

SELETIVIDADE DE ESPUMA POROSA HIDROFÓBICA DE POLIURETANO À BASE DE ÓLEO DE MAMONA PARA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES EM MEIO AQUÁTICO

Fernanda Vieira Amorim ¹
Márcia Ramos Luiz ²
Glória Maria Vinhas ³
Yêda Medeiros Bastos de Almeida ⁴

RESUMO

O avanço dos materiais hidrofóbicos e oleofílicos a partir de materiais sustentáveis e recursos renováveis é de grande atenção comercial e acadêmica para adsorção e separação de óleo/água devido a acidentes ambientais e as águas residuais oleosas no meio industrial. Neste trabalho, um método simples, ágil, eficaz e econômico da espuma de poliuretano a base de óleo de mamona, foi fabricada pelo o método de polimerização a temperatura ambiente, para adsorção e separação de óleo/solventes orgânicos. A espuma apresenta seletividade em vários óleos/solventes orgânicos, com capacidade de adsorver de 5-39 vezes seu próprio peso, com repelência a meios ácidos e alcalinos com ângulo de contato de 132°, funcionalidade de reutilização, recuperabilidade e separação de diversos óleos/solventes orgânicos. De acordo com seus resultados possui excelentes propriedade de repelência a líquidos, seletividade, aplicação em limpeza e separação de óleo/solventes orgânicos. Desse modo, a espuma porosa em estudo tem perspectivas ambientalmente notáveis na seletividade de adsorção de contaminantes em meios aquáticos.

Palavras-chave: Poliuretano; óleo de mamona; hidrofóbico; adsorção; óleo/solventes orgânicos

¹ Doutoranda do Curso de Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco - UFPE, amorimfernandaamorim20@gmail.com;

² Doutora em Engenharia Mecânica da Universidade Federal da Paraíba - UFPB, marciarluiz@yahoo.com.br;

³ Pós-Doutora em Química da Universidade Federal de Pernambuco - UFPE, gmvinhas@yahoo.com.br;

⁴ Professora orientadora: Doutora em Química de Materiais da Université Montpellier 2 - Sciences et Techniques, yedamba@gmail.com.

INTRODUÇÃO

Os derramamentos de combustíveis durante desastres naturais, como o petróleo bruto, acidentes industriais e embarcações têm ampla consequências adversas a longo prazo nos ecossistemas marinhos que impactam a saúde humana através da cadeia alimentar (FINGAS, 2012; SHIU et al., 2018), que podem ser produzidas na vida diária e no processo industrial, incluindo a fábrica de processamento de alimentos e de petróleo (WANG et al., 2017). Com esses problemas a busca por materiais com características hidrofóbicas e oleofílicas têm despertado grande interesse devido à sua limpeza rápida e altamente eficiente de óleo e contaminantes orgânicos da água (WANG; WANG; GENG, 2018).

O processo de adsorção tem demonstrado ser um método eficaz e econômico no tratamento desses efluentes com poluentes orgânicos, sendo necessária a pesquisa de materiais de baixo custo para ser utilizado industrialmente, pois o sucesso da adsorção como processo de separação depende da escolha do material adsorvente e da otimização das variáveis do processo (RUTHVEN, 1996). Vários materiais com capacidade de adsorção, como malhas (LU et al., 2018), têxteis (LI et al., 2015), espumas poliméricas (LIU et al., 2017; ANJU; RENUKA, 2018; BESHKAR et al., 2017), aerogéis (WANG; WANG; GENG, 2018; WANG et al., 2015; JAMET; DIMITRIJEV, 2017) e vegetais (AMORIM et al., 2019; SOUZA et al., 2018) podem ser usados como possíveis materiais de separação óleo/água.

