

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ESPUMAS DE POLIURETANA ESTRUTURALMENTE MODIFICADAS VISANDO A APLICAÇÃO COMO ABSORVENTES DE ÓLEO¹

Júlia Rebuszi Sarcinelli Lopes²
Patrícia Santiago de Oliveira Patrício³

Resumo

Na tentativa de minimizar o impacto ambiental causado por derramamentos de óleo nos oceanos, estratégias têm sido desenvolvidas incluindo o uso de materiais com grande capacidade de absorção de partículas oleosas. Nesse sentido, o uso da espuma de poliuretana tem demonstrado resultados promissores devido à capacidade de absorver óleo. O objetivo deste estudo foi produzir espumas de poliuretana associadas ou não a ciclodextrina mensurando a capacidade das PUs de absorver e dessorver partículas lipídicas. Testes de absorção e dessorção de óleo foram realizados investigando a variação da massa das espumas antes e depois da exposição e após a extração do óleo. Além disso, as propriedades morfológicas do material foram investigadas utilizando MEV e espectroscopia de infravermelho. Observou-se que as espumas absorveram boas quantidades de óleo (cerca de 200% em massa), e que a retirada de óleo das mesmas através da prensa foi eficiente, promovendo a sua reutilização. Desta forma, observa-se que essa inovadora e promissora tecnologia atua como um agente despoluente em duas vias, uma vez que, além de minimizar os impactos provocados pelo derramamento, pode ter seus efeitos reaproveitados.

Palavras-chave: Espumas de poliuretana; Absorção de óleo; Ciclodextrina.

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF POLYURETHANE FOAMS STRUCTURALLY MODIFIED AIMING APPLICATION AS OIL ABSORBENT

Abstract

In an attempt to minimize the environmental impact caused by oil spills in the oceans, several strategies have been developed including the use of materials with high absorption capacity of oil particles. Accordingly, the use of polyurethane foam has shown promising results due to the ability to absorb oil. The aim of this study was to produce polyurethane foams (PU) associated or not with cyclodextrin measuring the ability of PUs to absorb and desorb lipid particles. Tests of absorption and desorption were performed investigating the oil change in mass of the foam before and after exposure and after extraction of the oil. Furthermore, the properties, morphology of the material were investigated using MEV and infrared spectroscopy. It was observed that the foams absorbed good amounts of oil (about 200% of its original mass), and the desorption of oil-foam through the press was efficiently promoting the reuse thereof. Thus, it is observed that this innovative and promising technology acts as an agent despoluente in two ways, since, in addition to minimizing the impacts caused by the spill, its effects can be reused.

Keywords: Polyurethane foams; Oil absorption; Cyclodextrin.

¹ Contribuição técnica ao 68^o Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil.

² Graduada em Química Tecnológica. CEFET-MG. Belo Horizonte, MG, Brasil.

³ Química. Dra. Professora. CEFET-MG. Belo Horizonte, MG, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

O petróleo é uma das fontes de energia e matéria-prima mais importante para realizar a síntese de compostos poliméricos e de produtos químicos. Além disso, ele é muito relevante para a economia de diversos países, incluindo o Brasil, que investe muito em pesquisas e tecnologias para a exploração desse óleo na camada do pré-sal. Entretanto, sempre que ele é explorado, transportado ou armazenado há risco de ocorrer vazamentos, que causam sérios problemas ambientais.

A poluição causada pelos óleos derivados de petróleo além de afetar a vida marinha, afeta também a economia, o turismo e as atividades de lazer. Os derramamentos prejudicam a beleza dos locais devido ao processo de eutrofização, no qual o excesso de compostos ricos em carbono provoca um crescimento exagerado de algas verdes causando alteração na cor do mar e da paisagem, e causando um forte odor, que pode ser sentido a quilômetros de distância.⁽¹⁾

Assim que os óleos provenientes dos derramamentos atingem a superfície do mar, eles sofrem uma variedade de processos simultâneos como espalhamento, evaporação, foto-oxidação, biodegradação e emulsificação, que tornam a limpeza da água ainda mais difícil. Dessa forma, a extensão dos danos causados pelo derrame depende da rapidez e da eficiência do processo de remoção do óleo.⁽²⁾

Existem quatro métodos principais de limpeza do petróleo derramado: dispersantes químicos, biodegradação, queima *in situ* e o uso de sorventes.⁽³⁾ Nesse sentido, o uso de sorventes orgânicos sintéticos como as espumas de poliuretana têm demonstrado resultados promissores quanto a sua capacidade de absorver óleo.

