

**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 EM SISTEMA ESTÁTICO E DINÂMICO DE PETRÓLEO EM ESPUMAS FLEXÍVEIS DE POLIURETANO (PU)**

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

<sup>1</sup> Universidade Federal do Paraná, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais  
PIPE, PRH-24, Curitiba-PR

<sup>2</sup> Universidade Federal do Paraná, Departamento de Engenharia Mecânica, PRH-24, Laboratório de Polímeros,  
Curitiba/PR, CEP 81531-990, fone (0xx41) 361-3430

<sup>3</sup> Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Departamento de Engenharia de Materiais, Laboratório de Polímeros,  
Porto Alegre-RS

valci@demec.ufpr.br, mfrpereiras@yahoo.com.br, thais@demec.ufpr.br, amico@ufrgs.br,  
jvargas@demec.ufpr.br

**Resumo** — Os derramamentos de óleo causam danos à beleza dos locais afetados, incluindo o turismo, a vida marinha e o iatismo. Quando o óleo é derramado em um ambiente marinho, é sujeito a diversos processos incluindo, espalhamento, evaporação, dissolução, fotodegradação, biodegradação e formação de emulsões água-óleo. O objetivo principal deste trabalho é usar a espuma flexível de poliuretano reciclado como o material sorvente para o óleo cru e as suas derivações em sistemas secos e aquosos. Os testes de sorção foram conduzidos em meio marinho artificial com agitação a 25°C, e em sistema à seco, sem agitação, ambos em períodos de tempo diferentes. Os tamanhos dos poros e o número médio de poros das duas espumas testadas eram 105468 e 62996  $\mu\text{m}^2$  e 79 e 120 poros/ $\text{cm}^2$ , respectivamente. Com isso foi concluído que, em tempos curtos de sorção, a área do poro é o fator principal da sorção, enquanto que em tempos longos de sorção, o número dos pores do material do sorvente é o fator principal do mecanismo da sorção.

**Palavras-Chave:** derramamento, sorção, poliuretano, petróleo

**Abstract** — Oils spills damage the beauty of polluted sites, affect sea life tourism and yachting. When oil is spilled into a marine environment, it is subject to several processes including spreading, evaporation, dissolution, photolysis, biogradation and formation of water-oil emulsions. The main aim of this work is to use flexible discarded polyurethane foams as sorvent material for crude oil and its derivations in dry and aqueous systems. Sorption tests were conducted in artificial marine medium at 25°C with agitation, and no-aqueous medium and without agitation, both in different time periods. The average pore size and number of pores of the two foams tested were 105468 and 62996  $\mu\text{m}^2$  and 79 e 120 pores/ $\text{cm}^2$ , respectively. It was conducted that in short sorption times, the pore area is the main sorption factor while in long sorption times, the number of pores of the sorbent material is the leading factor of the sorption mechanism.

**Keywords:** spillage, sorption, polyurethane, crude oil

## 1. Introdução

Nas últimas décadas tem havido um aumento da conscientização no que se refere aos riscos ambientais que envolvem as atividades industriais associadas à cadeia de produção do petróleo, particularmente no que se refere ao ambiente marinho e a exposição aos riscos de acidentes com derramamento de óleo que ocorrem durante a extração em plataformas no mar (off-shore) ou durante o transporte no oceano (Setti et al., 1999). 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, bem como o desenvolvimento de vários materiais sorventes (Teas, et al., 2001; Toyoda e Inagaki, 2003).

Os processos de dispersão, evaporação e emulsificação são dominantes num derramamento e causam variações nas características do óleo derramado em ambiente marinho. A dispersão reduz a espessura do óleo, e a evaporação aumenta a densidade e a viscosidade do óleo derramado. O processo de emulsificação aumenta significativamente a viscosidade do óleo derramado. Todos estes processos, por sua vez, influenciam na escolha dos métodos de contenção de um derramamento (Sebastião e Guedes Soares, 1995; Wei et al., 2003).

