

avançar ou recuar durante medidas de ângulo de contato, o que explica essa pequena variação de ângulo entre as amostras. ⁽²³⁾

A capacidade de sorção de óleo diesel nos materiais é mostrada na Tab. 2.

Tabela 2- Média dos ensaios de sorção com diferentes porcentagens de fibras nos compósitos e PU puro.

Amostras	Sorção (%)
PU puro	372,06 ± 15,70
PU + 5% F. Palmeira	318,51 ± 16,09
PU + 10% F. Palmeira	370,30 ± 9,89
PU + 15% F. Palmeira	222,97 ± 10,31
PU + 20% F. Palmeira	442,43 ± 42,77

Verifica-se que a quantidade de fibras inseridas no PU influenciou na capacidade de sorção. De acordo com a proporção de fibra inserida na matriz, os compósitos mostraram alterações em sua capacidade de sorção, sendo que os compósitos reforçados com 20% m/m foram os que apresentaram o melhor desempenho. Na Fig. 6 evidencia de forma mais clara os resultados.

Estes resultados mostraram que a difusão do óleo diesel se dá pela estrutura dos poros e a excelente capacidade de sorção das fibras, resultados similares foram observados em trabalhos do Florentino ⁽²⁴⁾ e colaboradores.

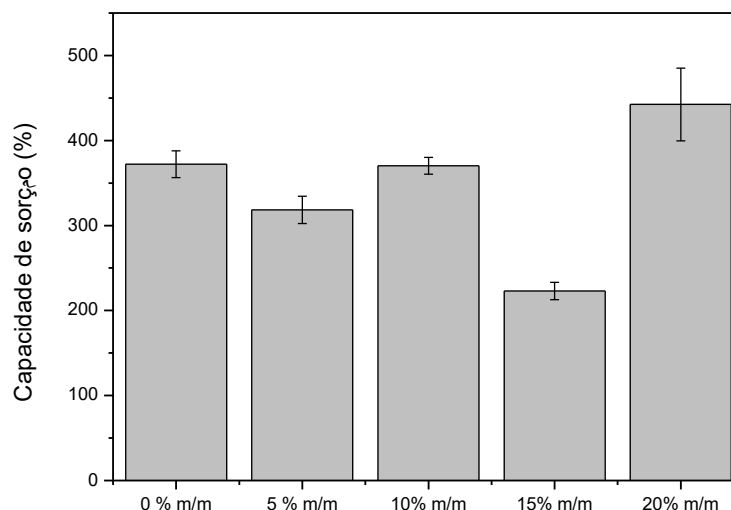


Figura 6. Gráfico da média dos ensaios de sorção para o PU puro e os compósitos com diferentes teores de fibras e seus respectivos desvios

CONCLUSÃO

Os resultados mostraram um novo sorvente com o bom desempenho em sorver óleo diesel. A inserção de fibra na matriz aumentou o número de defeitos, tornando o material mais poroso e amorfo, o que favoreceu a sorção do óleo. O compósito com 20%*m/m* foi o material que apresentou o melhor resultado, sorvendo quatro vezes mais o valor de sua massa em óleo. Ele também se encontra disponível em larga escala, sendo candidato promissor para limpeza de óleo diesel.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPERJ (processos e-26/010.002016/2014 e E-26/201.481/2014) pelo apoio financeiro.

