

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

TESTE DE SORÇÃO DE PETRÓLEO DERRAMADO EM ALTO MAR UTILIZANDO MEMBRANA DE POLIURETANO MODIFICADA SUPERFICIALMENTE

AUTORES:

Isadora Cristina Bezerra do Nascimento, Keslei Rosendo Rocha, Janiele Alves Eugênio Ribeiro Galvão, Osvaldo Chiavone Filho, Humberto Neves Maia Oliveira

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio Grande do Norte – (UFRN)

TESTE DE SORÇÃO DE PETRÓLEO DERRAMADO EM ALTO MAR UTILIZANDO MEMBRANA DE POLIURETANO MODIFICADA SUPERFICIALMENTE

Resumo

A indústria do petróleo desempenha um papel fundamental na economia global, sendo um dos principais impulsionadores da atividade econômica. No entanto, o processo de extração de petróleo enfrenta diversos desafios, especialmente em relação aos riscos ambientais associados. Em operações marítimas, o risco de acidentes, como derramamentos de óleo, é iminente, tornando-se crucial desenvolver técnicas eficazes de contenção e recuperação para evitar danos econômicos e ambientais significativos. Um exemplo marcante dos impactos ambientais causados por derramamentos de óleo é o incidente envolvendo a plataforma Deepwater Horizon, que resultou no derramamento de cerca de 3 bilhões de barris de petróleo no mar, causando danos irreversíveis à fauna e ao ambiente marinho (Figueiredo *et al.*, 2022). Diante desse cenário, torna-se imperativo o desenvolvimento de novas formas de contenção que possam atuar de maneira mais eficaz em emergências, uma vez que as técnicas atuais frequentemente oferecem benefícios limitados em circunstâncias adversas. Nesse contexto, têm sido estudadas técnicas alternativas de contenção, com destaque para as estruturas porosas. As espumas de poliuretano surgem como uma dessas novas abordagens promissoras. Devido à sua afinidade tanto por estruturas polares quanto apolares, as espumas de poliuretano podem ser modificadas para se tornarem oleofílicas e hidrofóbicas, tornando-as eficientes na sorção de óleo. No Brasil, ainda não há um sistema de descarte adequado para espumas de poliuretano, no entanto, mesmo após o descarte, essas estruturas mantêm sua eficácia na sorção de líquidos. Dessa forma, o uso dessas espumas não apenas contribui para a mitigação dos danos ambientais causados por derramamentos de óleo, mas também está alinhado aos princípios dos 3 Rs (Reduzir, Reutilizar, Reciclar) da sustentabilidade. Este trabalho tem como objetivo avaliar os rendimentos de petróleo sorvido utilizando espumas de poliuretano pós comercializadas e novas, modificadas com óxido de zinco, ácido palmítico e uma combinação desses tratamentos (enxerto de óxido de zinco + revestimento com ácido palmítico).

Palavras-chave: derramamentos, recuperação, espumas, poliuretano, sorção.

Abstract

The oil industry plays a fundamental role in the global economy, being one of the main drivers of economic activity. However, the oil extraction process faces several challenges, especially in relation to the associated environmental risks. In maritime operations, the risk of accidents such as oil spills is imminent, making it crucial to develop effective containment and recovery techniques to avoid significant economic and environmental damage. A striking example of the environmental impacts caused by oil spills is the incident involving the Deepwater Horizon platform, which resulted in the spillage of around 3 billion barrels of oil into the sea, causing irreversible damage to fauna and the marine environment (Figueiredo *et al.*, 2022). Given this scenario, it is imperative to develop new forms of containment that can act more effectively in emergencies, since current techniques often offer limited benefits in adverse circumstances. In this context, alternative containment techniques have been studied, with emphasis on porous structures. Polyurethane foams emerge as one of these promising new approaches. Due to their affinity for both polar and nonpolar structures, polyurethane foams can be modified to become oleophilic and hydrophobic, making them efficient at sorbing oil. In Brazil, there is still no adequate disposal system for polyurethane foams, however, even after disposal, these structures

maintain their effectiveness in sorbing liquids. In this way, the use of these foams not only contributes to the mitigation of environmental damage caused by oil spills, but is also aligned with the principles of the 3 Rs (Reduce, Reuse, Recycle) of sustainability. This work aims to evaluate the yields of sorbed oil using commercially available and new polyurethane foams, modified with zinc oxide, palmitic acid and a combination of these treatments (zinc oxide graft + palmitic acid coating).