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). Um outro fator importante para utilização de polímeros porosos é a vantagem da possibilidade da modificação química de sua superfície. A utilização de cromômeros com grupos funcionais específicos na copolimerização pode resultar e um sorvente eficiente. As modificações de polímeros através da introdução de diferentes grupos funcionais ativos podem resultar em grande seletividade para certas classes de substâncias. Polímeros porosos têm uma grande permeabilidade. Eles adsorvem rapidamente substâncias tanto em meios secos quanto úmidos. Além disso, eles são facilmente regenerados por extração ou lavagem com solventes (Belyakova e Schevchenko, 1986).

Entre os polímeros utilizados como materiais sorventes, os PU têm sido utilizados 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).

Espumas de PU são sorventes porosos com matriz polimérica hidrofóbica, que possui vários grupos funcionais polares (uretano, amida, éster, éter, grupos uréia, entre outros). Devido a essa combinação de propriedades, estes materiais são utilizados com sucesso na sorção efetiva de moléculas polares e não-polares (Braun et al., 1985 e Braun, 1989).

As espumas de PU de células abertas têm sido empregadas na pré-concentração, separação e determinação de fenóis e de hidrocarbonetos aromáticos polinucleares (PAH). O uso de poliuretanos flexíveis (PUF) apresentam vantagens sobre outros sólidos adsorventes, pois oferecem maiores taxas de sorção (Afghan et al., 1984).

Walczyk et al. (1994) descrevem um método de remoção de óleo Diesel e misturas com frações pesadas de gasolina da água através de espumas de poli (uretano-uréia-biureto) ou fibras vegetais. O mesmo tema é abordado por Hesch (1988) e De Ruiter et al., (1995), com o uso de espumas rígidas de poliuretano como sorvente, onde descrevem a utilização como suporte para filtros de adsorção com alta permeabilidade ao ar para piche e resíduos de petróleo. Essas espumas são citadas também como meio de suporte durante a biodegradação do petróleo e de hidrocarbonetos aromáticos. Espumas de poliuretano são indicadas na literatura para a remoção de resíduos como derramamentos de óleos, detergentes, gorduras, entre outros, citando como exemplo água da lavagem de carros (Saleur, 1986).

A aplicação da teoria da difusão em meios heterogêneos para polímeros porosos apresentado por Barrer (1968) é um marco nesta área, embasando trabalhos como o de Gunn et al., (1974), que estudaram a cinética da sorção de vapores de água em espumas de PU de diferentes densidades.

Gumtz e Meloy (1975) relatam 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, com viscosidade, seleção de diferentes espumas e diferentes geometrias.

A espumas de PU pós-consumidas podem então ser reutilizados com materiais sorventes de petróleo e derivados com grandes vantagens. Além do prolongamento da vida útil das espumas, seu desempenho e contribuição na redução do impacto ambiental, causados por derramamentos de petróleo e derivados, torna esses materiais de baixo custo duplamente interessantes.

O objetivo principal deste trabalho é a avaliação da capacidade de sorção e retenção de petróleo em espumas flexíveis de PU para o desenvolvimento de materiais sorventes no setor de petróleo.

## 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 pós-consumidas (Ronconi Ltda.) são do tipo Poliéter e o óleo-cru da REPAR/PETROBRAS é um “blend” com as características constantes da Tabela 1.

### 2.1. Caracterização das Espumas Flexíveis de Poliuretano (PU)

As espumas flexíveis de PU foram caracterizadas quanto à morfologia, para determinar o tamanho médio dos poros e o número de poros por cm., através da microscopia ótica (MO). Para determinar a quantidade de poros por cm<sup>2</sup>, as amostras foram embutidas em resina de poliéster e polidas até planaridade.

As densidades aparentes das espumas flexíveis de PU foram determinadas segundo ASTM D 792, onde amostras de dimensões 100x120x50 mm foram medidas com paquímetro e determinada a massa, sendo a densidade aparente determinada a partir da relação massa/volume do material.