Apesar do uso dos sorventes ser considerado o mais ideal dentre os quatro processos apresentados anteriormente, ele não é totalmente eficaz.⁽⁴⁾ Dessa forma, existe uma necessidade de desenvolver novos materiais e métodos inovadores para obter uma remoção eficiente desses contaminantes.

Assim, muitos estudos têm sido feitos com materiais poliméricos à base de ciclodextrina. A β -ciclodextrina é um oligossacarídeo cíclico composto por sete unidades de glucopiranosas unidas por ligações glicosídicas do tipo α 1-4, formando um macrociclo que se caracteriza por ser hidrofílico em seu exterior, e lipofílico em seu interior.^(5,6) Dessa forma, os materiais poliméricos compostos por ciclodextrina têm a capacidade de remover partículas orgânicas hidrofóbicas de soluções aquosas.

O objetivo deste estudo foi sintetizar espumas de poliuretana puras e associadas a ciclodextrina e testá-las quanto a capacidade de absorver e dessorver partículas lipídicas.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Reagentes

Para a realização das sínteses das espumas de poliuretana, foi utilizado como polioli o Liquiflex de massa molecular média de 2400 g mol^{-1} (Petroflex). O isocianato empregado foi o diisocianato de dicitclohexilmetano (HMDI, Merck). A ciclodextrina utilizada foi a β -ciclodextrina (β -CD, Aldrich). Como catalisador foi utilizado o dibutildilaurato de estanho (Aldrich). Para a determinação do teor de NCO livre foram utilizados n-dibutilamina (99%, VETEC), metanol (99,8%, Synth) e ácido clorídrico 1N (HCl, Synth).

2.2 Síntese das Espumas de Poliuretana

Inicialmente, um balão de fundo reto com duas bocas, e com capacidade para 500 mL foi equipado com uma manta aquecedora, um agitador mecânico e um termômetro.

Em seguida, foram adicionadas quantidades calculadas de Liquiflex, HMDI e β -CD de forma que a razão de NCO/OH fosse igual a 2,0. Na Tabela 1, é possível observar as quantidades desses reagentes que foram utilizadas para sintetizar espumas com concentrações diferentes de ciclodextrina.

Tabela01: Quantidades de Liquiflex, HMDI e β -CD usadas para sintetizar espumas com diferentes concentrações de ciclodextrina

Espuma	Relação NCO/OH	Quantidade de Liquiflex (g)	Quantidade de HMDI (g)	Quantidade de β -CD (g)
PUE PURA	2,0	43,96	6,04	0
PUE + 10% CD	2,0	43,15	6,59	0,26
PUE + 20% CD	2,0	42,18	7,24	0,58
PUE + 30% CD	2,0	40,99	8,05	0,96
PUE + 40% CD	2,0	39,51	9,05	1,44

Após a adição do HMDI a reação foi realizada a 60 °C por 1 hora. Após esse tempo, foram adicionadas duas gotas do catalisador dibutildilaurato de estanho e o sistema foi mantido nas mesmas condições por mais uma hora.

Após esse período, foram pesados num frasco do tipo Erlenmeyer, aproximadamente, 10 g do material presente no balão, e a ele foram adicionados 50 mL de uma solução de n-dibutilamina, seguido do aquecimento da mistura até o início da ebulição. O erlenmeyer foi então resfriado até a temperatura ambiente e em seguida foi adicionado 100 mL de metanol. A titulação foi realizada com uma solução de HCl 1 N, utilizando azul de bromofenol como indicador.

Em seguida, a partir da titulação, calculou-se a quantidade de NCO livre, e a partir desse valor, calculou-se a quantidade de água necessária para formar a espuma. Depois dessa etapa, o aquecimento e a agitação foram retirados, e o material presente no balão foi vertido em um frasco, e a ele foi adicionada a quantidade água necessária. Finalmente, as espumas foram levadas para uma estufa a 70 °C por 24 horas. A seguir, encontra-se a equação utilizada para calcular o teor de NCO.

$$\% NCO = \frac{(V_{branco} - V_{HCl}) \times 4,202 \times f_c}{M} \quad (\text{Equação 01})$$

Onde:

V_{Branco} = Volume de HCl consumido na titulação de n-dibutilamina pura (sem amostra).

