

**Copyright 2004, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP**

Este Trabalho Técnico Científico foi preparado para apresentação no 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, a ser realizado no período de 2 a 5 de outubro de 2005, em Salvador. Este Trabalho Técnico Científico foi selecionado e/ou revisado pela Comissão Científica, para apresentação no Evento. O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pelo IBP. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, Sócios e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho será publicado nos Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás

---

## **AValiação DA CAPACIDADE DE SORÇÃO E RETENÇÃO DE PETRÓLEO EM ESPUMAS FLEXÍVEIS DE POLIURETANO**

Pereira, M.F.R.<sup>1</sup>, Tanobe, V.O. A.<sup>2</sup>, Sydenstriker, T.H.D.<sup>1</sup>, Amico, S.C.<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> Universidade Federal do Paraná, Departamento de Engenharia Mecânica, PRH-24, Laboratório de Polímeros, Curitiba/PR, CEP 81531-990, fone (0xx41) 361-3430

<sup>2</sup> Universidade Federal do Paraná, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e Processos, PRH-24, Curitiba-PR

<sup>3</sup> Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Departamento de Engenharia de Materiais Laboratório de Polímeros, Porto Alegre-RS  
mfrpereiras@yahoo.com.br, valci@demec.ufpr, thais@demec.ufpr.br, amico@ufpr.br.

**Resumo** - Poliuretano (PU) é um polímero extremamente versátil, sendo aplicado em uma ampla gama de produtos industrializados (colchões, isolantes térmicos e acústicos, vestuários), podem ser encontradas sob a forma de elastômeros, fibras ou espumas, nos quais apresentam propriedades distintas. Espumas de PU são materiais tóxicos, uma vez que liberam cianetos e produtos aromáticos durante o processo de degradação. Dessa forma, esses materiais são normalmente dispostos em aterros especiais no final de seu ciclo de vida, acarretando em um alto custo ambiental. Uma proposta alternativa para utilização de espumas flexíveis de PU é o aproveitamento deste como material sorvente para petróleo proveniente de derramamentos durante a produção, refino, transporte ou utilização desses materiais. 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 PU apresenta várias dessas características sendo, portanto um sorvente interessante para o setor petrolífero. A distribuição média das áreas dos poros e o número de poros por cm<sup>2</sup> foram determinados por microscopia ótica (MO). A partir de espumas flexíveis de PU com diferentes densidades foi avaliada a capacidade de sorção e retenção de petróleo após duas horas de sorção, e com isso pode-se eleger as melhores espumas para essa aplicação.

Palavras-chaves: poliuretano, materiais sorventes, sorção de petróleo.

**Abstract:** Polyurthanes (PU) are versatile polymers that can be used as foams, thermal and acustic insulates, textile fiber, adhesives, paints and in numerous technical parts. It can be elastomeric, rigid, flexible on fibrous PU foams are toxic materials because they liberate toxic by-products during its degradation process. Hence, PU foams are generally buried in disposal landfills after its life cycle, generating an awful enviroment passive. An alternative proposal for the use of PU foams is as sorvent materials, for the oil sector. During recovery of crude oil or spilts that happens during oil exploration, refining, transportation or use, PU foams can be used for cleaning and mitigation of polluted sites. Sorvents materials showld present superficial area and prosity, oleophilic character, good oil retetion capacity and ease of use. In this work, the avarage pore distribution and number of pore per cm<sup>2</sup> were determination by optical microscopy. Different densities flexible PU foams were tested in sorption and retention tests.

Keywords: Polyurethane, sorvents materials, sorption, crude oil.

## 1. Introdução

Os poliuretanos (PU) são polímeros extremamente versáteis, os quais são aplicados numa ampla gama de materiais com propriedades diversas, sob a forma de elastômeros, fibras e espumas, podendo ainda apresentar biocompatibilidade (Coutinho e Delpech, 1999). As espumas de PU podem ser flexíveis ou rígidas, as flexíveis são amplamente usadas na fabricação de colchões, travesseiros, estofados, isolamentos acústicos, e as rígidas usadas em isolamento térmico. As diferenças dentre elas estão basicamente nos materiais de partida e na forma de fabricação.