Keywords: spills, recovery, foams, polyurethane, sorbing.

Introdução

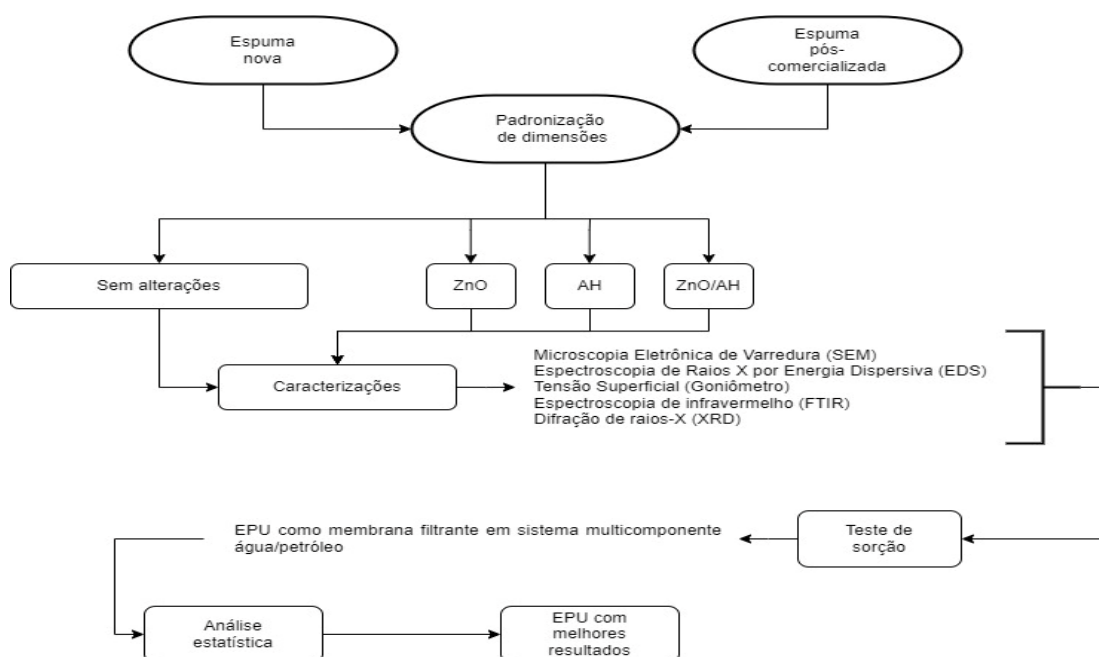
Para mitigar os impactos ambientais causados por derramamentos de óleo em alto mar, é imperativo implementar medidas eficazes que previnam a propagação do óleo devido à agitação marítima e que facilitem sua recuperação. Nesse contexto, têm sido investigadas alternativas com o objetivo de desenvolver novos métodos para a remoção de óleo derramado. Entre essas alternativas, destacam-se as espumas de poliuretano que, apesar de apresentarem alta porosidade, são pouco seletivas, absorvendo grandes volumes de água e óleo. Em situações de derramamento em alto mar, o adsorvente utilizado deve maximizar a remoção de óleo e minimizar a de água. Dado que a espuma de poliuretano possui afinidade por substâncias de ambas as polaridades, é necessária uma modificação química adequada em sua superfície para aumentar sua seletividade, permitindo a absorção preferencial de óleo em relação à água.