V_{HCl} = Volume de HCl consumido na titulação n-dibutilamina com amostra.

f_c = Fator de correção da solução padronizada de HCl 1 mol.L⁻¹.

M = Massa de pré-polímero que foi pesada no Erlenmeyer.

A Tabela 2 indica os valores encontrados de NCO e as quantidades de água adicionadas em cada formulação.

Tabela 2: Valores de NCO encontrados e quantidades de água adicionadas em cada formulação

Espuma	% NCO	Quantidade de água adicionada (mL)
PUE PURA	1,79	0,60
PUE + 10% CD	2,17	0,70
PUE + 20% CD	3,84	1,25
PUE + 30% CD	4,84	1,55
PUE + 40% CD	5,61	1,80

2.3 Testes de Absorção

Primeiramente, todas as espumas sintetizadas foram cortadas em pedaços pequenos e suas massas foram medidas. Logo após, elas foram colocadas em recipientes que continham óleo de soja, nos quais ficaram imersas, em repouso, por 2, 4, 10, 25 horas, 7 e 15 dias. Em seguida, depois de decorrido o tempo, as espumas foram tiradas dos recipientes e ficaram suspensas por um minuto para perda de excessos, e então, foram pesadas novamente. Todos os testes foram realizados em triplicata.

Finalmente, foi possível calcular a porcentagem de absorção das espumas, por meio da equação 2, que está representada a seguir.

$$\%_{Absorção} = \left(\frac{m_{final} \times 100}{m_{inicial}} \right) - 100 \quad (\text{Equação 2})$$

2.4 Testes de Dessorção

As amostras retiradas do teste de absorção de 15 dias foram envoltas em um papel de filtro devidamente pesado, e foram comprimidas em uma prensa hidráulica com um peso de 0,5 tonelada por 1 minuto.

Em seguida, repetiu-se o processo de medida de massa das espumas para averiguar, de acordo com a equação 03, a quantidade de óleo que havia sido removido.

$$\%_{Remoção} = \left(\frac{m_{final\ após\ a\ prensa} \times 100}{m_{final\ após\ teste\ de\ 25\ horas}} \right) \quad (\text{Equação 3})$$

Finalmente, foi repetido o procedimento referente ao teste de absorção para averiguar se seria possível reutilizar tais espumas.

2.5 Técnicas de Caracterização

Como técnica de caracterização estrutural foi usada a Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). A técnica foi realizada no CEFET-MG, com equipamento da marca Shimadzu Corporation, modelo IRPrestige-21, equipado com Transformada de Fourier FTIR-8400S e acessório ATR. Foram obtidos os espectros de FTIR de todas as amostras de espumas antes dos ensaios de absorção.

Além da caracterização estrutural, as espumas também foram caracterizadas quanto à sua morfologia por meio de microscópios. A técnica foi realizada no laboratório de engenharia de polímeros e compósitos (LEPcom) do departamento de engenharia metalúrgica da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Foram obtidas imagens de todas as amostras das espumas com objetivo de visualizar sua morfologia e seus poros.

3 RESULTADOS

3.1 Testes de absorção

A Figura 1 mostra a relação entre a quantidade média de óleo absorvido por cada uma das espumas em função do tempo em que ficaram imersos no sistema composto por óleo de soja. Por meio dos testes de absorção foi possível perceber que a espuma pura e as espumas que possuíam em sua composição 10% e 20% m/m de ciclodextrina absorveram uma maior quantidade de óleo (aproximadamente 200% em massa).

