

Nanocompósitos com matriz polimérica de poliuretano/material particulado

Fernanda Dias Neves

Lattes: 0613855909559719

Mestranda em Recuperação de Poços Maduros pela Universidade Industrial de Tyumen, Rússia
Engenheira de Petróleo e Gás e em Segurança do Trabalho pela Estácio São Paulo, SP

RESUMO

O meio ambiente atualmente, é considerado uma das principais preocupações do setor industrial e da sociedade. No caso particular da indústria petroleira, uma das maiores catástrofes ambientais que podem acontecer são os grandes derrames de petróleo, onde para a redução ou minimização dos danos ambientais causados, diversos métodos de limpeza são utilizados. Assim os nanocompósitos visam mudar as propriedades mecânicas, físicas e químicas das matrizes poliméricas. O principal foco de modificação dos Poliuretanos vem sendo direcionado à ciência dos materiais, cujo objetivo é a obtenção de materiais particulados, permitindo diferenciar superfícies, diminuindo a energia superficial e aumentando o espaçamento intercamada para intercalação do polímero. Esse material particulado, produzido e modificado, intercalado ao Polímero, nos permite a absorção de óleo cru, por ser hidrofóbico, e conseqüentemente, organofílico. Os fatores que definem o grau de sorção de compostos orgânicos são: a hidrofobicidade, porosidade, estrutura molecular e do volume e, o volume da área superficial do material sorvente. Então, o sorvente deverá ser molhável pelo composto hidrofóbico e não molhável ou pouco molhável pela água. Os materiais sorventes devem apresentar características como uma grande área superficial, alta porosidade, bom caráter oleofílico, além de boa capacidade de retenção de óleo e facilidade de aplicação. O Poliuretano apresenta várias dessas características sendo um sorvente interessante para o setor petrolífero. O presente trabalho estuda a obtenção desses nanocompósitos, através de um material particulado para combater vazamentos ou derrames de hidrocarbonetos.

Palavras-chave: Vazamentos, Nanocompósitos, Poliuretano, Hidrofóbico.

1 INTRODUÇÃO

A exploração de petróleo é uma atividade que pode ocasionar danos graves ao meio ambiente, tanto nas instalações de operação normal, quanto será causa de acidentes e falhas, ocasionando impactos ambientais sobre os meios físicos, bióticos e socioeconômicos (DOS SANTOS, 2012). Acidentes ocorridos na extração, transporte ou armazenamento do petróleo, são preocupações constantes para todos os países, dessa forma, várias estratégias têm sido desenvolvidas para minimizar os acidentes e são dispostas em três grandes categorias: recobrimentos mecânicos, agentes de tratamentos químicos e a queima in situ. A poluição está quase sempre relacionada às atividades de exploração, principalmente associada a vazamentos de óleo com alteração nos ecossistemas, costeiros e terrestres. O método mais comum de contenção é a utilização de barreiras com materiais sorventes



poliméricos, com características de alta resistência mecânica e físicoquímica. Além disso, podem ser utilizadas coberturas (skimmers) ou remoção manual, e até mesmo agentes dispersantes.

Com esse quadro alarmante de desastres e voltados a sustentabilidade, foram desenvolvidos diversos estudos sobre as propriedades de adsorção de alguns materiais particulados em meio ao óleo que apresentam poder adsorvente, podem ser empregados como peneiras moleculares, como agentes descorantes e clarificantes de óleos vegetais e minerais, como suportes catalíticos, como agente de filtração, como adsorventes de óleos em água, entre outros.

No contexto, as propriedades do polímero poliuretano podem ser ajustadas através de duas estratégias, uma delas envolve a modificação de seus três blocos construtores básicos: o poliéter ou poliéster, o diisocianato, e o extensor de cadeia, e a outra é a introdução de componentes inorgânicos na matriz de poliuretano (AYRES; ORÉFICE, 2007). A eficiência desses materiais particulados na modificação das propriedades desse polímero é determinada, principalmente, pelo grau de dispersão na matriz polimérica.

Neste, procurou-se desenvolver um processo no material, introduzindo-o na matriz polimérica, que, segundo Menezes et al. (2008), têm sido muito pesquisadas para o desenvolvimento de uma nova classe de materiais, os nanocompósitos argila-polímeros.

Desta maneira, entendeu-se que intercalando Poliuretano nas lamelas desse material hidrofóbico, produzido e modificado, há a possibilidade de conter vazamentos de hidrocarbonetos com a absorção do óleo, contudo, sem alterar ou até diminuir a densidade do mesmo, assunto de grande demanda ambiental. Tanobe apud Bara (2011) testaram espumas de poliuretanos flexíveis com densidades diferentes como sorventes de petróleo e diesel marítimo com água do mar artificial. Os ensaios foram realizados em sistema estático e dinâmico onde foram verificados bons resultados de sorção de óleo por grama de sorvente.

Levando em contrapartida o problema de pesquisa que seria a efetiva intercalação do particulado com o polímero, voltada para a adsorção dos hidrocarbonetos (com objetivo de 97% a 100% de óleo retirado), e principalmente não modificar ou diminuir a densidade do produto final.

1.1 OBJETIVO

Neste artigo, o objetivo principal foi o desenvolvimento de nanocompósitos com matriz polimérica de poliuretano intercalado com material particulado.

O foco do projeto é a sorção de petróleo a partir da intercalação efetiva do polímero com o material produzido e modificado, a qual descreveremos no próximo capítulo, tem como principais resultados esperados a contenção de vazamentos de hidrocarbonetos e a reutilização do mesmo.



1.1.1 Objetivos específicos

- Descrever minuciosamente o tratamento do material particulado para sua efetiva hidrofobização, mencionando suas características, as metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização;
- Levantar a possibilidade da intercalação de nanocompósitos poliméricos no material particulado, não alterando ou diminuindo a densidade do produto final (ρ água do mar 1,025g/ml e ρ água doce 1,000g/ml);
- Analisar o enquadramento das propriedades dos nanocompósitos poliméricos no material produzido e modificado, em relação a formação de espumas para a sorção dos vazamentos de petróleo;
- Propor a reutilização dos hidrocarbonetos derramados através da reversão da síntese do poliuretano adquirido através do óleo de mamona biodegradável.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 MATERIAL PARTICULADO

É imprescindível a necessidade de contínuo aprimoramento nos instrumentos de resposta a vazamentos de óleo, nas dimensões jurídica e técnico-científica. No Brasil, entre as leis que obrigam às empresas a estarem preparadas para acidentes estão a Resolução CONAMA n°. 293/01 (CANTAGALLO; MILANELLI; BRITO, 2007 apud BRASIL, 2001), a Lei n°. 9.966/00 (conhecida como “lei do óleo”, de 28 de abril de 2000) e o Decreto no 4.871/03, de 6 de Novembro de 2003 (CANTAGALLO; MILANELLI; BRITO, 2007 apud BRASIL, 2000- 2003). Neste âmbito, inserem-se as Cartas de Sensibilidade Ambiental a Vazamentos de Óleo (cartas SAO), definidas pelo governo federal, que são parte integrante dos Planos Individuais de Emergência e Planos de Área e constituem um elemento fundamental para o balizamento de ações de resposta a vazamentos de óleo, uma vez que ajudam a delinear, antecipadamente, as estratégias de contenção, remoção e limpeza recomendadas para cada ambiente (CANTAGALLO; MILANELLI; BRITO, 2007 apud BRASIL, 2004).