As modificações realizadas nessas espumas já têm demonstrado resultados significativos (Wu *et al.*, 2019), evidenciando a relevância da sorção por meio de espumas de poliuretano pós-consumo com modificações superficiais como uma alternativa promissora ou até mesmo a principal técnica de recuperação de óleo. Este trabalho tem como objetivo realizar testes de sorção com petróleo, a fim de demonstrar a eficiência das espumas de poliuretano como medidas alternativas ou principais para a recuperação de óleo.

Metodologia

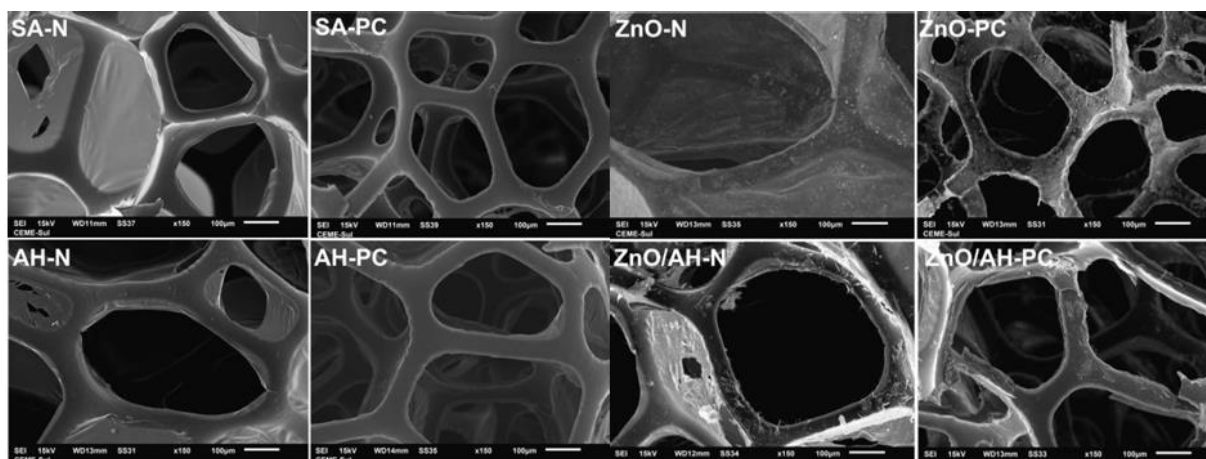
As modificações superficiais nas espumas, incluindo o enxerto de óxido de zinco, o revestimento com ácido hexadecanóico, bem como a combinação de enxerto e revestimento, foram realizadas conforme os procedimentos experimentais padronizados, tal como ilustrado no fluxograma (Figura 01), seguindo a metodologia de Rocha *et al.* (2023) e as adaptações propostas por Li *et al.* (2015). Para verificar o sucesso das impregnações nas espumas, foi realizado um teste de micrografia com aumento de 150x por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) nos poros das espumas (Figura 02). A análise do MEV revelou que, nas espumas tratadas com ácido hexadecanóico, os poros apresentaram um revestimento em sua superfície. Já nas espumas modificadas com óxido de zinco, foram observados cristais nas superfícies, indicando que o sal de zinco foi enxertado nos poros. As espumas que passaram pela combinação de tratamentos apresentaram ambas as configurações. A obtenção de bons resultados na impregnação é essencial para que a espuma de poliuretano (EPU) demonstre alta seletividade no teste de sorção, permitindo uma maior recuperação de óleo derramado em comparação à água.

Figura 01. Fluxograma de padronização das espumas



Fonte: autora (2024).