### 2.2 Caracterização do Petróleo

Tabela 1. Caracterização do Petróleo REPAR/PETROBRÁS

| Características                | Unidades                 | Tipos de hidrocarbonetos |
|--------------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Densidade Relativa (20/4 °C)   | 0,8890 g/cm <sup>3</sup> | Saturados (55,4%)        |
| Densidade (° API)              | 27,0                     | Aromáticos (27,0%)       |
| Índice de Acidez Total         | 0,27 mg KOH/g            | Resinas (16,0%)          |
| Teor de Sal                    | 58 mg NaCl/L             | Asfaltenos (1,6%)        |
| Viscosidade Cinemática (20° C) | 36,2 cP                  |                          |

### 2.3 Ensaios de Sorção

As espumas de PU foram previamente cortadas (4x4x1cm), lavadas com água destilada, secas em estufa (100°C). Em triplicata, foram mergulhadas completamente em um béquer contendo cerca de 75mL de óleo (espessura de 2.5 cm de óleo), sob temperatura ambiente 25°C (±4°C). Após os tempos pré-determinados de sorção de 1, 3, 10, 20, 40, 1440 e 2880 minutos as amostras eram retiradas e imediatamente medida a massa de óleo sorvida. Isso realizado para a sorção estática e o para a sorção dinâmica as amostras de mesma dimensões foram colocadas em um béquer contendo 200mL de água do mar artificial, segundo a norma ASTM D 1141 (densidade 1.02 g/cm<sup>3</sup> e pH 8.2) e 20 mL de óleo formando um filme de 0,8 cm e sob agitação magnética (500 rpm). Depois de decorrido os mesmos tempos de contato determinavam-se as massas das amostras sorvidas e determinava-se o conteúdo de água das amostras por destilação segundo a norma ASTM D 95 (mistura de xileno/tolueno na proporção 80/20 v/v), sendo a massa de água subtraída da massa total sorvida, segundo normas ASTM F 716-82 e F 726-99.

## 3. Resultados e Discussões

As densidades aparentes das espumas flexíveis de PU foram determinadas segundo ASTM D 792 para material celular, as amostras PUA e PUB apresentaram densidades aparentes de 13,2 e 17,3 kg/m<sup>3</sup>, respectivamente.

Através da MO determinou-se o tamanho médio dos poros para as duas espumas ao quais são 105468 e 62996 µm<sup>2</sup>, e o número de poros são de 79 e 120 poros por cm<sup>2</sup>, para espuma PUA e PUB, respectivamente. Estes parâmetros podem influenciar na capacidade de sorção desse material, como se nota nos resultados de sorção. As fotomicrografias mostram essas diferenças entre as duas espumas, conforme Figura 1 e2.

Os resultados dos ensaios de sorção em sistema estático a seco em tempos curtos (1 a 40 min) mostram que a espuma PUA sorveu maior quantidade de óleo emulsificado em relação à espuma PUB. Entretanto para os tempos de contato mais longos (1440 e 2880min) a amostra de PUB apresentou maior capacidade de sorção (Figura 3 e5). Esses resultados foram semelhantes para os dois sistemas (estático e dinâmico), que podem indicar que a taxa de sorção é maior quanto maior a área de poros, pois a espuma PUA apresentou maior área e menor número de poros por cm<sup>2</sup>. Os resultados da massa de água sorvida, tanto para espuma PU A como para PU B foram similares, sendo a massa de água sorvida para tempos curtos em torno de 6%, em massa; e para tempos mais longos resultou em absorção média a 25% em massa. Estes valores foram subtraídos da massa total sorvida.

A amostra de PUB apresentou maior número de poros por cm<sup>2</sup> e menor área média de poros e menor taxa de sorção nos tempos curtos. Isso se inverteu nos tempos mais longos, indicando que nesse estágio predomina a espuma que tiver maior quantidade de poros (Figura 4 e 6).