O material particulado utilizado nessa pesquisa, possui propriedades únicas, onde foi produzido e modificado em laboratório, em quantidades suficientes para os testes realizados. Com características hidrofóbicas e aderente ao óleo, levou as propostas em relação a absorção de hidrocarbonetos, retardância de chama e estabilidade dimensional em baixos níveis de carregamento, tipicamente 1-5 % em massa (AYRES; ORÉFICE, 2007).

2.2 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Os nanocompósitos poliméricos são materiais híbridos em que substâncias inorgânicas de dimensões nanométricas são dispersas em uma matriz polimérica. Um dos sistemas mais promissores

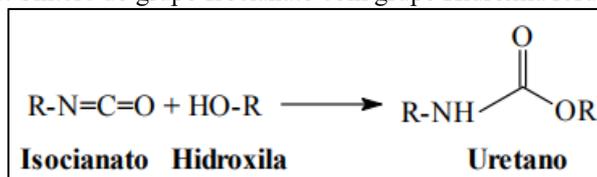
é o híbrido baseado em polímeros orgânicos e argilominerais inorgânicos constituídos de silicatos em camadas. Os nanocompósitos polímero/silicatos em camadas são similares aos compósitos poliméricos convencionais pois estes usam cargas para melhorar as propriedades não disponíveis nos polímeros não carregados. Entretanto, os nanocompósitos têm propriedades únicas quando comparadas aos polímeros, pois apresentam elevadas propriedades mecânicas, térmicas, de barreira, retardância de chama e estabilidade dimensional em baixos níveis de carregamento, tipicamente 1-5 % em massa (AYRES; ORÉFICE, 2007).

Os fatores que definem o grau de sorção de compostos orgânicos são: a hidrofobicidade, porosidade, estrutura molecular e do volume e, o volume da área superficial do material sorvente. Estes fatores influenciam de forma efetiva na hora de escolher ou determinar que materiais utilizar para sorver o óleo cru (petróleo) ou seus derivados. Desse modo, o sorvente deverá ser molhável pelo composto hidrofóbico e não molhável ou pouco molhável pela água. Os materiais sorventes devem apresentar características como uma grande área superficial, alta porosidade, bom caráter oleofílico, além de boa capacidade de retenção de óleo e facilidade de aplicação. O Poliuretano apresenta várias dessas características sendo, portanto um sorvente interessante para o setor petrolífero. Polímeros orgânicos porosos são largamente utilizados nas tecnologias de sorção modernas (SILVA JÚNIOR; MULINARI; AYRES; ORÉFICE, 2007).

2.3 POLIURETANOS

Em 1849, Wurtz divulgou a síntese em laboratório de uma substância que denominou uretano (ou uretana), sendo este o produto da reação química entre um grupo isocianato e outra substância com o grupo hidroxila, verificado na Figura 1 (VILAR apud CANGEMI; SANTOS; CLARO NETO, 2009).

Figura 1. Síntese do grupo Isocianato com grupo Hidroxila resultando em Uretano



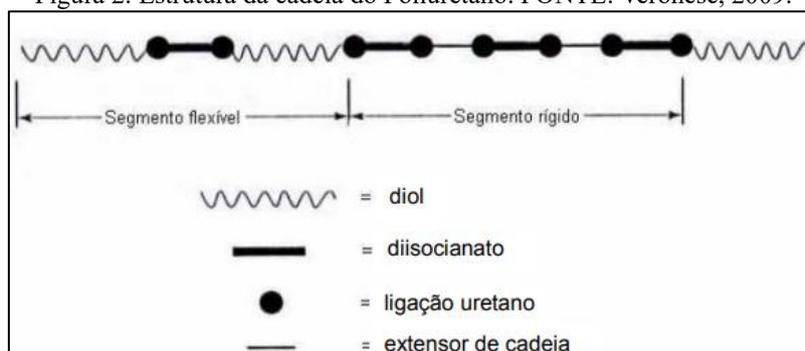
No entanto, essa descoberta somente teve aplicação comercial no século XX, após Otto Bayer desenvolver na Alemanha os primeiros polímeros de Poliuretanos na década de 40. Nos anos 1950, descobriu-se a fórmula exata para a confecção de espumas diversas de PU: flexíveis para colchões e acolchoados ou rígidas para aplicações técnicas. Na década de 1960, o uso de clorofluorcarbonos (CFC) como agente de expansão das espumas rígidas resultou no grande emprego desse material em isolamento térmico. Já nos anos 1970, as espumas semirrígidas revestidas com materiais termoplásticos entraram de maneira definitiva na indústria automobilística. Nos anos 1980, houve

crescimento da importância comercial dos PUs devido à utilização de moldagem por injeção e reação – RIM (CANGEMI; SANTOS; CLARO NETO, 2009).

Mediante Vilar apud Cangemi, Santos e Claro Neto (2009), em 1990 em diante, devido à preocupação com o meio ambiente, as indústrias renunciaram aos CFCs como propelente, considerados danosos à camada de ozônio estratosférico. Novos propelentes que não agredem o meio ambiente começaram a ser testados como, por exemplo, dióxido de carbono (CO₂) ou ciclopentano, sendo outro avanço na produção do PU é a constante inflamabilidade do material que atualmente está sanado, atendendo a todos os padrões de segurança contra o fogo, que têm se tornado cada vez mais rigorosos (EMSLEY apud CANGEMI; SANTOS; CLARO NETO, 2009).

A cadeia de um Poliuretano consiste de uma sequência alternada de segmentos rígidos e flexíveis, assim, as características de uma resina dependem diretamente da natureza do isocianato e do polioliol utilizados na síntese, podendo ser preparados para aplicações específicas através da variação de parâmetros como: teor de NCO/OH, tipo de isocianato, estrutura química, massa molar e funcionalidade do polioliol, seguinte na Figura 2 (VERONESE, 2009).