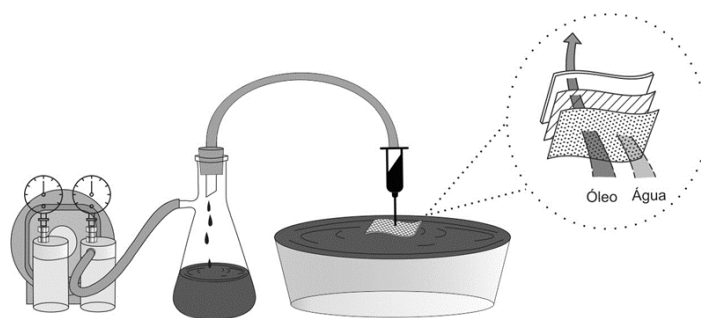
Figura 02. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das membranas novas (N) e pós-comercializadas (PC): sem alteração (SA), revestidas com ácido hexadecanóico (AH), enxertadas com óxido de zinco (ZnO), com enxerto e revestimento combinados (ZnO/AH).



Fonte: autores (2024).

Para realização de teste de sorção nas espumas modificadas foi montado um sistema de sorção contínua (Figura 02) constituído por uma bomba à vácuo, uma agulha de diâmetro 1,2 mm, uma seringa de 3 mL, uma mangueira fazendo conexão entre a seringa e um kitassato, que foi utilizado como meio de fuga, a fim de se evitar o afogamento da bomba com os líquidos succionados através da EPU.

Figura 03. Aparato para separação óleo/água de forma contínua usando poliuretano pós-consumo como membrana filtrante

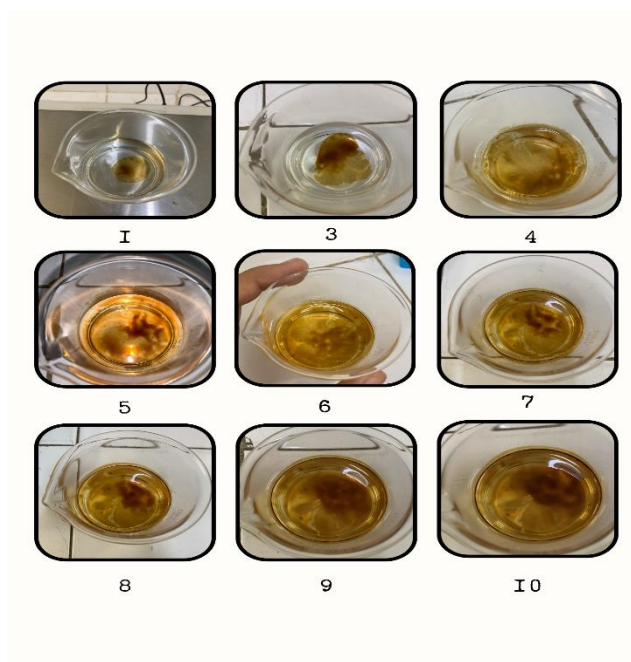


Fonte: autora (2024).

O teste de sorção foi realizado para cada tipo de revestimento de espuma em triplicata, em um sistema multicomponente composto por água salobra (água do mar) e petróleo leve, com o objetivo de determinar o melhor rendimento na recuperação de óleo. A espuma revestida, previamente umedecida em água do mar, foi fixada em uma agulha. Esta foi imersa até aproximadamente metade de sua estrutura e movimentada a partir da seringa até que a EPU estivesse saturada com petróleo. A bomba foi ativada, e o movimento repetido até alcançar o máximo de recuperação do óleo derramado.

Para a análise dos dados, foi utilizada uma abordagem comparativa. O óleo recuperado em cada teste de sorção pelas EPU's foi comparado com a quantidade de óleo gotejado em um béquero. Neste béquero foi montado um sistema multicomponente semelhante ao que foi submetido ao teste de sorção, e gotejado dez gotas de petróleo leve (Figura 04). Para cada gota as massas foram anotadas (Tabela 01). Ao perceber a quantidade de óleo presente no sistema a análise comparativa pode ser feita e assim, determinar a quantidade de óleo presente no sistema que esteve submetido ao teste de sorção.