Os materiais poliméricos mais versáteis como os poliuretanos (PU), produzidos por isocianatos e polióis, são utilizados em espumas, revestimentos, adesivos, selantes, elastômeros, fibras e como compostos de fundição. A vantagem desses materiais é que eles podem ser adaptados para atender a uma ampla gama de requisitos específicos. A preparação de poliuretanos com matérias-primas renováveis é importante do ponto de vista ecológico, econômico e tecnológico (IONESCU et al., 2016).

Além dos materiais hidrofóbicos e oleofílicos, os materiais sustentáveis usando recursos renováveis estão atraindo considerável atenção por meio de pesquisa e comercialmente, devido à questão da sustentabilidade (ZHANG et al., 2015; BHOYATE et al., 2018). Derivados de óleo vegetal são considerados materiais sustentáveis como substitutos promissores para produtos químicos à base de petróleo devido à sua não-toxicidade, custo-eficácia, biodegradabilidade e fluidez inerente. Além disso, eles têm vários atributos funcionais (hidroxilas, locais de insaturação, ativos metilenos e ésteres), que facilitam seu uso profundo como matéria-prima para produção de polímeros (AKRAMA et al., 2017).

O óleo de mamona (*Ricinus Communis*) é um óleo vegetal considerado um dos mais importantes recursos renováveis com um triglicerídeo de vários ácidos graxos, que possui alto conteúdo de ácido ricinoléico, $C_{18}H_{34}O_3$ (87-90% em peso), e estrutura única do ácido cis-12-hidroxiocetadeca-9-enóico, 18-ácido graxo hidroxilado de carbono 8 (WANG; WANG; GENG, 2018; WANG et al., 2017). Este óleo naturalmente hidroxilado foi usado diretamente como um polioliol de PU por décadas (HABLOT et al., 2008).

Neste estudo, uma espuma de poliuretano a base de óleo de mamona (*Ricinus Communis*) (PUM) será fabricada pelo método 'one-shot' a temperatura ambiente, com característica hidrofóbia a partir de sua composição do ácido ricinoléico, onde será avaliada sua seletividade de adsorção, recuperabilidade e separação de vários óleos/solventes orgânicos.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

A espuma de PU a base de óleo de mamona, densidade $\approx 0,07 \text{ g.cm}^{-1}$, obtida pela Imperveg® - Polímeros Indústria e Comércio Ltda é constituída por duas composições: componente A (isocianato, pré-polímero) e o componente B (polioliol, a base de óleo de mamona).

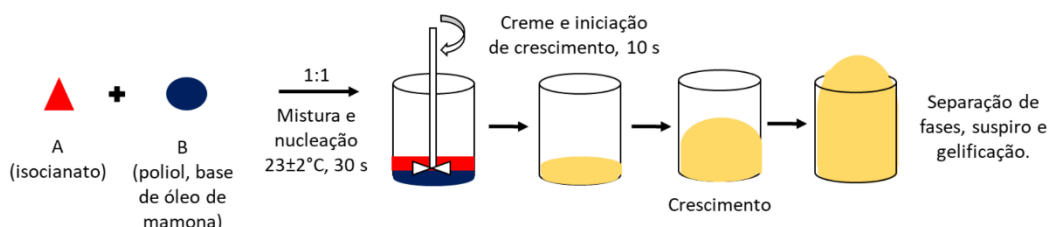
Os contaminantes foram representados através de óleos/solventes orgânicos como: Gasolina, óleo diesel S10 e óleo diesel S500, obtidos em postos de combustíveis (Paraíba-Brasil), querosene 8005 adquirido pela Indústria e Comércio de Solventes, Tintas e Vernizes Tempo Ltda, acetato de etila 99,5% P.A., clorofórmio P.A. ACS, diclorometano P.A. e tolueno P.A. foram fornecidos pela Universidade Estadual da Paraíba (Paraíba, Brasil), óleo de motor 20W-50, adquirido pela Cosan Lubrificantes e Especialidades S.A., óleo de cozinha após utilização em fritura, ácido clorídrico P.A. e hidróxido de sódio P.A.