Figura 2. Estrutura da cadeia do Poliuretano. FONTE: Veronese, 2009.



Na cadeia do PU, os segmentos flexíveis estão relacionados ao polioliol, sendo maior a sua flexibilidade quanto maior for a massa molar do polioliol, enquanto os segmentos rígidos estão relacionados ao isocianato, constando essa representação gráfica dos microdomínios na Figura 3. Assim, o teor de segmentos flexíveis e rígidos influencia diretamente nas propriedades físicas, mecânicas e adesivas do material. Os segmentos rígidos conferem propriedades como dureza, resistência mecânica e tenacidade ao produto, enquanto os segmentos flexíveis contribuem no alongamento do material (CANGEMI; SANTOS; CLARO NETO, 2009; VERONESE, 2009; PEREIRA et al., 2004).

Figura 5. Síntese de uma espuma de poliuretano: a mistura dos reagentes com a reação de formação de PU, que infla devido ao gás liberado no meio reacional. FONTE: Cangemi, 2006.

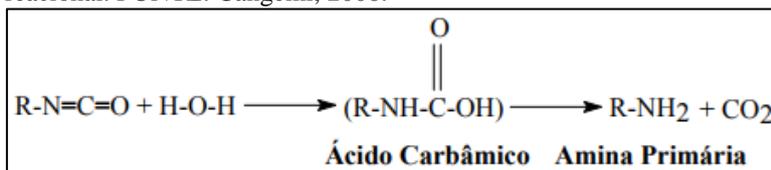
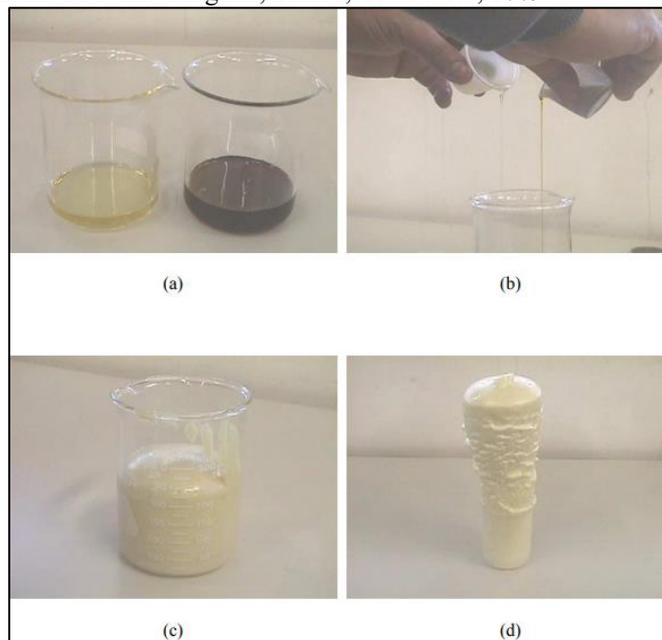


Figura 6. Etapas da síntese de espuma de Poliuretano: (a) polioliol e pré-polímero; (b) durante a mistura; (c) início da formação da espuma; (d) espuma finalizada. FONTE: Cangemi; Santos; Claro Neto, 2009.



2.3.2 Sorção e retenção de óleo com PU

De acordo com Gumtz e Meloy apud Pereira et al. (2004) relataram sobre a utilização de Poliuretano do tipo éster (reutilizada e reticulada) como sorvente de petróleo em derramamento em sistemas aquáticos, onde foram combinados, a análise dimensional, modelagem matemática e dados experimentais para otimização das taxas de sorção de petróleo, através de ajuste de parâmetros do modelo, como viscosidade, seleção de diferentes espumas e diferentes geometrias, além disso, os trabalhos mostraram que flocos com forma de paralelepípedo retangular ($\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{2}$) foram mais eficientes no tempo de saturação, sendo encontrada uma relação de dependência inversa ao perímetro molhado (encharcado), e que este tempo não é diretamente proporcional ao volume de partículas de sorventes empregadas, onde a maior área de contato é responsável pela maior sorção.

Há trabalhos que estudaram a capacidade de sorção e retenção de óleo em não tecido de polipropileno e observaram que o diâmetro da fibra, porosidade do sorvente e propriedades do óleo são os fatores mais importantes no desempenho de sorção de óleo nesse material (WEI et al. Apud PEREIRA et al., 2004).

Silva Júnior e Mulinari, o PU apresenta várias das características de um material sorvente, pela grande área superficial, alta porosidade, bom caráter oleofílico, além de boa capacidade de retenção

de óleo e facilidade de aplicação. Uma das vantagens das macromoléculas em relação aos sorventes minerais é a possibilidade de ajuste da estrutura geométrica e dos seus poros.

Tanobe apud Bara (2011) testaram espumas de poliuretanos flexíveis com densidades diferentes como sorventes de petróleo e diesel marítimo com água do mar artificial. Os ensaios foram realizados em sistema estático e dinâmico onde foram verificados bons resultados de sorção em torno de 58,2 g de óleo por g de sorvente.

2.3.3 Espuma de PU obtida a partir de Óleo de Mamona

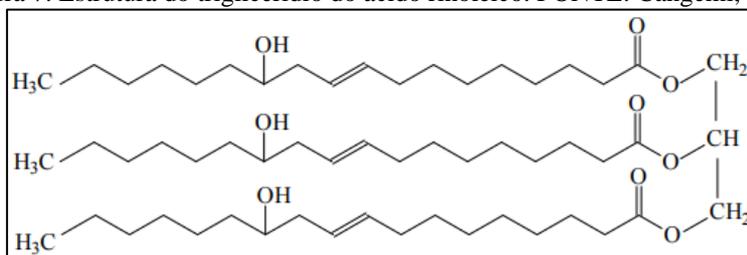
Os compósitos poliméricos reforçados por fibras vegetais têm sido alvo de grande interesse acadêmico e industrial por substituírem, geralmente com vantagens de custo e leveza, as peças feitas de compósitos poliméricos convencionais ou mesmo peças feitas inteiramente de plástico. Os compósitos derivados de produtos vegetais, tanto na matriz como no reforço, inserem-se na política de aproveitamento de recursos renováveis, menos agressivos e tóxicos, visto que as matérias primas de origem vegetal, tais como: óleos, fibras, polímeros, corantes, etc., além de serem oriundas de fontes renováveis, atendem aos requisitos de biodegradabilidade e preservação do meio ambiente durante todo o seu ciclo de vida. Segundo Neto, De Carvalho, Araújo (2007) apud Jayabalan e Lizymol abordaram sobre a importância dos poliuretanos como biomateriais e Neto, De Carvalho, Araújo (2007) apud Melo e Pasa relataram que a presença de ligações éster, grupos hidroxilas e insaturações promovem sítios de reação no óleo de mamona, o que permite o preparo de derivados industriais importantes como o poliuretano.