Espumas de poliuretano são materiais tóxicos, uma vez que liberam cianetos e compostos aromáticos durante o processo de degradação. Dessa forma, esses materiais são normalmente dispostos em aterros apropriados após o final do seu ciclo de vida. As espumas de PU pós-consumidas podem ser reutilizadas como materiais sorventes de petróleo e derivados com grandes vantagens. Além do prolongamento da vida útil das espumas, seu bom desempenho e contribuição na redução do impacto ambiental, causados por derramamentos de petróleo e derivados, torna esses materiais de baixo custo duplamente interessantes (Nordvik et al., 1995; Srinivasa e Wilhelm, 1997).

No século XX, até início de 1997, houve 25 grandes derramamentos de óleo no meio ambiente, principalmente no mar. Estima-se que, no total esses grandes derramamentos tenham sido responsáveis por um volume em torno de 3,9 bilhões de litros de óleo perdidos (Ambiente Brasil, 2004).

Os derramamentos de óleo causam inúmeros danos ao ambiente e aos ecossistemas (Michel, 2000). Muitos estudos têm sido feitos para o entendimento e minimização destes danos. A maioria dos estudos é dedicada ao modelamento da dispersão do óleo na superfície de oceanos abertos (Cekirge et al., 1994; Sebastião e Guedes Soares, 1995; Goodman et al., 1996; Reed et al., 1999; Zhu e Strunin, 2001), ao entendimento do mecanismo físico-químico da dispersão (Fingas, 1995); ao desenvolvimento de novos materiais adsorvente para o petróleo (Teas et al., 2001; Toyoda e Inagaki, 2003; Rethmeier e Jonas, 2003) e à investigação de acidentes como o do Mar de Braer (Proctor et al., 1984) e do Amoco Cadiz. Esses trabalhos resultaram em enormes contribuições para estratégias de ação numa situação de risco (Turrel, 1994; Nordvik, 1995).

As estratégias para contenção em um derramamento são dispostas em três grandes categorias: recobrimentos mecânicos, agentes de tratamentos químicos e a queima in situ (Nordvik, 1995). O método mais comum de contenção é a utilização de barreiras com materiais sorventes poliméricos, com características de alta resistência mecânica e físico-química. Além disso, podem ser utilizadas coberturas (skimmers) ou remoção manual, e até mesmo agentes dispersantes (Wong et al., 2002). Entretanto estas categorias são limitadas às condições de operacionalidade, que resultam das condições ambientais globais do sistema em situação de derramamento (Nordvik, 1995).

Polímeros orgânicos porosos são largamente utilizados nas tecnologias de sorção modernas. Uma das vantagens das macromoléculas em relação aos sorventes minerais é a possibilidade de ajuste da estrutura geométrica e dos seus poros (Farin e Avnir, 1989). Entre os polímeros utilizados como materiais sorventes, o PU tem sido utilizado com sucesso desde os anos 70, quando Bowen, pela primeira, utilizou espumas deste material para extração de vários metais em meio aquoso e, também na separação de benzeno e fenol (Bowen, 1970). A partir do resultado obtido, Bowen deduziu que a extração não era um fenômeno de superfície, demonstrando que podia ocorrer à adsorção destes produtos no PU (Schumack e Chow, 1987) e desde então, muitos pesquisadores têm investigado a capacidade deste material em processos de separação (Afghan et al., 1984; Schumack e Chow, 1987; Chow et al., 1990; Rzeszutek e Chow, 1998; El-Shahawi e Nassif, 2003).

Gumtz e Meloy (1975) relatam sobre a utilização de PU 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. O trabalho de Gumtz e Meloy (1975) mostrou 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. O trabalho reportou ainda que, a maior área de contato é responsável pela maior sorção.

Wei et al. (2003) 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.

Pouco tem se estudado a respeito do desempenho de espumas de PU na utilização desse material para a sorção de petróleo, apesar de se ter conhecimento da ampla utilização de PU nas barreiras de contenção. Assim, é objetivo deste trabalho a seleção de espumas flexíveis de PU com melhores capacidades de sorção e retenção de óleo.

