



ESPUMAS E COMPÓSITOS DE POLIURETANO PARA ADSORÇÃO DE ÓLEOS DIVERSOS

V. de Macedo¹; A. R. Barros¹; L. C. Scienza¹; A. J. Zattera¹

1-Centro de Ciências Exatas e Tecnologia – Universidade de Caxias do Sul
Rua Francisco Getúlio Vargas, 1130 – CEP: 95070-560 – Caxias do Sul- RS – Brasil.
Telefone: (54) 3218-2100 – Fax: (54) 3218-2100 – Email: vmacedo@ucs.br

RESUMO: A produção de petróleo pode envolver situações de derramamento, com consequências desastrosas ao meio ambiente. Dentre os materiais sorventes existem os que são produzidos a partir de materiais poliméricos. A incorporação de cargas e reforços em polímeros para obtenção de compósitos vem sendo amplamente estudada para verificar alterações em propriedades diversas em relação ao polímero puro. Devido à grande geração de resíduos de madeira produzidos pelas indústrias moveleiras locais e com o intuito de dar um destino mais nobre aos mesmos, este estudo considerou a incorporação de pó de madeira em uma matriz poliuretânica (espuma) para verificar suas características adsorptivas. Para tanto, variou-se a quantidade de cloreto de metileno (0; 4,2 e 12 %) e de pó de madeira (0, 5 e 10 %) em sua formulação. Foram realizados ensaios de adsorção conforme Norma ASTM F726-12, verificando-se que a capacidade de adsorção está intimamente ligada às características expansivas da espuma.

PALAVRAS-CHAVE: poliuretano; compósitos; *Pinus elliotti*.

ABSTRACT: Oil production may involve situations of shedding with several consequences to the environment. Among the sorvent material there are some produced from polymeric materials. The incorporation of fillers on polymers has been largely studied to verify changes on different properties in relation to the neat polymer. Due to the big generation of wood waste produced by the local furniture industries and with the intention to give a noble destination to it, this study has considered the addition of sawdust into a polymeric matrix (foam) to verify its adsorptive properties. For that, it was varied the quantities of methylene chloride (0, 4,2 and 12 %) and sawdust (0, 5 and 10%) on its formulation. Adsorption tests were performed following the ASTM F726-12 standard, and it was verified that the adsorption capacity is deeply associated to the expansive characteristics of the foam.

KEYWORDS: polyurethane; composites; *Pinus elliotti*.

1. INTRODUÇÃO.

O petróleo entra em contato com águas por ação humana, pelo descuido durante a exploração, limpeza de tanques, resíduos urbanos, ou por forças adversas da natureza, tais como terremotos e ciclones (Lim e Huang, 2007). Sua produção origina situações envolvendo o seu derramamento, com consequências desastrosas ao meio ambiente, acarretando problemas de contaminação de

recursos hídricos e oceanos, ocasionando não somente perda de material, mas também impactos negativos na fauna e na flora (Ribeiro *et al.*, 2000).

Dentre os processos de remoção de petróleo dos corpos hídricos podemos citar a remoção química, física e biológica. Segundo Lim e Huang (2007), no processo físico, a utilização de materiais sorventes ganha destaque por se tratar de um processo econômico e eficiente. Dentre os materiais



sorventes, existem os produzidos a partir de materiais poliméricos sintéticos, poliméricos naturais, materiais cerâmicos, entre outros. Comercialmente, utiliza-se poliuretano e polipropileno como matéria-prima principal para produção de materiais sorventes, pois apresentam características favoráveis, segundo Annunziato *et al.* (2005), estes materiais são ideais por apresentarem baixa densidade, baixa adsorção de água, boa resistência física e química e boa sorção de óleo.

Os materiais celulósicos, utilizados como sorventes, por serem oriundos de fontes renováveis, geram menor impacto ambiental, possuem densidades semelhantes aos materiais sintéticos, boa capacidade de adsorção e seus resíduos tornam-se atrativos para utilização em compósitos poliméricos. As fibras naturais possuem hidroxilas, podendo formar ligações com os grupos diisocianatos do poliuretano $N=C=O$ (Çelebi e Küçük, 2012; Floros *et al.*, 2012; Fornasieri *et al.*, 2011; Gu *et al.*, 2013).

Com o objetivo de unir as características de materiais poliméricos e dos materiais celulósicos, recorre-se aos materiais compósitos. Sendo assim, o objeto de estudo deste trabalho consiste em desenvolver um material compósito expandido, com propriedades de adsorção, utilizando o poliuretano (PU) como matriz polimérica, pó de madeira de *Pinus* oriundo da indústria moveleira e cloreto de metileno como agente de expansão auxiliar.