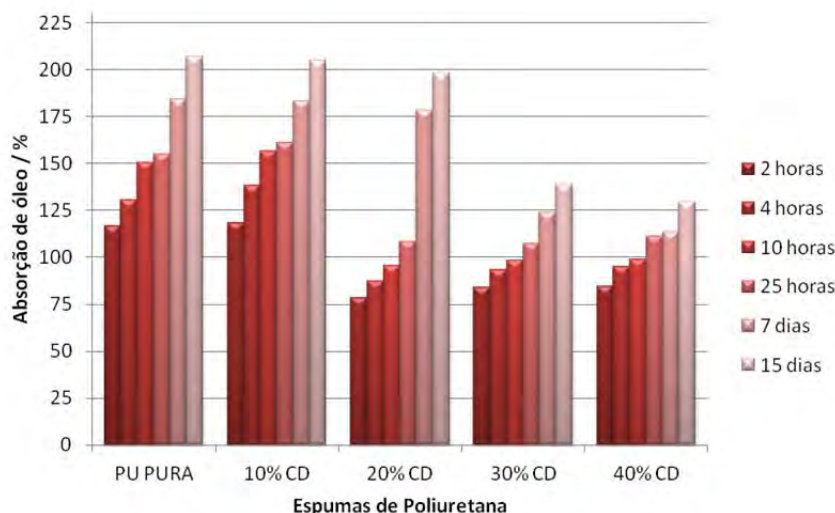


Figura 1: Gráfico da absorção de óleo em função do tempo de repouso para todas as amostras de espumas.

3.2 Testes de Dessorção

Através dos testes de dessorção foi possível averiguar o resultado apresentado na Figura 2. Esse resultado mostra que foi possível extrair uma quantidade significativa de óleo das espumas.

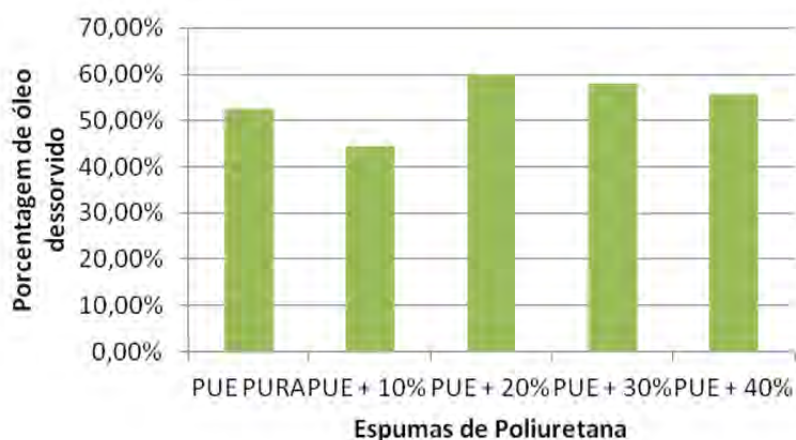


Figura 2: Gráfico da porcentagem de óleo que foi retirada de cada amostra após o teste de dessorção.

3.3 Técnicas de Caracterização

3.3.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho que foram obtidos para cada uma das amostras estão ilustrados na Figura 3.