## 2. Materiais e Métodos

Todos os materiais utilizados (PU e Petróleo) no desenvolvimento deste trabalho foram utilizados como recebidos, e caracterizados segundo normas ASTM. As espumas de PU flexíveis são do tipo Poliéter, sendo fabricadas e cedidas pela Ronconi Ltda.

## 2.1. Caracterização do Óleo

Os dados referentes à caracterização do petróleo constam na Tabela 1, os quais foram fornecidos pela REPAR/Petrobrás, mesma empresa que forneceu o óleo.

Tabela 1. Caracterização do Petróleo REPAR/Petrobrás.

| Características                | Unidades                 |
|--------------------------------|--------------------------|
| Densidade Relativa (20/4 °C)   | 0,8890 g/cm <sup>3</sup> |
| Densidade (° API)              | 27,0                     |
| Índice de Acidez Total         | 0,27 mg KOH/g            |
| Teor de Sal                    | 58 mg NaCl/L             |
| Viscosidade Cinemática (20° C) | 36,2 cP                  |

## 2.2. Determinação da Densidade Aparente

As densidades aparentes das espumas flexíveis de PU foram determinadas segundo ASTM D 792 para material celular, dados estes que estão dispostos na Tabela 2.

## 2.3. Caracterização do PU

Para verificar a área média dos poros foi realizada microscopia ótica (MO) nas amostras de PU. Além disso, as amostras de espumas de PU foram embutidas em resinas de poliéster, para que fosse possível a contagem de poros por cm<sup>2</sup> de espuma através da mesma técnica, de tal forma que esse resultado auxiliasse na explicação dos resultados de sorção e retenção.

## 2.3. Sorção e Dessorção de Óleo

As espumas de PU foram previamente cortadas (4x4x1 cm), lavadas e secas em estufa (100°C). E em triplicata, foram mergulhadas completamente em um bquer contendo cerca de 125mL de óleo (espessura de 5 cm de óleo), sob temperatura ambiente em torno de 25°C. Após 2 horas de sorção a espuma envolta por um arame foi levada até a balança de precisão de 0,01 para ser determinada e anotada a massa neste tempo zero e em 5, 10, 20, 40, 60, 120, 240, 360, 600, 1200, 1800, 3600 segundos.

## 3. Resultados e Discussão

Para avaliar qual tipo de espuma apresenta melhor capacidade de sorção/retenção realizou-se ensaios com amostras de todos os tipos de espumas de PU (diferentes densidades). Foi verificado que as espumas de PU identificadas com o código D 13,3 e Verdes foram as que apresentaram melhores capacidades de sorção (Figura 1 e 2). Esse resultado mostra que espumas que possuem uma massa menor para um mesmo volume, têm mais espaços vazios e então o óleo encontra mais espaço para se difundir na espuma. No entanto, pode-se notar também que com maior tamanho de poros a espuma possui menor capacidade de retenção, ou seja, perde mais massa de óleo por tempo, enquanto que as espumas de menores densidades retêm com mais facilidade o óleo anteriormente sorvido.

Tabela 2: Densidade Aparente das espumas de PU.

| Espuma   | Densidade Aparente (g/cm <sup>3</sup> ) |
|----------|-----------------------------------------|
| D 13.3   | 0,0132                                  |
| Verde    | 0,0173                                  |
| D 21.8   | 0,0215                                  |
| Branco 2 | 0,0193                                  |
| D 27.0   | 0,0255                                  |
| Laranja  | 0,0259                                  |

Para verificar a estrutura das espumas e explicar melhor o comportamento observado nos ensaios de sorção/retenção, foram realizadas MO que estão representadas nas figuras 3 e 4. Através dessa MO, varrendo uma lamina de

PU foi possível determinar as áreas de 100 poros de cada espuma, e por consequência obteve-se um gráfico (Figura 5) representando a distribuição das áreas médias dos poros de cada espuma. Percebe-se pela Figura 5 que a espuma que obteve melhor desempenho (D13.3) tem uma distribuição de poros mais homogênea e quase não apresenta poros pequenos, ao contrário do que acontece com a espuma laranja.