Figura 04. Sistema multicomponente (água e óleo) para comparação com sistema submetido ao teste de sorção.



Fonte: autora (2024).

Tabela 01. Gotas de Petróleo e sua respectiva massa

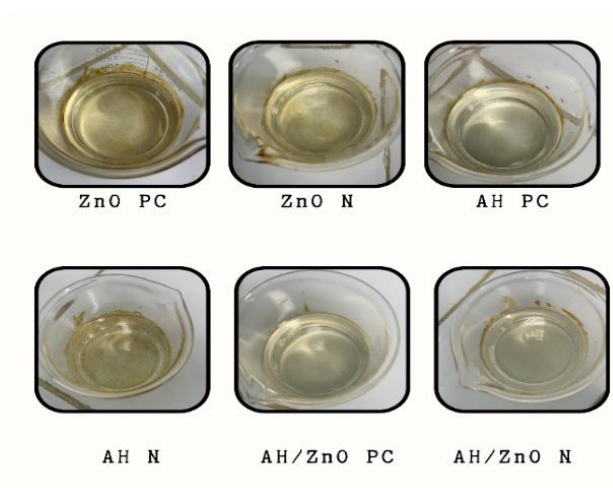
Gotas	Peso (g)
1	0,0219
2	0,0192
3	0,0199
4	0,0162
5	0,0208
6	0,0180
7	0,0308
8	0,0195
9	0,0212
10	0,0216
Média	0,0209

Fonte: autora (2024).

Resultados e Discussão

A partir dos dados obtidos o teste comparativo pôde ser feito com os sistemas pós sorção (Figura 03). Cada sistema apresentava 3mL de petróleo e 87 mL água do mar, uma proporção de 3,33% de óleo e 96,67% de água salobra. A princípio já foi observado que para as espumas que possuíam o revestimento com ácido hexadecanóico apresentavam uma sorção de deixar a água do mar aproximadamente limpa. Não descartando a competência da sorção das espumas enxertadas, que também removeram grande parte do óleo.

Figura 05. Sistema multicomponente pós sorção



Fonte: autora (2024).

Para cada sistema resultante foi determinada a quantidade aproximada de gotas que cada bequer pudesse estar apresentando. A partir dos valores dos pesos das gotas foi calculada sua média e usando a massa específica do petróleo (0,831 g/mL), possibilitou encontrar o volume de óleo presente

no sistema, sendo assim foi possível obter qual o rendimento de recuperação do óleo e quantificar o volume de água do mar que restou no sistema, (Tabela 2), obtendo:

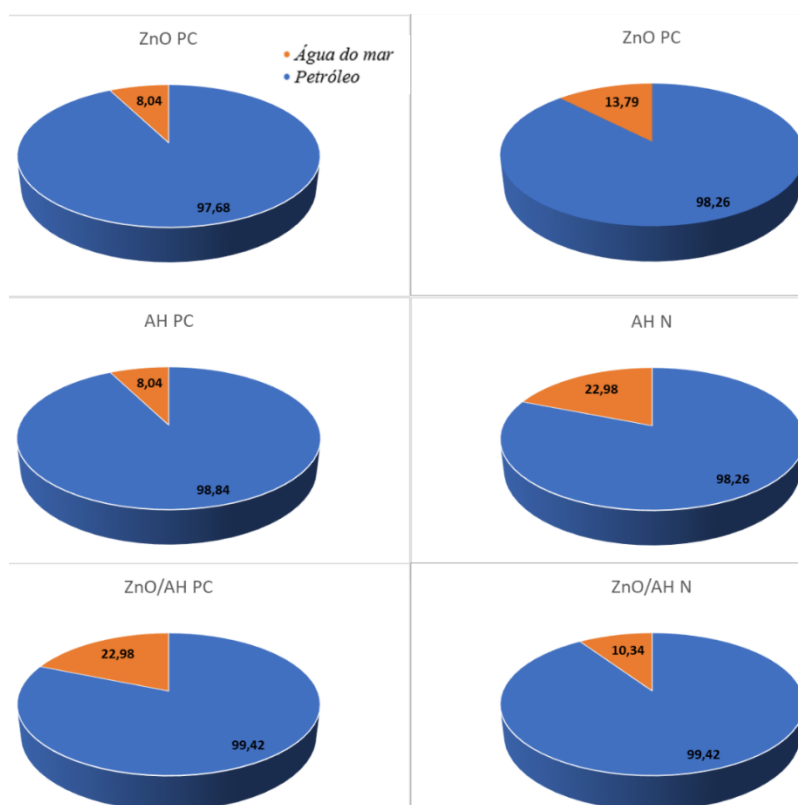
Tabela 02. Gotas de Petróleo e suas respectivas massas; volume (Vol); recuperado (rec) e rendimento (rend).