Uma opção promissora são os polímeros biodegradáveis que, ao contrário dos sintéticos derivados do petróleo, sofrem biodegradação com relativa facilidade, integrando-se totalmente à natureza. Nos últimos anos, tem havido um interesse crescente, em nível mundial, em relação aos polímeros biodegradáveis, principalmente quando se considera o desenvolvimento de novos produtos que provoquem menor impacto ambiental. Os compostos de celulose, o poli (álcool vinílico), os poliésteres como o poli (ácido láctico) (PLA), o poli (ϵ -caprolactona) e o poli (β -hidroxibutirato-covalerato) (PHPV) são alguns dos exemplos. Para um polímero biodegradável ser utilizado para certa aplicação, ele deve degradar no meio em que terá seu destino final, após descarte, e não necessariamente degradar em qualquer outro meio (VERONESE, 2009). Estudos têm demonstrado a biodegradabilidade da espuma de PU obtida a partir do óleo de mamona, utilizando, por exemplo, a técnica da zona do halo, que possibilita a avaliação da biodegradação de polímeros por certas linhagens de microrganismos, já que a atividade das enzimas produzidas permite a visualização de halos transparentes, que indicam a degradação de partículas do polímero ao redor das colônias dos microrganismos (CANGEMI; SANTOS; CLARO NETO, 2009).

Um outro fator importante para utilização de polímeros porosos é a vantagem da possibilidade da modificação química de sua superfície, sendo o óleo de rícino ou óleo de mamona, um líquido amarelo pálido de alta viscosidade extraído da mamona, a semente da mamoneira (*Ricinus communis* L.), uma planta muito popular em quase todo o mundo, encontradas em regiões tropicais e subtropicais, sendo mais abundante no Brasil. A partir deste recurso natural e renovável, é possível sintetizar polióis e prepolímeros com diferentes características que, quando misturados, dão origem a um poliuretano. Possuem grande versatilidade da aplicação com propriedades superiores aos polímeros derivados de petróleo. Desta forma, os polímeros orgânicos além de serem biodegradáveis, não agredem o meio ambiente da mesma forma que um polímero sintético faz, o que o torna economicamente viável para aplicações como recursos na hora de conter vazamentos de petróleo (MULINARI; SILVA JÚNIOR).

Devido a presença do ácido rinoléico, observado na Figura 7, o óleo de mamona possui características químicas singulares, quando comparado a maioria dos óleos vegetais. Esse ácido apresenta a peculiaridade de ser um dos poucos ácidos graxos naturais cuja estrutura química possui três grupos funcionais altamente reativos: o grupo hidroxila no 12º carbono, a insaturação no 9º carbono e o grupo carbonila no 1º carbono, onde, partindo do ácido rinoléico, pode-se obter polioli poliéster, matéria prima para a síntese dos poliuretanos (CANGEMI, 2006).

Figura 7. Estrutura do triglicerídeo do ácido rinoléico. FONTE: Cangemi, 2006.



3 METODOLOGIA

3.1 DESCRIÇÃO DO TIPO DE PESQUISA REALIZADA

Foram dois os meios utilizados para esta pesquisa: bibliográfica, de acordo com Gil e Vergara (2015), trata-se da investigação realizada tendo como fontes livros, artigos e outros textos de caráter científico já publicados. Nesse tipo de investigação, de caráter predominantemente teórico, busca-se especialmente desvendar os relacionamentos entre conceitos, ideias e características de um objeto, onde realiza-se a comparação de várias posições sobre um problema; e experimental, procedimento em que se manipula variáveis para avaliar o impacto de uma sobre outra, normalmente separa-se dois grupos, onde um deles fica isolado, enquanto outro sofre a influência de uma determinada variável, após realiza-se uma comparação entre ambos os grupos, para avaliar o impacto da variável (GIL; VERGARA, 2015).



Foram estudadas duas amostras de materiais particulados. Uma sendo A e outra B, ambas em estado natural e modificadas em laboratório. Foram obtidas e produzidas no Laboratório do Departamento de PMT.

3.2 MÉTODOS REALIZADOS

- Umidade do particulado

A umidade foi determinada em três alíquotas de aproximadamente 1,00 g cada, secas a 110 °C por um mínimo de 24 horas, utilizando-se a fórmula abaixo:

$$U(\%) = \frac{P_u - P_s}{P_s} \times 100 \text{ (Umidade base úmida) Onde } P_u = \text{ peso úmido e } P_s = \text{ peso seco.}$$

3.2.1 Produção do material particulado

A amostra obtida foi produzida e modificada em Laboratório, fornecida pelo Laboratório do Departamento de PMT. Na quantidade de 2,2 Kg em forma de pó, na cor marrom clara, envolvendo processos com baixa umidade.

3.2.2 Produção de Poliuretano

A polimerização dos uretanos ocorre quando se reage um composto com dois ou mais isocianatos com um polioliol, ou seja, um álcool polifuncional (CANGEMI, 2006). Assim produzimos uma mistura 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 e 1:5 de Isocianato e Polioliol, respectivamente. Misturando as mesmas, com agitador Hamilton Beach, realizando suas pesagens na balança Shimadzu (com 3 casas decimais). Buscando uma mistura ótima de Poliuretano, houve a cura das amostras de 24 horas. Segue Tabela 1, constando as quantidades de mistura de Polioliol e Isocianato:

Tabela 1. Poliuretano produzido com agitação de 10 segundos Agitador Hamilton Beach.

Equivalências (respectivamente)	Isocianato (gramas)	Polioliol (gramas)
1:1	10 g	10 g
1:2	5 g	10 g
1:3	5 g	15 g
1:4	5 g	20g
1:5	5 g	25 g

3.2.3 Inclusão do material particulado

As melhores amostras, com porosidade alta e maior área de contato, foram 1:1 e 1:2. Sendo assim, segue Tabela 2, com suas respectivas equivalências, quantidades em gramas das substâncias envolvidas e nomeação das amostras:

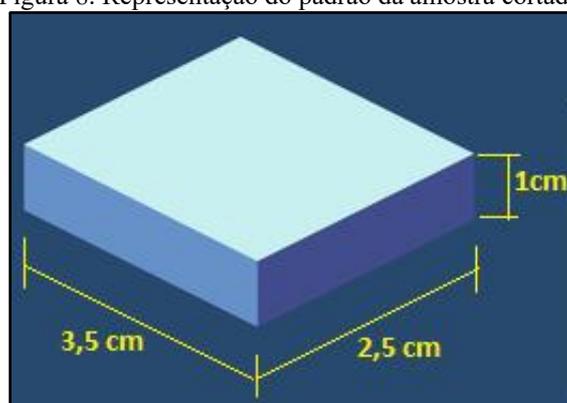
Tabela 2. Amostras A e B e suas concentrações de substâncias.