Ainda pela MO (Figuras 3 e 4), percebe-se que existe um filme na espuma D 13.3, o que aumenta a área superficial do material, tornando-o melhor para a sorção. A espuma D 27,0 não possui estes filmes, diminuindo a área superficial, acarretando menor poder de sorção da espuma.

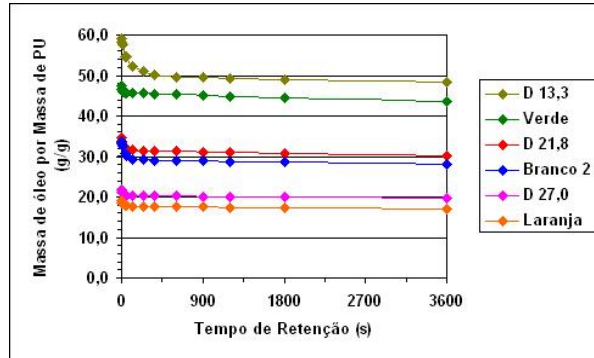


Figura 1. Capacidade de retenção de óleo das diferentes espumas de PU.

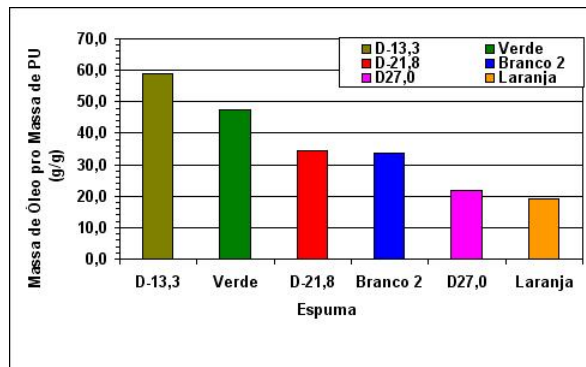


Figura 2. Capacidade de sorção das diferentes espumas de PU.

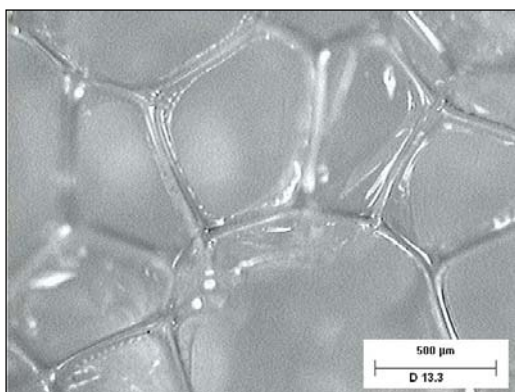


Figura 3. MO espuma PU D13,3.

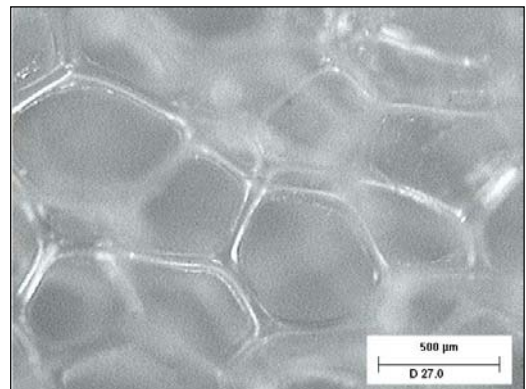


Figura 4. MO espuma PU D 27,0.

Foi determinada a quantidade de poros por  $\text{cm}^2$  de cada espuma (Figura 6), correlacionando área da média de poros com número de poros. Nota-se que a que teve maior sorção (D13.3) tem menor quantidade de poros, porém poros mais uniforme. A espuma verde tem menor área média de poros, e tem quantidade superior de poros, o que não faz com que sorva mais que a D13.3, que tem menor número de poros. Em relação às outras, estas têm menor quantidade de poros e menor área média de poros, fazendo com que sorvam menos e retenham mais. Isto está de acordo com Wei et al. (2003) que afirma que com maior porosidade o material em sorção possui menor capacidade de retenção.