Revestim	gotas	média (g)	Vol (ml)	rec (ml)	rend (%)
ZnO PC	4	0,0836	0,0695	2,9305	97,68
ZnO N	3	0,0627	0,0521	2,9479	98,26
AH PC	2	0,0418	0,0348	2,9652	98,84
AH N	3	0,0627	0,0521	2,9479	98,26
ZnO/AH PC	1	0,0209	0,0174	2,9826	99,42
ZnO/AH N	1	0,0209	0,0174	2,9826	99,42

Fonte: autora (2024).

Para o cálculo de volume recuperado subtraiu-se o volume inicial de óleo usado (3 ml) do volume que restou no bequer (rec), pós teste de sorção. Já o rendimento foi calculado a partir da divisão do recuperado pelo volume total de óleo e multiplicado por cem, para que o resultado fosse obtido em porcentagem. Com análise do percentual de água que sobrou no bequer foi possível obter o valor de água que foi sorvido junto com óleo e então ter o percentual de líquido recuperado (Figura 04).

Figura 06. Volume em percentual de líquido recuperado no sistema multicomponente



Fonte: autora (2024).

Conclusões

As espumas modificadas apresentaram resultados satisfatórios na sorção do óleo derramado em água do mar, demonstrando altos valores de rendimento na recuperação. No entanto, a espuma enxertada com óxido de zinco apresentou um desempenho superior, devido à menor quantidade de água sorvida durante o processo de recobrimento de óleo.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro do Programa de Recursos Humanos da Agência nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis - PRH 44.1 ANP, que por meio deste possibilitou que todo desenvolvimento de pesquisa fosse feito. Aos Professores Doutores Humberto Maia e Osvaldo Chiavone Filho por todo apoio.

Referências Bibliográficas

FIGUEIREDO, Marcelo Gonçalves et al. O acidente da plataforma de petróleo Deepwater Horizon após 12 anos: análise com foco na dimensão coletiva do trabalho e nos fatores organizacionais. SciELO - Scientific Electronic Library Online, [s. l.], 2022.

LI, B.; LIU, X.; ZHANG, X.; ZOU, J.; CHAI, W.; LOU, Y. Rapid adsorption for oil using superhydrophobic and superoleophilic polyurethane sponge. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, v. 90, n. 11, p. 2106–2112, 2015.

ROCHA, K. R. DA; CHIAVONE-FILHO, O.; OLIVEIRA, H. N. M. DE. Post-Consumer Polyurethane Foams Hydrophobization Through Surface Modifications for Oil Spill Sorption. Materials Research, v. 26, n. suppl 1, 2023.

WU, Fan; PICKETT, Kylene; PANCHAL, Abhishek; LIU, Mingxian; LVOV, Yuri. Superhydrophobic Polyurethane Foam Coated with Polysiloxane-Modified Clay Nanotubes for Efficient and Recyclable Oil Absorption. ACS Applied Materials & Interfaces, vol. 11, no 28, p. 25445–25456, 17 jul. 2019. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b08023>