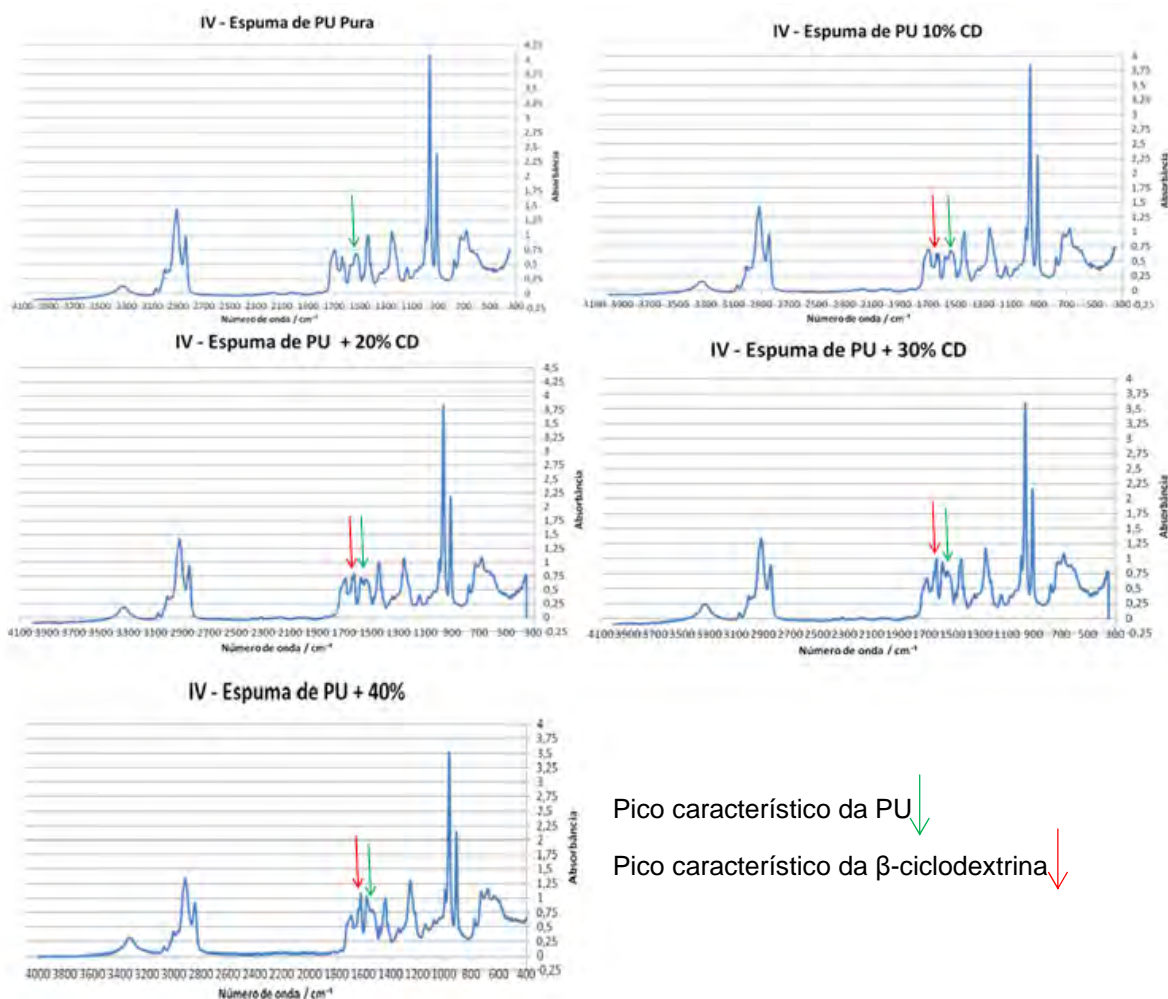


Figura 3: Espectros de IV para cada amostra de Espuma de Poliuretano.

3.3.2 Microscopia eletrônica de varredura

As imagens das espumas obtidas por MEV estão apresentadas na Figura 4.

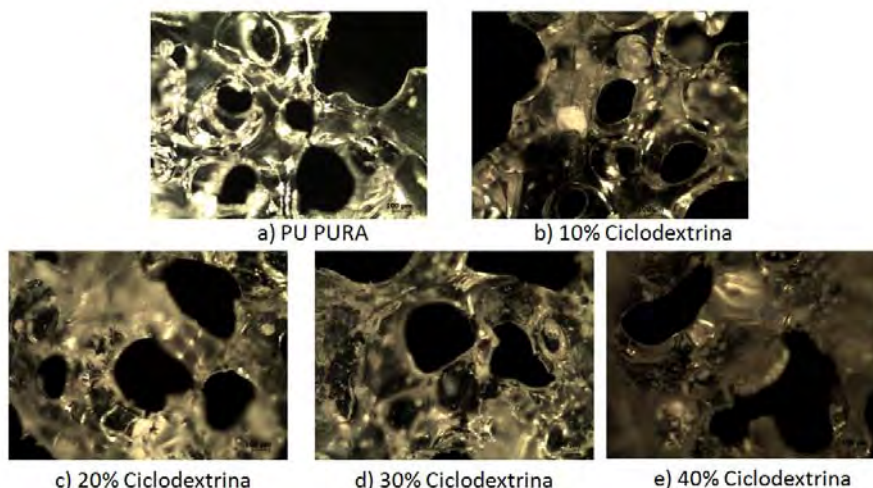


Figura 4: Imagens de microscópio para cada amostra de Espuma de Poliuretana.