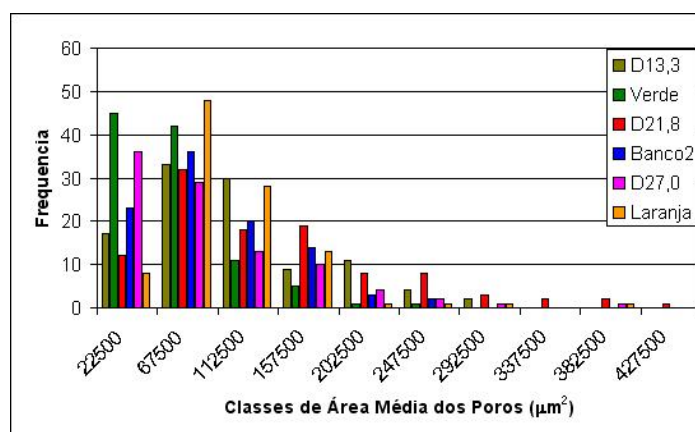


Figura 5. Histograma de Área Média dos Poros em Diferentes Espumas de PU.

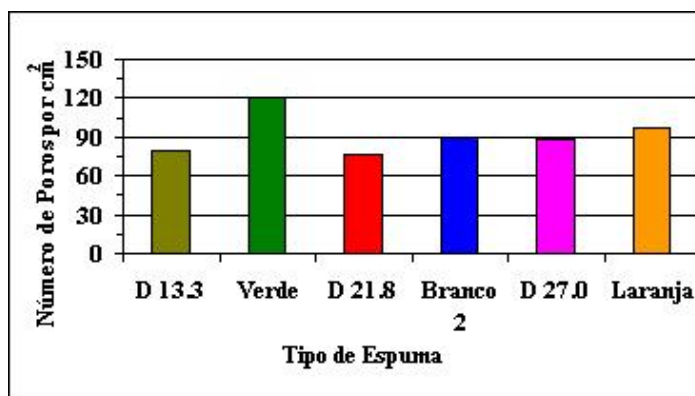


Figura 6. Número de Poros por cm².

#### 4. Conclusão

Depois de avaliados os resultados, pôde-se concluir que as espumas de menores densidades são as que apresentam maior capacidade de sorção estática, porque tem maiores espaços vazios e através destes o óleo pode-se difundir em maior quantidade. Porém as espumas com maior densidade conseguem reter mais, o que indica ter poros menores como verificado pela MO (Figura 5). O estudo possibilitou a escolha de duas espumas de PU de diferentes densidades (D13.3 e Verde) para o estudo de sorção dinâmica com óleo e água salgada de um próximo trabalho.

#### 5. Agradecimentos

Os autores agradecem à REPAR/Petrobrás pelo fornecimento do óleo cru; à Ronconi Ltda pelo fornecimento das espumas de PU.

#### 6. Referências

- AMBIENTE BRASIL. Principais Acidentes da Indústria Petrolífera no Mundo <<http://www.ambientebrasil.com.br/agenda>> Acesso em 7 julho, 2004.
- AFGHAN, B.K; WILKINSON, R. J; CHOW, A; FINDLEY, T.W. A comparative study of the concentration of polynuclear aromatic hydrocarbons of open cell polyurethane foams. *Water Research* v.18, n.1, p.9-16, 1984.
- BOWEN, H.J.M. *J. Chem. Soc A.*, p.1082, 1970.
- CEKIRGE, H.M; GIAMMONA, C.P; BERLING, J.; LONG, C; KOCH, M; JAMIL, R. Oil Spill Modeling Using Parallel Computations. *Spill Science & Technology Bulletin*, v.1,n.1, p.61-68, 1994.
- CHOW, A; BRANAGH, W.; CHANCE, J.. Sorption of Organic Dyes by Polyurethane Foam. *Talanta*, v.37 n.4, p. 407-412, 1990.
- COUTINHO, F.M.B, DELPECH, M.C. Poliuretanos como materiais de revestimento de superfície. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, Jan/Mar, 41-48, 1999.
- EL-SHAHAWI, M.S and NASSIF, H.A. Kinetics and retention characteristics of some nitrophenols onto polyurethane foams. *Analytica Chimica Acta*, v.487, p.249-259, 2003.