Além disso, pode-se verificar que a espuma PUA alcançou a saturação no tempo de 1440 minutos, enquanto que a PUB ainda em 2880 minutos não atingiu sua capacidade de saturação.

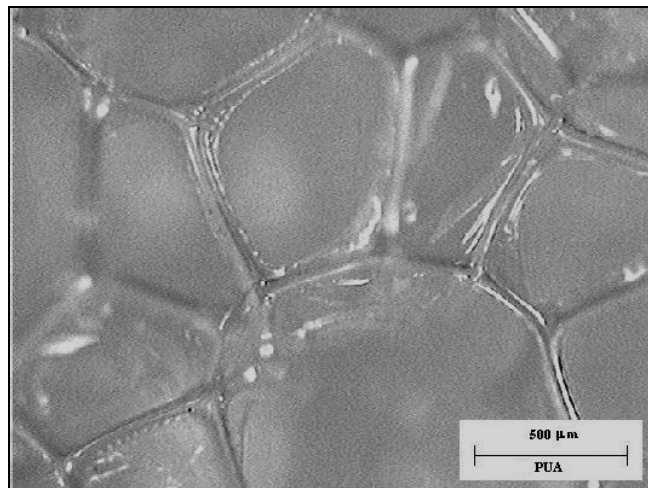


Figura 1. Fotomicrografia por MO de PUA

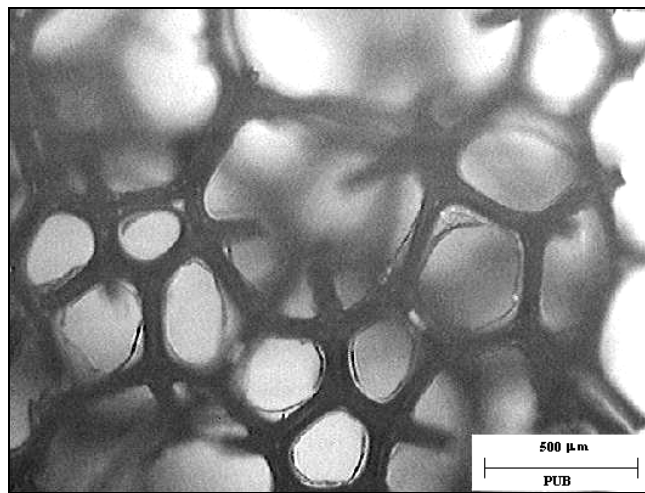


Figura 2. Fotomicrografia por MO de PUB.

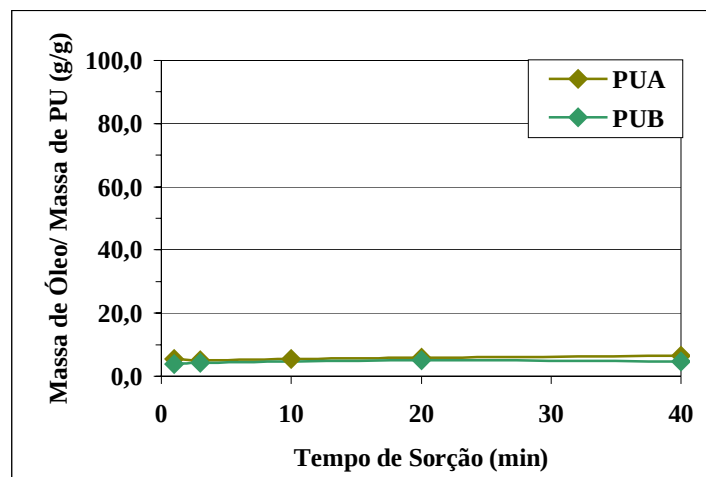


Figura 3. Curva de Sorção Estática do PU em Óleo em Tempo Curto.