4 DISCUSSÃO

Ao analisar o gráfico que demonstra a absorção de óleo (Figura 1) é possível observar que, após 15 dias, as espumas puras e as que contêm em sua composição 10% e 20% m/m de ciclodextrina são as que absorveram mais óleo. No estudo realizado por Yang et al.⁽⁷⁾ várias espumas de PU que se diferenciavam pelo tipo de polioliol utilizado na síntese, foram testadas quanto à capacidade de absorção. Os valores de porcentagem de absorção encontrados pelos pesquisadores para as espumas que continham em sua formulação um polioliol com massa molecular média de 2000 g/mol, aproximam-se muito dos valores encontrados nesse trabalho. Em ambos os estudos, a porcentagem máxima de absorção de óleo se aproximou dos 200% em massa.

Analisando os resultados obtidos no teste de dessorção, é possível observar que a retirada de óleo da espuma foi considerada eficiente. Além disso, observou-se que a prensa não causou danos à espuma, principalmente para aquelas que possuíam concentrações mais altas de ciclodextrina, por serem mais rígidas. Esse fato é muito importante pois indica que as espumas podem ser reutilizadas.

Ao analisar os espectros de IV foi possível perceber que em todos os espectros foi verificada a ausência da banda em torno de 2267 cm^{-1} que está associada à ligação tripla do grupo CO, devido à ressonância existente no grupamento $\text{N}=\text{C}=\text{O}$.⁽⁸⁾ Esse fato indica que todo o NCO foi consumido e a reação pode ser considerada completa. Outra observação importante é a formação dos grupos uretânicos que é evidenciada pelo pico próximo a 1530 cm^{-1} . Também foi possível observar algumas bandas características da ciclodextrina, como o pico em aproximadamente 1640 cm^{-1} que aumenta à medida que a concentração de ciclodextrina aumenta.

Finalmente, ao analisar as imagens feitas no microscópio foi possível observar que os poros das espumas de PU não são interligados. Além disso, o tamanho dos poros não varia com o aumento ou diminuição da concentração de ciclodextrina. Esse fato pode explicar porque a absorção de óleo em algumas espumas, como as de concentração de ciclodextrina igual a 30 e 40%, não ultrapassa os valores de 150 % em massa, já que foi observado que a adição de ciclodextrina não aumenta o tamanho dos poros, nem os conecta.

5 CONCLUSÃO

Por meio deste estudo foi possível concluir que as espumas de PU, principalmente as puras e aquelas com concentração de ciclodextrina igual a 10 e 20% m/m, podem ser utilizadas como sorventes em casos de derramamento de óleo em corpos d'água, já que possuem a propriedade de absorverem partículas lipídicas. Também foi demonstrado que essas espumas podem ser reutilizadas após serem prensadas com um peso de 0,5 toneladas, fato este que auxilia ainda mais o meio ambiente, uma vez que as espumas ao invés de serem descartadas podem ser utilizadas novamente.

REFERÊNCIAS

- 1 ANNUNCIADO, T. R.; SYNDENSTRICKER, T. H. D.; AMICO, S. C. Experimental investigation of various vegetable fibers as sorbent materials for oil spills. *Marine Pollution Bulletin*, v. 50, p. 1340-1346, 2005.
- 2 AL-MAJED, A. A.; ADEBAYO, A. R.; HOSSAIN, M. E. A sustainable approach to controlling oil spills. *Journal of Environmental Management*, v. 113, p. 213-227, 2012.
- 3 DUONG, H. T. T.; BURFORD, R. P. Effect of foam density, oil viscosity, and temperature on oil sorption behavior of polyurethane. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 99, p. 360-367, 2006.
- 4 BARNEJEE, S.S.; JOSHI, M. V.; JAYARAM, R. V. Treatment of oil spills using organo-fly ash. *Desalination*, v. 195, p. 32-39, 2006.
- 5 MOHAMED, M. H. et al. Investigation of the sorption properties of b-cyclodextrin-based polyurethanes with phenolic dyes and naphthenates. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 356, p. 217-226, 2011.
- 6 WILSON, L. D.; GUO, R. Preparation and sorption studies of polyester microsphere copolymers containing b-Cyclodextrin. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 387, p. 250-261, 2012.
- 7 YANG, J. S. et al. Structured polyurethanes for oil uptake. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 98, p. 2080-2087, 2005.
- 8 SILVA, N. C. F. Desenvolvimento e caracterização de nanocompósitos de poliuretano e nanocristais de celulose. Belo Horizonte, 2011.