REFERENCIAS

- [1] PINTOR, A.M.A.; VILAR, V.J.P.; BOTELHO, C.M.S. BOAVENTURA, R.A.R. ***Oil and grease removal from wastewaters: Sorption treatment as an alternative to state-of-the-art technologies.*** A critical review. Chemical Engineering Journal; v. 297, p. 229–255, Aug. 2016.
- [2] RENGASAMY, R.S.; DAS, D.; C. KARAN, P. ***Study of oil sorption behavior of filled and structured fiber assemblies made from polypropylene, kapok and milkweed fibers.*** Journal of Hazardous Materials; v. 186, n. 1, p. 526-532, Feb. 2011.
- [3] NWADIOGBU, J.O.; AJIWE, V.I.E.; OKOYE, P.A.C. ***Removal of crude oil from aqueous medium by sorption on hydrophobic corncobs: Equilibrium and kinetic studies.*** Journal of Taibah University for Science, v. 10, n. 1, p.56-63, Jan. 2016.
- [4] LI, H.; LIU, L.; YANG, F. ***Hydrophobic modification of polyurethane foam for oil spill cleanup.*** Marine Pollution Bulletin; v. 64, p. 1648, 2012.
- [5] NIKKHAH, A.A.; ZILOUEI, H.; ASADINEZHAD, A.; KESHAVARZ, A. ***Removal of oil from water using polyurethane foam modified with nanoclay.*** Chemical Engineering Journal; v. 262, 15, p. 278–285, Feb. 2015.
- [6] ROTAR, O.V.; ISKRIZHITSKAYA, D.V.; ISKRIZHITSKY, A.A.; ORESHINA, A.A. ***Cleanup of Water Surface from Oil Spills Using Natural Sorbent Materials.***

- Procedia Chemistry.** In: XV INTERNATIONAL SCIENTIFIC CONFERENCE “CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING IN XXI CENTURY” DEDICATED TO PROFESSOR L.P. KULYOV; v. 10, p. 145-150, 2014.
- [7] IFELEBUEGU, A.O.; NGUYEN, T.V.A.; UKOTIJE-IKWUT, P.; MOMOH, Z. **Liquid-phase sorption characteristics of human hair as a natural oil spill sorbent.** Journal of Environmental Chemical Engineering; v. 3, n. 2, p. 938–943, Jun. 2015.
- [8] LIA, H.; LIUA, L.; YANGA, F. **Oleophilic polyurethane foams for oil spill cleanup.** Procedia Environmental Sciences. In: 2013 INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ENVIRONMENTAL SCIENCE AND TECHNOLOGY (2013 ISEST); v. 18, p. 528 – 533, 2013.
- [9] KURAŃSKA, M.; ALEKSANDER, P.; MIKELIS, K.; UGIS, C. **Porous polyurethane composites based on bio-components.** Composites Science and Technology; v. 75, p. 70–76, 11 Feb. 2013.
- [10] MERLINI, C.; SOLDI, V.; BARRA, G.M.O. **Influence of fiber surface treatment and length on physico-chemical properties of short random banana fiber-reinforced castor oil polyurethane composites.** Polymer Testing. Material properties; v. 30, n.8, p. 833–840, Dec. 2011.
- [11] FRIDRIHSONE-GIRONE, A.; STIRNA, U.; MISĀNE, M.; LAZDIŅĀA, B.; DEME, L. **Spray-applied 100% volatile organic compounds free two component polyurethane coatings based on rapeseed oil polyols.** Progress in Organic Coatings; v. 94, p. 90–97, May 2016.
- [12] DANG, L.N.; HOANG, S.L.; MALIN, M.; WEISSER, J.; WALTER, T.; SCHNABELRAUCH, M.; SEPPÄLÄ, J. **Synthesis and characterization of castor oil-segmented thermoplastic polyurethane with controlled mechanical properties.** European Polymer Journal; v. 81, p. 129–137, Aug. 2016.
- [13] MILÉO, P.C.; MULINARI, D.R.; BAPTISTA, C.A.R.P.; ROCHA, G.J.M.; GONÇALVES, A.R. **Mechanical Behaviour of Polyurethane from Castor oil Reinforced Sugarcane Straw Cellulose Composites.** 11TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE MECHANICAL BEHAVIOR OF MATERIALS (ICM11). Procedia Engineering; v. 10, p. 2068-2073, 2011.
- [14] ZHANG, L.; ZHANG, MENG.; ZHOU, Y.; HU, L. **The study of mechanical behavior and flame retardancy of castor oil phosphate-based rigid**