Amostras	Equivalências (respectivamente)	Isocianato (gramas)	Poliol (gramas)	Material particulado (gramas)
A	1:1	40 g	40 g	-
A1	1:2	25 g	50 g	-
B	1:1	38 g	38 g	4 g
B1	1:2	25 g	46,25 g	3,75 g

3.2.4 Corte das amostras

Com corte de 3 blocos de cada equivalência. As amostras foram recortadas, de acordo com a Figura 8, após a cura de 24 horas, no padrão 1cm x 2,5cm x 3,5cm, com volume total de 8,75cm³.

Figura 8. Representação do padrão da amostra cortada.



3.2.5 Imersão das amostras em óleo de motor

Foram colocadas as 3 amostras de cada equivalência respectiva, em potes de plástico com as dimensões padrão do mesmo, contendo 200 ml de óleo de motor bruto, observado na Figura 9, abaixo.

Figura 9. Disposição das amostras cortadas no óleo de motor.



Com isso, houve um tempo de 48 horas para retirada das mesmas, com tempo de escoamento de 15 segundos antes da pesagem das amostras. Utilizando-se da fórmula abaixo, para constar os valores de óleo absorvido:

$$\text{Peso de absorção (g)} = \text{Peso}_{\text{seco (g)}} - \text{Peso}_{\text{óleo (g)}}$$

$$\text{Porcentagem de absorção (\%)} = \left(\frac{\text{Peso}_{\text{óleo}} - \text{Peso}_{\text{seco}}}{\text{Peso}_{\text{seco}}} \right) * 100$$

A pesagem das amostras cortadas, feita em balança Shimadzu com precisão de 3 casas decimais é mostrada na Tabela 3:

Tabela 3. Peso seco (g) das amostras após período de 48 horas.

Amostras	Equivalências	Amostras cortadas	Isocianato (gramas)	Poliol (gramas)	Material particulado (gramas)	Peso seco (gramas)
A	1:1	1	40 g	40 g	-	0,371 g
		2	40 g	40 g	-	0,412 g
		3	40 g	40 g	-	0,391 g
A1	1:2	1	25 g	50 g	-	1,044 g
		2	25 g	50 g	-	1,029 g
		3	25 g	50 g	-	1,348 g
B	1:1	1	38 g	38 g	4 g	0,244 g
		2	38 g	38 g	4 g	0,254 g
		3	38 g	38 g	4 g	0,235 g
B1	1:2	1	25 g	46,25 g	3,75 g	1,055 g
		2	25 g	46,25 g	3,75 g	1,064 g
		3	25 g	46,25 g	3,75 g	1,061 g

3.2.6 Corte das amostras para o experimento óleo/água

Com corte de 3 blocos de cada equivalência. As amostras foram recortadas, após a cura de 24 horas, no padrão 2cm x 3,5cm x 3,5cm (Figura 10), com volume total de 24,5cm³ (cortes relacionados aos grupos A e B de 1:1) e 2cm x 3cm x 3cm (Figura 11) com volume total de 18cm³ (relacionados aos cortes dos grupos A e B de 1:2).

Figura 10. Representação amostras A e B.

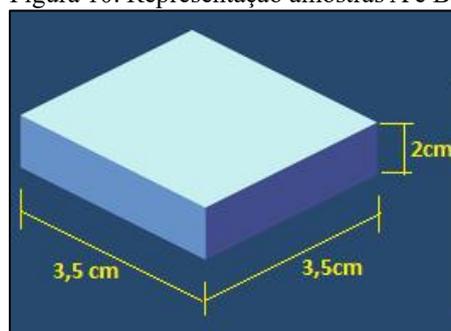
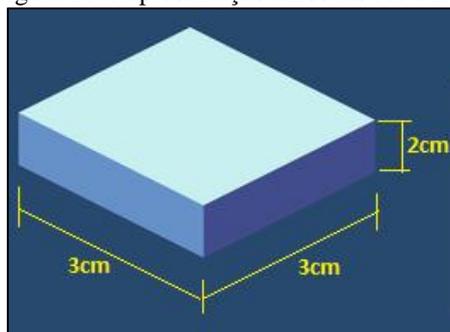


Figura 11. Representação amostras A1 e B1.



3.2.7 Imersão das amostras na solução heterogênea óleo/água

Foram colocadas as 4 amostras, uma em cada equivalência respectiva, em um béquer, contendo 400 ml de água corrente e 100 ml de óleo de motor bruto, ou seja, com a mesma solução heterogênea água/óleo (Figuras 12 e 13). Com isso, houve um tempo de 24 horas para retirada das mesmas, com tempo de escoamento de 15 segundos antes da pesagem das amostras, verificadas na Tabela 4.

Tabela 4. Peso seco (g) das amostras após período de 24 horas.

Amostra	Equivalência	Isocianato (gramas)	Poliol (gramas)	Material particulado (gramas)	Peso seco (gramas)
A	1:1	40 g	40 g	-	0,836 g
A1	1:2	25 g	50 g	-	1,270 g
B	1:1	38 g	38 g	4 g	0,900 g
B1	1:2	25 g	46,25 g	3,75 g	2,024 g

Figura 12. Disposição do óleo e água no béquer de acordo com as amostras A e A1.



Figura 13. Disposição do óleo e água no béquer de acordo com as amostras B e B1.



4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 INTRODUZINDO OS PARÂMETROS

Os problemas ou efeitos decorrentes do derramamento do óleo sobre ambientes costeiros e marinhos são determinados por diversos fatores, tendo por definição os seguintes: composição química do óleo e quantidade derramada, condições meteorológicas e oceanográficas (ventos, correntes e marés), situação geográfica e dimensões da área afetada. Com alteração no ciclo reprodutivo, toda a cadeia alimentar é afetada, o que, conseqüentemente, acarretará danos irreparáveis ao ecossistema (CRAIG et al., 2012; CANTAGALLO; MILANELLI; DIAS-BRITO, 2007).

Analisando esses fatos repercutidos na fauna e flora do mundo, introduzimos um material particulado, produzido em laboratório, na mistura de Polioli e Isocianato para produção de Poliuretano, onde esse polímero será utilizado na contenção de derrames de óleo, através das propriedades de absorção de hidrocarbonetos e hidrofóbico.