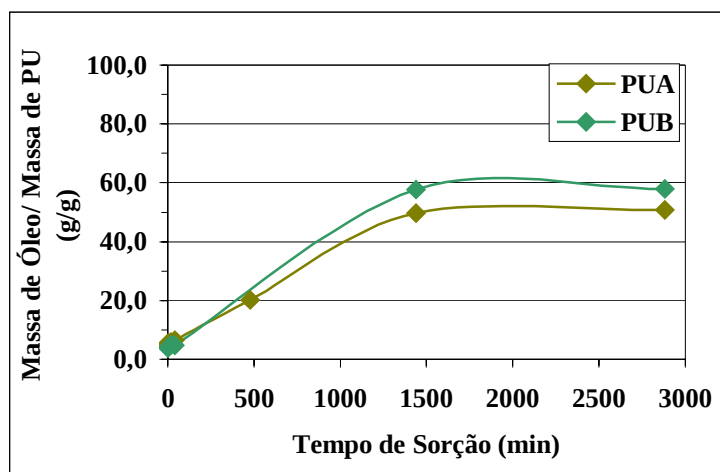


Figura 4. Curva de Sorção Estática do PU em Óleo em Tempo longo.

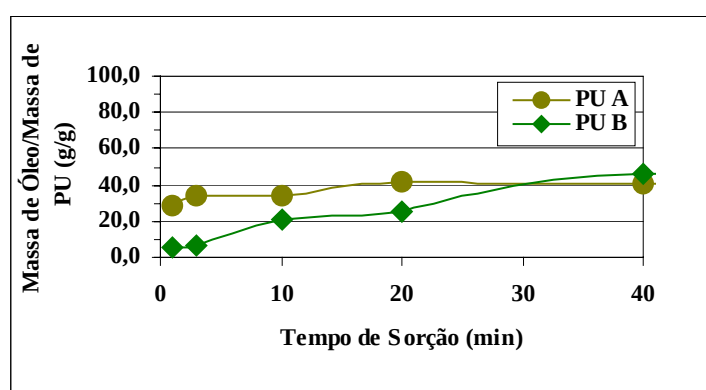


Figura 5. Curva de Sorção Dinâmica do PU em Óleo em Tempo Curto.

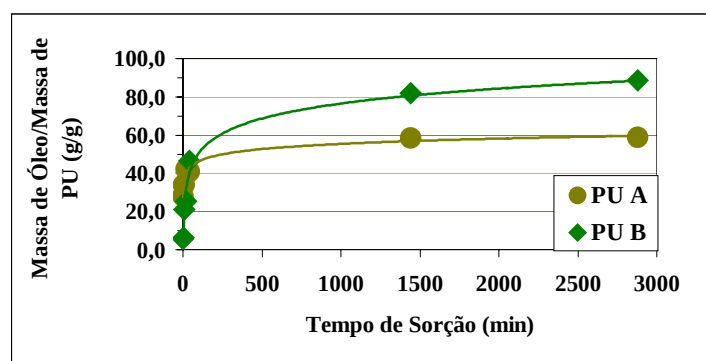


Figura 6. Curva de Sorção Dinâmica do PU em Óleo em Tempo Longo

#### 4. Conclusão

Conclui-se que os parâmetros estruturais da espuma são fatores importantes nas taxas de sorção desse material celular. As espumas estudadas apresentaram comportamentos similares nos dois sistemas de sorção, indicando que em tempos curtos o que predomina na taxa de sorção é a área de poros, enquanto que em tempos mais longos é a quantidade de poros presentes no material sorvente. Apesar da morfologia das espumas ser um fator crítico na sorção de óleo, espumas recicladas são usadas como recebidas. Assim, será realizada a modificação química destas espumas através da graftização com poliestireno para aumento do caráter oleofílico e sorção de óleo.

## 5. Agradecimentos

Os autores agradecem a REPAR/PETROBRÁS, especialmente ao Srs. Júlio César de Souza e Juarez Paulin (Gerência de Qualidade e Otimização) por ceder as amostras de petróleo, a RONCONI Ltda. , por ceder as espumas de PU, ao Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná pelas análises de MEV.