A grande vantagem do compósito apresentado por este trabalho consiste no fato de que o óleo adsorvido por este material poderá ser novamente reaproveitado e o compósito expandido contaminado (após a prensagem e retirada de óleo) poderá ser reutilizado para novas adsorções.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

Os materiais utilizados para obtenção das espumas e compósitos expandidos poliuretânicos foram Voranol WL 4010 Poliol, diisocianato de tolueno (TDI) Voranate T-80 e

cloreto de metileno, fornecidos pela Dow Brasil Sudeste Industrial Ltda.; Niaux silicone L-595, fornecido pela Momentive Performance Materials Inc.; amina terciária Dabco 2033 Catalyst, fornecida pela Air Products Brasil Ltda. e estanoato de estanho Kosmos 29, fornecido pela Evonik.

O pó de madeira de *Pinus elliotti* utilizado foi oriundo da empresa de móveis Madarco S/A Ind. e Com. de Caxias do Sul RS, e composição química de $61.2 \pm 0.2\%$ de holocelulose (celulose e hemicelulose); $25.6 \pm 0.1\%$ de lignina; $9.3 \pm 0.7\%$ de extrativos e $3.9 \pm 0.3\%$ de cinzas (Poletto *et al.*, 2011). Utilizou-se água destilada em todos os compósitos como agente de expansão. O óleo utilizado para os ensaios de adsorção foi o F1 Master Protection SL SAE 20W50 da Ipiranga.

2.2. Obtenção dos materiais

A preparação e a formulação das espumas e dos compósitos expandidos seguiu a metodologia adotada por Macedo *et al.* (2013) e Oertel (1994) e encontra-se discriminado na Tabela 1, sendo considerado como formulação padrão para todas as espumas.

Tabela 1. Formulação padrão utilizada.

Reagente	Quantidade (g)
Poliol	100
TDI	51,5
Água	4,2
Amina	0,12
Silicone	0,8
Estanoato de estanho	0,18

Na Tabela 2 é apresentada a formulação das espumas e dos compósitos utilizados quanto à quantidade de cloreto de metileno e pó de madeira.



Tabela 2. Quantidade de cloreto de metileno e pó de madeira.

Material	Cloreto (g)	Pó de madeira (g)
EC0P0	-	-
EC4P0	4,2	-
EC12P0	12	-
EC0P5	-	7,8
EC4P5	4,2	8
EC12P5	12	8,4
EC0P10	-	15,7
EC4P10	4,2	16,1
EC12P10	12	16,8

As espumas e os compósitos foram nomeados conforme sua concentração de cloreto de metileno e pó de madeira (Ex: EC0P10 = Espuma com 0 % de cloreto e 10 % de pó de madeira).

2.3. Análise Granulométrica

O tamanho médio e distribuição granulométrica das partículas de pó de madeira foi analisado pelo medidor de partícula da marca Horiba, modelo LA-950 *laser scattering particle size distribution analyzer* que se baseia na teoria de espalhamento de Mie, utilizando um laser tipo diodo com comprimento de onda do feixe em 650 nm e um LED em 405 nm com faixa de medição de 0,01 a 3000 μm .

2.4. Ensaio de Adsorção

O ensaio de adsorção seguiu conforme norma ASTM F726-12, sendo todas as amostras submetidas ao teste rápido, ficando apenas 15 min em contato direto com o óleo sem presença de água. Cada um dos ensaios foi realizado em triplicata.

As amostras foram preparadas segundo Tanobe (2007), sendo obtidos corpos de prova com dimensões de 4x4x1 cm (Figura 1) para realização dos experimentos de adsorção.

Para o cálculo da quantidade adsorvida, foi utilizada a Equação 1.

$$\text{Sorção de óleo} = \frac{m_f - m_i}{m_i} \quad (01)$$

Em que:

- m_f = massa final óleo e material adsorvente
- m_i = massa inicial do material adsorvente



Figura 1. Corpo de prova para ensaio no teste de adsorção conforme norma ASTM F726-12.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A distribuição granulométrica do pó de madeira de *Pinus* pode ser visualizada na Figura 2, tendo a maior parte das partículas distribuídas na faixa entre 10 a 250 μm e com um valor médio de partícula de 46,6 μm .

Conforme resultados obtidos por Fornasieri *et al.* (2011), Gu *et al.* (2013) e Macedo *et al.* (2013), o pó de madeira obteve boa compatibilidade com o PU, estando impregnado na matriz poliuretânica. Os resultados obtidos no ensaio de adsorção segundo a norma ASTM F726-12 estão na Tabela 3.