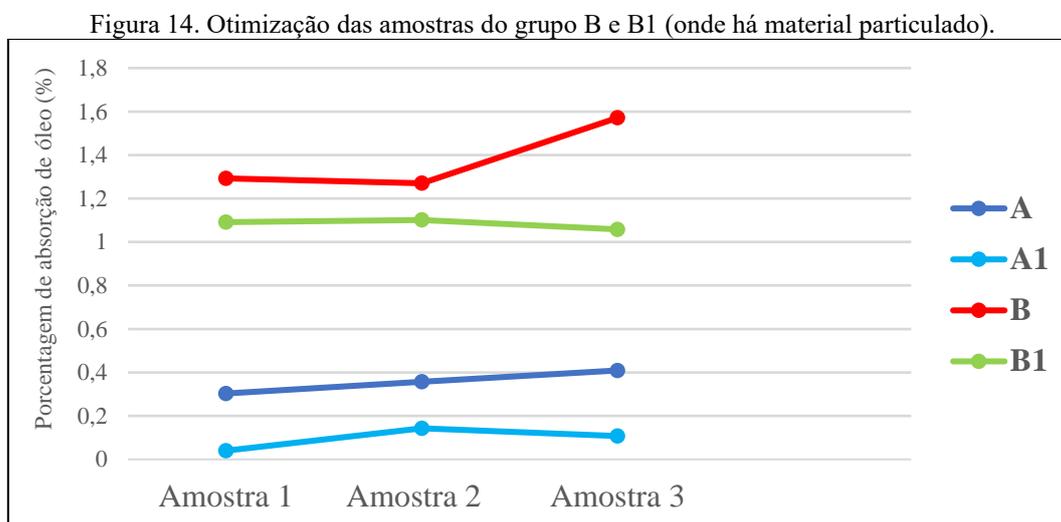
4.2 RESULTADOS QUE OBTIVEMOS NOS DOIS GRUPOS

Buscando uma mistura ótima de Poliuretano, com maior absorção possível e menor quantidade de material, houve a cura das amostras de 48 horas. Assim, após esse período, constatamos que as amostras 1:3, 1:4 e 1:5, estavam com volume muito baixo, aspecto pegajoso e extremamente maleável, imprópria para os objetivos em questão. No entanto, as equivalências 1:1 e 1:2, estavam plausíveis de uma área de contato com porosidade e volume aproveitáveis, além do aspecto mais rígido. Mediante os resultados obtidos, selecionamos as amostras 1:1 e 1:2 para repetição de um novo teste com óleo de motor e também para inclusão do material particulado. Segue Tabela 5 das amostras ótimas cortadas ramificadas, seus pesos secos (gramas) e seu peso após a imersão em óleo (gramas):

Tabela 5. Peso de cada amostra com óleo (g) absorvido.

Amostra	Equivalência	Amostras cortadas	Isocianato	Polioli	Material particulado	Peso seco	Peso óleo
A	1:1	1	40 g	40 g	-	0,371 g	0,879 g
		2	40 g	40 g	-	0,412 g	1,011 g
		3	40 g	40 g	-	0,391 g	1,077 g
A1	1:2	1	25 g	50 g	-	1,044 g	1,114 g
		2	25 g	50 g	-	1,029 g	1,269 g
		3	25 g	50 g	-	1,168 g	1,348 g
B	1:1	1	38 g	38 g	4 g	0,244 g	2,412 g
		2	38 g	38 g	4 g	0,254 g	2,382 g
		3	38 g	38 g	4 g	0,235 g	2,868 g
B1	1:2	1	25 g	46,25 g	3,75 g	1,055 g	2,883 g
		2	25 g	46,25 g	3,75 g	1,064 g	2,909 g
		3	25 g	46,25 g	3,75 g	1,061 g	2,835 g

Na tabela 5, considerando a densidade do óleo de motor bruto, e o seu peso em 200 ml de 167,549 gramas, onde houve as respectivas absorções das amostras do peso total do óleo, levando as otimizações das amostras do grupo B e B1 (onde há material particulado) de melhor utilização. Observamos esse fenômeno no gráfico abaixo (Figura 14):



Em seguida, fizemos mais 4 amostras, nos mesmos grupos A, A1, B e B1, com as mesmas concentrações de substâncias, porém, com dimensões diferentes do primeiro experimento, onde houve a pesagem do óleo absorvido e a observação que as amostras não afundaram no líquido, onde mantiveram a densidade menor que a água, apenas absorveram o derrame. Abaixo, Tabela 6 com os pesos do óleo absorvidos pelas mesmas:

Tabela 6. Quantidade de óleo absorvido (g), destacando amostras B e B1.

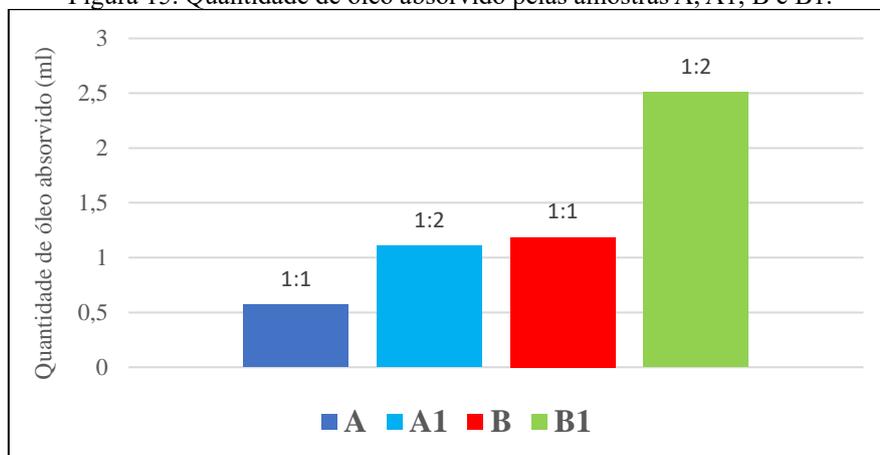
Amostra	Equivalência	Isocianato (gramas)	Poliol (gramas)	Material particulado (gramas)	Peso seco (gramas)	Peso óleo (gramas)
A	1:1	40 g	40 g	-	0,836 g	1,311 g
A1	1:2	25 g	50 g	-	1,270 g	2,183 g
B	1:1	38 g	38 g	4 g	0,900 g	1,879 g
B1	1:2	25 g	46,25 g	3,75 g	2,024 g	4,092 g

Levando em consideração a quantidade de óleo absorvido pelas amostras, e o peso do óleo de motor em 100 ml de 82,380 gramas, obtemos quantidades significativas de absorção para as amostras que continham o material particulado, B e B1, como podemos observar no gráfico seguinte da Figura 15, mediante cálculo demonstrado abaixo, utilizando os valores da Tabela 6:

$$Q_{oa} = \frac{Q_{\text{óleo}} * \left(\frac{P_{\text{óleo}}}{P_s}\right)}{T_{\text{óleo}}}$$

Q_{oa}: Quantidade de óleo absorvido (ml)
T_{óleo}: Total de óleo no béquer (g) **P_s**: Peso seco (g)
Q_{óleo}: Quantidade de óleo (ml) **P_{óleo}**: Peso óleo (g)

Figura 15. Quantidade de óleo absorvido pelas amostras A, A1, B e B1.