- FARIN, D. and AVNIR, D. The Effects of the Fractal Geometry of Surfaces on the Adsorption Conformation of Polymers at Monolayer Coverage. Part I. The Case of Polystyrene. *Colloid and Surfaces*, v.37, p.155-170, 1989.
- FINGAS, M. Water-in-Oil Formation: A Review of Physics and Mathematical Modeling. *Spill Science & Technology Bulletin*, v.2, n.1, p.55-59, 1995.
- GOODMAN, R.H; BROWN, H.M.; CHANG-FA, A; ROWE, R.D. Dynamic Modeling of Oil Boom Failure Using Computational Fluid Dynamics. *Spill Science & Technology Bulletin*, v.3, n.4, p.213-216, 1996.
- GUMTZ, G.D. and MELOY, T.P. Particulate Oil Spill Recovery.I. Oil sorption properties plastic foams. *Int. J. Miner. Process.*, v.2, p.151-161, 1975.
- MICHEL, J. Assessment and Recommendations for the Oil Spill Cleanup of Guanabara Bay, Brazil. *Spill Science & Technology Bulletin*, v.6, n.1, p.89-96, 2000.
- NORDVIK, A. B. The technology window-of-opportunity for marine oil spill response as related to oil weathering and operations. *Spill Science & Technology Bulletin*, v.2, n.1, p.17-46, 1995.
- PROCTOR, R.; ELLIOT, A.J.; FLATHER, R.A.. Forecast and hindcast simulations of the Braer Oil Spill. *Marine Pollut. Bull.*, v.28, p.219-229, 1984.
- REED, M; JOHANSEN, O; BRANDVIK P.J; DALING, ; LEWIS, A; FIOCCO, R; MACKAYS, D; PRENTKI, R. Oil Spill Modeling towards the Close of the 20th Century: Overview of the State of the Art. *Spill Science & Technology Bulletin*, v.5,n.1, p.3-16, 1999.
- RETHMEIER, J. and JONAS, A. Lignite Based Oil Binder Mats: A New Absorbent Strategy and Technology. *Spill Science & Technology Bulletin*. v.8, n.5-6, p.565-567, 2003.
- RZESZUTEK, K and CHOW, A. Extraction of phenols using polyurethane membrane. *Talanta*. v.46, p.507-519, 1998.
- SEBASTIÃO, P and GUEDES SOARES, C. Modeling the Fate of Oil Spills at Sea. *Spill Science & Technology Bulletin*, v.2,n.2/3, p.121-131, 1995.
- SCHUMACK, L and CHOW, A. Extraction of Aromatic Organic Compound by Polyurethane Foam. *Talanta*. v.34, n.11, p.957-962, 1987.
- SRINIVASA, A. V. and WILHELM, W. E. A procedure for optimizing tactical response in oil spill clean up operations. *European Journal of Operational Research*. v.102, p.554-574, 1997.
- TEAS, C.; KALLIGEROS, S.; ZANIKOS, F.; STOUMAS, S.; LOIS, E. ANASTOPOULOS, G. Investigation of the effectiveness of absorbent materials in oil spills clean up. *Desalination*, v.140, p.259-264, 2001.
- TOYODA, M. and INAGAKI, M. Sorption and Recovery of Heavy Oils by Using Exfoliated Graphite. *Spill Science & Technology Bulletin*, v.8, n.5-6, p.467-474, 2003.
- TURREL, W.R. Modelling the Braer Oil Spill – A Retrospective View. *Marine Pollution Bulletin*, v.28,n.4, p.211-218, 1994.
- WEI, Q.F; MATHER, R.R.; FOTHERRINGHAM, A.F; YANG, R.D. Evaluation of nonwoven polypropylene oil sorbents in marine oil-spill recovery. *Marine Pollution Bulletin*, v.46.p.870-783, 2003.
- WONG, K-F.V.; BARIN, E.; LANE, J. Field Experiments at the Ohmsett Facility for a Newly Designed Boom System. *Spill Science & Technology Bulletin*, v. 7,n.5-6, pp.223-238, 2002.
- ZHU, S-P.and STRUNIN, D. Modelling the confinement of spilled oil with floating booms. *Applied Mathematical Modelling*, v.24, p.713-729, 2001.