- polyurethane foam composites containing expanded graphite and triethyl phosphate.** Polymer Degradation and Stability; v. 98, n. 12, p. 2784–2794, Dec. 2013.
- [15] SABA, N.; JAWAID, M.; ALOTHMAN, O.Y.; PARIDAH, M.T. **Review - A review on dynamic mechanical properties of natural fibre reinforced polymer composites.** Construction and Building Materials; v. 106, p. 149–159, 1 Mar 2016.
- [16] OMRANI, E.; MENEZES, P.L.; ROHATGI, P.K. **Review - State of the art on tribological behavior of polymer matrix composites reinforced with natural fibers in the green materials world.** Engineering Science and Technology, an International Journal; v. 19, n. 2, p. 717–736, Jun 2016.
- [17] MILANESE, A.C.; CIOFFI, M.O.H.; VOORWALD, H.J.C. **Mechanical behavior of natural fiber composites.** 11TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE MECHANICAL BEHAVIOR OF MATERIALS (ICM11). Procedia Engineering; v. 10, p. 2022-2027, 2011.
- [18] ANNUNCIADO, T.R.; SYDENSTRICKER, T.H.D.; AMICO, S.C.; **Experimental investigation of various vegetable fibers as sorbent materials for oil spills.** Marine Pollution Bulletin; v. 50, n. 11, p. 1340–1346, Nov. 2005.
- [19] CÂMARA, J.R.L.; **Obtenção e caracterização de compósito a base de poliuretano de mamona e rejeito de telha visando aplicação como isolante térmico.** Dissertação de mestrado. UFRGN. Programa de pós-graduação em engenharia mecânica; jun. 2015.
- [20] H. Yildirim Erbil, **The debate on the dependence of apparent contact angles on drop contact area or three-phase contact line: A review.** Surface Science Reports; v. 69, n. 4, p. 325–365, Dec 2014.
- [21] Grundke, K.; Pöschel, K.; Synytska, A.; Frenzel, R.; Drechsler, A.; Nitschke, M.; Cordeiro, A.L.; Uhlmann, P.; Welzel, P.B. **Experimental studies of contact angle hysteresis phenomena on polymer surfaces. Toward the understanding and control of wettability for different applications.** Advances in Colloid and Interface Science; v. 222, p. 350–376, Aug 2015.
- [22] Sreekalaa, M.S.; Kumarana, M.G.; Thomasb, S. **Water sorption in oil palm fiber reinforced phenol formaldehyde composites.** Composites Part A: Applied Science and Manufacturing; v. 33, n. 6, p. 763–777, Jun. 2002.

- [23] Schellbach, S.L.; Monteiro, S.N.; Drelich, J.W. ***A novel method for contact angle measurements on natural fibers***. Materials Letters; v. 164, p. 599-604, 2016.
- [24] W. M., Florentino; Mulinari D. R. Sorção de óleo diesel em biocompósitos de pu reforçados com fibras da palmeira. In: X Encontro Brasileiro sobre adsorção. Guarujá, SP, 2014 Disponível <http://www.hsp.epm.br/home_diadema/eba2014/br/resumos/R0128-1.PDF> Acesso em: 01 de agosto de 2016

SORPTION OF DIESEL OIL FROM POLYURETHANE COMPOSITE REINFORCED WITH PALM FIBER

ABSTRACT

One of the methods to contain the diesel oil spill is the application of materials polymeric sorbents and the polyurethane is an option of porous sorbents. In this way, the objective of this study was to evaluate the use of polyurethane composites derivative of castor oil reinforced with palm fibers to sorption of diesel oil and compare with pure polyurethane. The composites were reinforced with 5 to 20% w/w of fibers. Subsequently, the sorption capacity of the composite in function of inserted fiber content in the matrix was analyzed. The physical and morphological characteristics were evaluated by scanning electron microscopy techniques (SEM) and diffraction X-ray (XRD) and the contact angle. The results showed that the composite with 20% w /w showed higher sorption capacity oil diesel compared to pure PU and other composites this fact was due to the heterogeneity of the pores and dispersion of fiber in the matrix.

KEYWORDS: Oil sorption; palm fiber; Polyurethane derived from castor oil.