## 6. Referências

- 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.
- ASTM F 716 Standard test methods for sorbent performance os absorbents , 2002.
- ASTM F 726 Standard test methods for sorbent performance os absorbents , 2002
- ASTM D 1141 Standard specification for substitute ocean water, 1992
- ASTM D-95 Standard test method for water in petroleum products and bituminous materials by destilation, 1990.
- ASTM D 1622. Standard test method for apparent density of rigid cellular plastics, 1993
- BARRER, R.M. Diffusion in Polymers (Eds. Crank, J and Park, G.S). Academic Press, New York, 1968.
- BELYAKOVA , L.D. and SCHEVCHENKO, T.I. Sorption of vapors of varios substances by hypercrosslinked “Styrosorb” Polystyrenes. *Advance in Colloid and Interfaces Science*, v.25, p.249-266, 1986
- BOWEN, H.J.M. *J. Chem. Soc A.*, p.1082, 1970
- BRAUN, T.; NAVRATIL, J.D. ; FARAG, A.B. Polyurethane foam sorbents in separation science, CRS Press, Boca Raton, Flórida, 1985.
- BRAUN, T. D. *Fr. Z. Anal. Chem.*,v.333, p.785, 1989.
- CHOW, A; BRANAGH, W.; CHANCE, J.. Sorption of organic dyes by polyuretane foam. *Talanta*, v.37 n.4,p. 407-412, 1990.
- DE RUITER, E.; VON BLUECHER, H. Adsorption filter with high air permeability. *Int. ICM: B01J020-28. ICS: B01D053-04; B01D039-14*, Ger, 95-19521680. 14 June 1995.
- EL-SHAHAWI, M.S and NASSIF, H.A. Kinectics 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 os Polystyrene. *Colloid ans Surfaces*, v.37, p.155-170, 1989.
- 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.
- GUNN, D.J.; MOORES, D.R.; THOMAS, W.J.; WARDLE, A.P. Sorption of water vapour into polyurethane foams. *Chemical Engineering Science*, v.29, p.549-559, 1974
- HESCH, R., *Fed. Rep. Ger.* HESCH, R. Rigid polyurethane foam moldings as absorbents for oil. *Int. ICM: B29B011-00. ICS: B29B011-00; B29B011-16; B29B011-20; E02B015-04; B63B035-32; C09K003-32 ICI: B29K075-00*, Ger, 88-3840670. 02 December 1988.
- 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
- RZESZUTEK, K and CHOW, A. Extraction of phenols using polyurethane membrane. *Talanta*. v.46 , p.507-519, 1998.
- SALEUR, M., *Inpal Expantion S. A., Fr, Demande.* Adsorbent powder and its use in pollution control, for example oil removal from water surfaces. *Int. ICM: C09K003-32, FR, 86-14341*. 9 October 1986.
- SCHUMACK, L and CHOW, A . Extraction of aromatic organic compound by polyurethane foam. *Talanta*. v.34, n.11, p.957-962, 1987.
- 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.
- SETTI, L.; MAZZIERI, S.; PIFFERI, P.G. Enhanced degradation oh heavy oil in an aqueous system by a *Pseudomonas* sp. in the presence of natural and synthetic sorbents. *Bioresource Technology*, v.67, p.191-199, 1999
- 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. Sortption and recovery of heavy oils by using exfoliated graphite. *Spill Science & Technology Bulletin*, v.8, n.5-6, p.467-474, 2003.
- WALCZYK, W. Studies of effectiveness of adsorption of petroleum derivatives by synthetic and natural sorbents. *Res. Exp. Dep Municipal Economy, Katowice, Polish, Waters*. 61, Ed. 68, n.11, p.310-313,1994.
- WEI, Q.F; MATHER, R.R.; FOTHERINGHAM, 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.