Pela Figura 3 é possível observar que o melhor material adsorvente foi o EC12P0, pois a adição de cloreto promoveu uma maior expansão nas espumas de PU além de torná-las



mais eficientes na remoção de óleo. O resultado de menor eficiência adsorptiva foi o ECOP10, sendo que foi o material que menos expandiu, pois não foi utilizado nenhum tipo de agente de expansão auxiliar. Na Figura 4, fica claro que a adição do pó de madeira ocasiona uma menor expansão durante o processamento e valores de sorção inferiores nos compósitos de PU. Na Figura 5, em todos os casos, a adição de cloreto promoveu uma maior eficiência de sorção para os materiais.

espuma e a quantidade de vazios em seu interior, responsável por uma maior retenção de óleo. A relação de quantidade de vazios com a capacidade de adsorção foi observada por Tanobe (2007), que verificou que espumas mais leve possuam maior capacidade de adsorção, pois apresentavam uma maior quantidade de vazios.

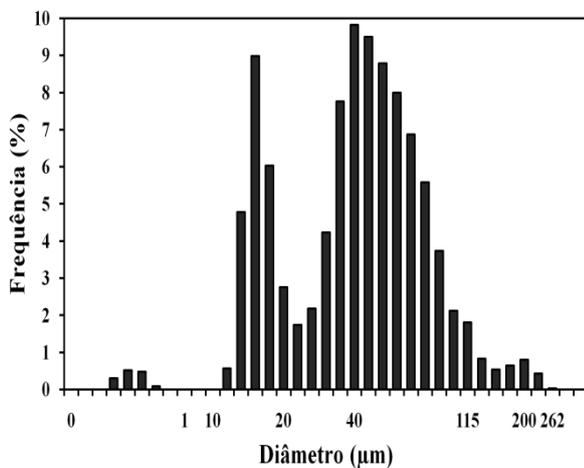


Figura 2 - Distribuição granulométrica das amostras de pó de madeira de *Pinus*.

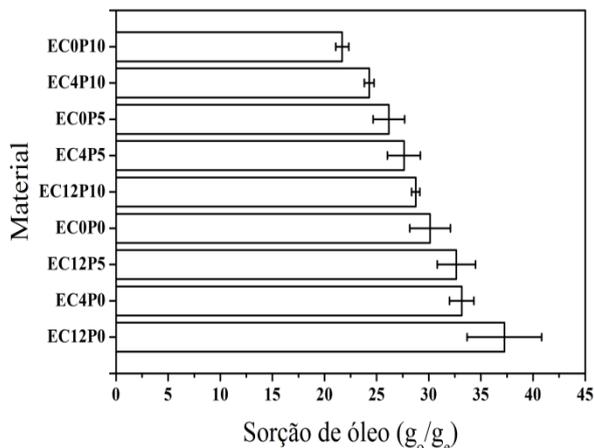


Figura 3. Sorção de óleo pelas espumas e compósitos expandidos.

Verificou-se que as espumas com maior expansão foram as que obtiveram melhores resultados quanto à adsorção, no entanto, a adição de pó de madeira diminuiu a eficiência de adsorção, diminuindo a expansão da

Tabela 3. Resultados obtidos no ensaio de adsorção para os diferentes materiais ensaiados.

Material	Sorção de óleo ($\text{g}_{\text{óleo}}/\text{g}_{\text{material}}$)
EC12P0	37,25
EC4P0	33,16
EC12P5	32,64
EC0P0	30,12
EC12P10	28,75
EC4P5	27,62
EC0P5	26,17
EC4P10	24,29
EC0P10	21,69

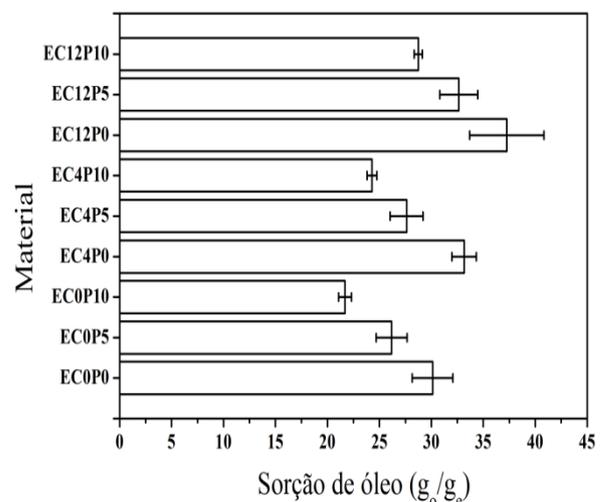


Figura 4. Influência da adição de diferentes quantidades de cloreto na capacidade de sorção de óleo dos compósitos expandidos.