Constando a porcentagem de absorção de óleo em relação ao tamanho da espuma, obtemos os seguintes valores que podem ser notoriamente voltados as amostras B e B1 novamente, com índices altíssimos de absorção por área de contato, mediante o cálculo abaixo e mostrado na Tabela 7:

$$\text{Porcentagem de absorção (\%)} = \left(\frac{\text{Peso}_{\text{óleo}} - \text{Peso}_{\text{seco}}}{\text{Peso}_{\text{seco}}} \right) * 100$$

Tabela 7. Porcentagem calculada de absorção de óleo ressaltando as amostras B e B1.

Amostras	Equivalências	Peso seco (gramas)	Peso óleo (gramas)	Porcentagem calculada (%)
A	1:1	0,836 g	1,311 g	56,81 %
A1	1:2	1,270 g	2,183 g	71,89 %
B	1:1	0,900 g	1,879 g	108,7 %
B1	1:2	2,024 g	4,092 g	101,92 %

Abaixo, Tabela 8, referente a relação entre a quantidade de óleo absorvido e seu respectivo volume das amostras, que são diferentes, alterando assim, sua quantidade em gramas absorvida por g/cm³.

Utilizando a equação abaixo, podemos calcular a quantidade de óleo bruto absorvido para cada 1 cm³ de volume, onde salientamos a amostra A1, pelo seu desempenho de absorção um pouco acima da amostra B, em relação seu volume menor. Constando que, as amostras que contém equivalências de 1:2 são muito mais aproveitáveis que as de 1:1, e as que contém o material particulado, intensificam o objetivo de absorção de vazamentos, logo, todas as amostras de 1:2 que homogeneizaram o material particulado, têm uma solução otimizada para os devidos fins.

$$Q_a = \frac{P_{\text{óleo}} - P_s}{V_{\text{am}}}$$

Q_a: Quantidade absorvido (g) por cm³ **P_s**: Peso seco (g)
P_{óleo}: Peso óleo (g) **V_{am}**: Volume da amostra (cm³)

Tabela 8. Quantidade em gramas de óleo absorvido por g/cm³.

Amostra	Equivalência	Peso seco (gramas)	Peso óleo (gramas)	Absorvido (gramas)	Volume (cm ³)	Quantidade (g) absorvida por cm ³
A	1:1	0,836 g	1,311 g	0,475 g	24,5 cm ³	0,0194 g/cm ³
A1	1:2	1,270 g	2,183 g	0,913 g	18 cm ³	0,05072 g/cm ³
B	1:1	0,900 g	1,879 g	0,979 g	24,5 cm ³	0,03996 g/cm ³
B1	1:2	2,024 g	4,092 g	2,068 g	18 cm ³	0,1148 g/cm ³

Observamos nas imagens seguintes que, as amostras A1 e B1, aparentemente absorveu mais óleo que as demais, mantendo sua densidade menor que a água.

Figura 16. Amostras A e A1 após o período de 24 horas.



Figura 17. Amostras B e B1 após o período de 24 horas.



4.3 VIABILIDADE ECONÔMICA DOS MATERIAIS ENVOLVIDOS

Os materiais envolvidos nos testes realizados, foram de baixo custo (Tabela 9), que resultaram em grandes oportunidades para as ramificações industriais que utilizam algum tipo de fluido oleoso em suas demandas, otimizando seus processos voltados a sustentabilidade.

Tabela 9. Viabilidade econômica dos materiais utilizados.

Material	Preço (R\$)	Quantidade
Poliol (B)	R\$ 35,00	1 Kg
Isocianato (A)	R\$ 35,00	1 Kg
Material particulado	-	-

Sendo que, na Tabela 10, consta o preço equivalente utilizado num derrame de 100 ml de hidrocarbonetos:

Tabela 10. Rendimento dos materiais por valores (R\$) + Material particulado.

Amostra	Isocianato (gramas)	Poliol (gramas)	Material particulado (gramas)	Volume da amostra (cm ³)	Porcentagem absorvida em óleo (%)	Preço equivalente (R\$)
B	38 g	38 g	4 g	24,5 cm ³	108,7 %	2,66+4g MP
B1	25 g	46,25 g	3,75 g	18 cm ³	101,92 %	2,50+3,75g MP

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O petróleo é um composto natural que possui alta toxicidade. Essa poluição, originadas por acidentes com o transporte marítimo, contribui, anualmente, em 10% para a poluição global dos oceanos, onde 600 mil toneladas de petróleo bruto são derramadas com graves consequências econômicas e ambientais.

Para minimizar os danos causados pelos derrames de óleo, vários métodos de limpeza são utilizados. Neste artigo, o objetivo principal foi o desenvolvimento de nanocompósitos com matriz polimérica de poliuretano intercalado com material particulado produzido e modificado. Para a obtenção dos nanocompósitos foram realizados tratamentos no particulado para hidrofobização e avaliada a influência de compatibilizantes polares nas propriedades mecânicas, com o intuito de absorver os vazamentos de óleo. Os testes feitos nos grupos A e B, obtivemos, nas amostras com o material particulado, grandes proporções absorvidas, onde as que continham as equivalências de 1:2 foram mais aproveitáveis que as de 1:1, e as que continham o material particulado, intensificaram o objetivo de absorção, logo, todas as amostras de 1:2 que homogeneizaram o particulado, tiveram uma solução otimizada para os devidos fins.

Nas amostras B e B1, houve uma absorção de 108,7% em um volume de 24,5 cm³ e 101,92% em 18 cm³, respectivamente, ou seja, o grupo B na equivalência de 1:1 absorveu seu peso total em óleo com volume de 22,54 cm³ de material, e de 1:2, absorveu com volume de apenas 17,66 cm³. Além desses dados coletados, observamos o fenômeno das densidades entre óleo e água, onde não houve decantação dos materiais, pois a densidade das amostras após a absorção final, não constou ser maior que a da água e o particulado, absorveu somente o óleo, repelindo a água (hidrofobização). Verificou-se que, quanto maior a área de contato da superfície das amostras nas manchas de óleo, maior será sua velocidade de absorção.



Em suma, a viabilidade econômica da aplicação desse material em ramificações industriais que utilizam algum tipo de fluido oleoso em suas demandas, otimizando seus processos voltados a sustentabilidade, seria de baixo custo, mediante cálculos de proporção e rendimento dos materiais envolvidos, e de grande valia para o meio ambiente

AGRADECIMENTOS

Ao Sr. Luiz Roberto, Sra. Silvana, Eng. Mestrando Thiago, Prof. Dr. Guillermo Martín-Cortés e Prof. Dr. Francisco Valenzuela-Diaz.



REFERÊNCIAS

- ATKINS, P; JONES, L. Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente. Ed. 5, p. 226-229. Porto Alegre: Bookman, 2012.
- AYRES, E.; ORÉFICE, R. L. Nanocompósitos derivados de dispersões aquosas de poliuretano e argila: influência da argila na morfologia e propriedades mecânicas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 17; n. 4, p. 339-345, 2007.
- BALTAR, C. A. M.; CUNHA, A. S. F.; QUENET, A. Modificação superficial de bentonitas para uso em fluidos de perfuração de poços à base de óleo. XX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Anais do Congresso, v. 1, p. 777-784.
- BARA, R. P. Aplicação de materiais sorventes alternativos para a limpeza de águas contaminadas por óleos. 2011. 93 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica PGMEC, Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2011.
- BRAGA, B.; HESPANHOL, I; CONEJO, J.G.L.; MIERZWA, J.C.; BARROS, M.T.L.; SPENCER, M.; PORTO, M.; NUCCI, N.; JULIANO, N.; EIGER, S. Introdução à engenharia ambiental. São Paulo: Pearson Pratices Hall, 2005. 318p.
- CANGEMI, J. M. Biodegradação de Poliuretano Derivado do Óleo de Mamona. 2006. 163 f. Tese (Doutorado em Ciências – Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2006.
- CANGEMI, J. M; SANTOS, A. M.; CLARO, N. S. Poliuretano: de travessieiros a preservativos, um polímero versátil. *Química Nova na Escola*, 2009, v. 31; n. 3, p. 159-164, 2009.
- CANTAGALLO, C.; MILANELLI, J. C. C.; DIAS-BRITO, D. Limpeza de ambientes costeiros brasileiros contaminados por petróleo: uma revisão. *Pan-American Journal of Aquatic Sciences*, v. 2.1, p. 1-12, 2007.
- CRAIG, A. P. L.; SENA, E.; MAGALHÃES, L.; KRAUSE, M. C.; NEVES, P. R.; SILVA, M. J. Técnicas de limpeza de vazamentos de petróleo em alto mar. *Caderno de Graduação-Ciências Exatas e Tecnológicas - UNIT*, v. 1.1, p. 75-86, 2012.
- CRUZ, J. F. Avaliação da eficiência de surfactantes no processo de biodegradação de petróleo bruto em simulações de derrames no mar. 2012. 78 f. Tese (Mestrado em Geoquímica do Petróleo e Ambiental) - Programa de Pós-Graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente - POSPETRO, Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador. 2012.
- DA SILVA JÚNIOR, R. B.; MULINARI, D. R. Determinação do ângulo de contato em PU derivado do óleo de mamona para sorção de petróleo.
- DOS SANTOS, P. V. Impactos ambientais causados pela perfuração em busca do petróleo. *Caderno de Graduação-Ciências Exatas e Tecnológicas-UNIT, Sergipe*, v. 1.1, n. 15, p. 153-163, Out. 2012.
- FOLETTTO, E. L.; DA ROS, S.; CARLESSO, F.; JAHN, S. L. Uso de biomassa como absorvente para a contenção de derramamento de óleo. *Revista Acta Ambiental Catarinense*, v. 6; n. 1/2, p. 55-64, 2009.
- GIL, A. C.; VERGARA, S. C. Tipo de Pesquisa, p. 78-83, 2015.



NETO, J. R. A.; DE CARVALHO, L. H.; ARAÚJO, E. M. Influência da adição de uma carga nanoparticulada no desempenho de compósitos poliuretano/fibra de juta. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 17, n. 1, p. 10-15, 2007.

NÓBREGA, K. C.; WANDERLEY, A. S. D.; LEITE, A. M. D.; ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A. Obtenção e caracterização de argilas organofílicas visando à aplicação em nanocompósitos poliméricos. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos (REMAP)*, Campina Grande, v. 6.2, p. 84-90, 2011.

PEREIRA, M.F.R.; TANOBE, V.O. A.; SYDENSTRIKER, T.H.D.; AMICO, S.C. Avaliação da capacidade de sorção e retenção de petróleo em espumas flexíveis de poliuretano. Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás – IBP, Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 2004.

PEREIRA, P. M. R. Argilas com propriedades hidro/oleofóbicas e de reflexão de infravermelho. 2015. 84 f. Tese (Mestrado em Química) – Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Porto. 2015.

RODRIGUES, A. W.; BRASILEIRO, M. I.; ARAÚJO, W. D.; ARAÚJO, E. M.; NEVES, G. A.; MELO, T. J. A. Desenvolvimento de nanocompósitos polipropileno/argila bentonita brasileira: I tratamento da argila e influência de compatibilizantes polares nas propriedades mecânicas. *Scielo Brasil*, São Carlos, v.17, n. 3, Jul/Set. 2007.

SANTOS, A. S. Aplicação da parafina e do óleo de linhaça como hidrofobizantes da vermiculita, para remoção de derivados do óleo diesel presentes em água produzida sintética. 2010. 122 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal. 2010.

SOARES, M. S. Síntese e caracterização de espumas de poliuretano para imobilização de células íntegras e aplicação na síntese de biodiesel. 2012. 119 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena. 2012.

TANOBE, V. O. D. A. Desenvolvimento de sorventes à base de espumas de poliuretanos flexíveis para o setor do petróleo. 2007. 153 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciências dos Materiais) - Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

TERRA, L. A. Estudos sobre a qualidade de petróleo por FT-ICR MS e metodologias quimiométricas. 2017. 110 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas. 2017.

VERONESE, V. B. Relação estrutura propriedade de espumas rígidas de poliuretano à base de óleos vegetais. 2009. 121 f. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2009.

VIEIRA, F. C. S. Toxicidade de Hidrocarbonetos Monoaromáticos do petróleo sobre *metamysidopsis elongata atlântica* (Crustácea: Mysidacea). 2004. 83 f. Tese (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2004.