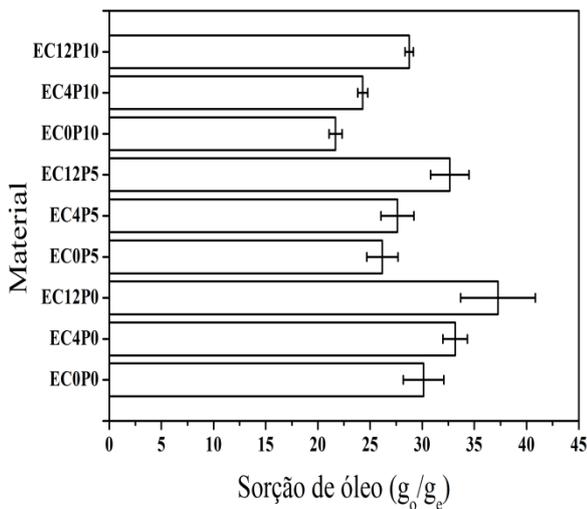


Figura 5. Influência da adição de diferentes quantidades de madeira na capacidade de sorção de óleo dos compósitos expandidos.

4. CONCLUSÃO

A adição de agentes de expansão auxiliares contribuem para um aumento nas características adsorptivas da espuma de poliuretano, enquanto que a adição de madeira contribui negativamente nesta característica, uma vez que diminui a quantidade de vazios da espuma.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANNUNCIADO, T. R.; SYDENSTRICKER, T. H. D.; AMICO, S. C. Experimental investigation of various vegetable fibers as sorbent materials for oil spills. **Mar Pollut Bull**, v. 50, n. 11, p. 1340-1346, 2005.

ÇELEBI, S.; KÜÇÜK, H. Acoustic Properties of Tea-Leaf Fiber Mixed Polyurethane Composites. **Cell Polym**, v. 31, n. 5, p. 241-255, 2012.

FLOROS, M.; HOJABRI, L.; ABRAHAM, E.; JOSE, J; THOMAS, S.; POTHAN, L.; LEO, A.L.; NARINE, S. Enhancement of thermal stability, strength and extensibility of lipid-based polyurethanes with cellulose-based

nanofibers. **Polym Degrad Stabil**, v. 97, n. 10, p. 1970-1978, 2012.

FORNASIERI, M.; ALVES, J. W.; MUNIZ, E. C.; RUVOLLO-FILHO, A.; OTAGURO, H.; RUBIRA, A. F.; CARVALHO, G. M. Synthesis and characterization of polyurethane composites of wood waste and polyols from chemically recycled pet. **Compos: Part A**, v. 42, n. 2, p. 189-195, 2011.

GU, R.; SAIN, M. M.; KONAR, S. K. A feasibility study of polyurethane composite foam with added hardwood pulp, **Ind Crop Prod**, v. 42, p. 273-279, 2013.

LI, Y. RAGAUSKAS, A. J. Cellulose Nano Whiskers as a Reinforcing Filler in Polyurethanes. **Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites**, n. 2, p. 17-36, 2011.

MACEDO, V.; BARROS, A. R.; SCIENZA, L. C.; ZATTERA, A. J. Síntese e caracterização morfológica de compósitos expandidos de poliuretano com a adição de pó de madeira. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 12., 2013, Florianópolis. **Anais...** Florianópolis: CBPol, 2013.

OERTEL, G. **Polyurethane handbook: chemistry, raw materials, processing application, properties**. 2 ed. New York: Hanser, 1994.

POLETTI, M.; DETTENBORN, J.; ZENI, M.; ZATTERA, A. J. Characterization of composites based on expanded polystyrene wastes and wood flour. **Waste Manage.** v. 31, n. 4, p. 779-784, 2011.

RIBEIRO, T.H.; SMITH, R.W.; RUBIO, J. Sorption of Oils by the Nonliving Biomass of a *Salvinia* sp. **Environ Scie Technol**, v. 34, n. 24, p. 5201-5205, 2000.

TANOBE, V. O. A. **Desenvolvimento de sorventes à base de espumas de poliuretanos flexíveis para o setor do petróleo**. 2007. 153f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos materiais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.



6. AGRADECIMENTOS

À FAPERGS e ao CNPq pelo apoio financeiro, à empresa Multispuma pelo fornecimento dos reagentes utilizados e à Universidade de Caxias do Sul e ao PGPROTEC pelo apoio tecnológico.