Fabricação da espuma

A espuma foi obtida pelo método adaptado "one-shot" (FENNER et al., 2016 e 2018; GÓMEZ-FERNÁNDEZ et al., 2016) a temperatura ambiente de $25 \pm 2^\circ\text{C}$, por meio da reação e mistura das composições do componente A (isocianato, pré-polímero) e o componente B (polioliol, base de óleo de mamona) na proporção de 1:1 em um agitador mecânico (Nova

Ética® M 110-VER-4K3/24Vcc) a 1.720 rpm, com tempo de creme de 30 segundos mostrado na Fig. 1.

Figura 1. Fabricação da espuma PU à base de óleo de mamona.



Caracterizações

A espuma foi investigada através da análise de FT-IR pelo espectroscópio Perkin Elmer 400 (LAC-UFPE) com reflexão total atenuada e resolução de 4cm^{-1} e 16 varreduras por amostra. A morfologia da espuma foi avaliada pela Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) por um microscópio eletrônico (EVO-LS15, Zeiss, LIKA-UFPE). As propriedades térmicas foram realizadas no analisador térmico (TGA/DSC 2 STARE (Mettler Toledo/Suíça, DEN-UFPE) em uma faixa de temperatura de $50\text{-}800^\circ\text{C}$ sob a atmosfera de nitrogênio e uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. A análise de Difração de Raios-X (DRX) foi realizada utilizando um difratômetro de Raios-X SmartLab-RIGAKU, DF-UFPE, com uma radiação $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda=1,54\text{\AA}$). O ângulo de contato, para avaliação da hidrofobicidade da espuma, foi avaliada por meio do equipamento Goniometro Biolin Scientific Attension – OneAttension 3.0, DEM-UFPE, em diferentes faixas de pH de 3, 5, 7, 9 e 13, com gotas de $10\mu\text{L}$, que foram aplicadas a superfície da espuma com medição do valor do ângulo (θ) correspondente à média aritmética de 418 valores medidos em 30s.

Experimentos de adsorção

Seletividade da espuma: Avaliando a capacidade de adsorção de contaminantes (óleos/solventes orgânicos) pela espuma, os experimentos consistiram em realizar simulações em sistemas estático, onde os corpos de provas foram imersos em vários óleos/solventes orgânicos (gasolina, óleo diesel S10, óleo diesel S500, querosene 8005, acetato de etila 99,5% P.A., clorofórmio P.A., diclorometano P.A., tolueno P.A., óleo de motor 20W-50 e óleo de cozinha após utilização em fritura) a temperatura ambiente ($23\pm 2^\circ\text{C}$) durante 1, 2, 4, 6, 12 e

24 horas, em seguida, retirada para medições em relação de massa. A capacidade de adsorção da espuma no processo de adsorção é calculada pela quantidade em massa adsorvida e representada em porcentagem, $C_{\max}(\%) = (M_f - M_i) / M_i \times 100$, onde C_a é a capacidade de adsorção, M_i (g) é a massa inicial e M_f (g) é a massa final da espuma após adsorção dos contaminantes (CHEN et al., 2017; CAO et al., 2018; LIN et al., 2018).

Reutilização e recuperabilidade: Avaliando a capacidade de reutilização e recuperabilidade das espumas, foram aplicados dois métodos de reutilização a espuma. No método de compressão manual, inicialmente, a espuma foi imersa em 10mL de óleo diesel S10 por 10 minutos, em seguida, retirada e pressionada manualmente para remoção parcial de óleo diesel S10, de forma a recuperar o contaminante, para posterior reciclo. Pelo método de liberação do contaminante por solvente, inicialmente imergiu-se a espuma em 10mL de óleo de motor por 10min, em seguida, retirou-se e imergiu-se em 10mL de hexano sob agitação para liberação do óleo adsorvido e posteriormente seca em estufa a 100°C durante 10min para posterior reciclo (LI et al., 2014; WU et al., 2014; GAO et al., 2018; LU et al., 2018).

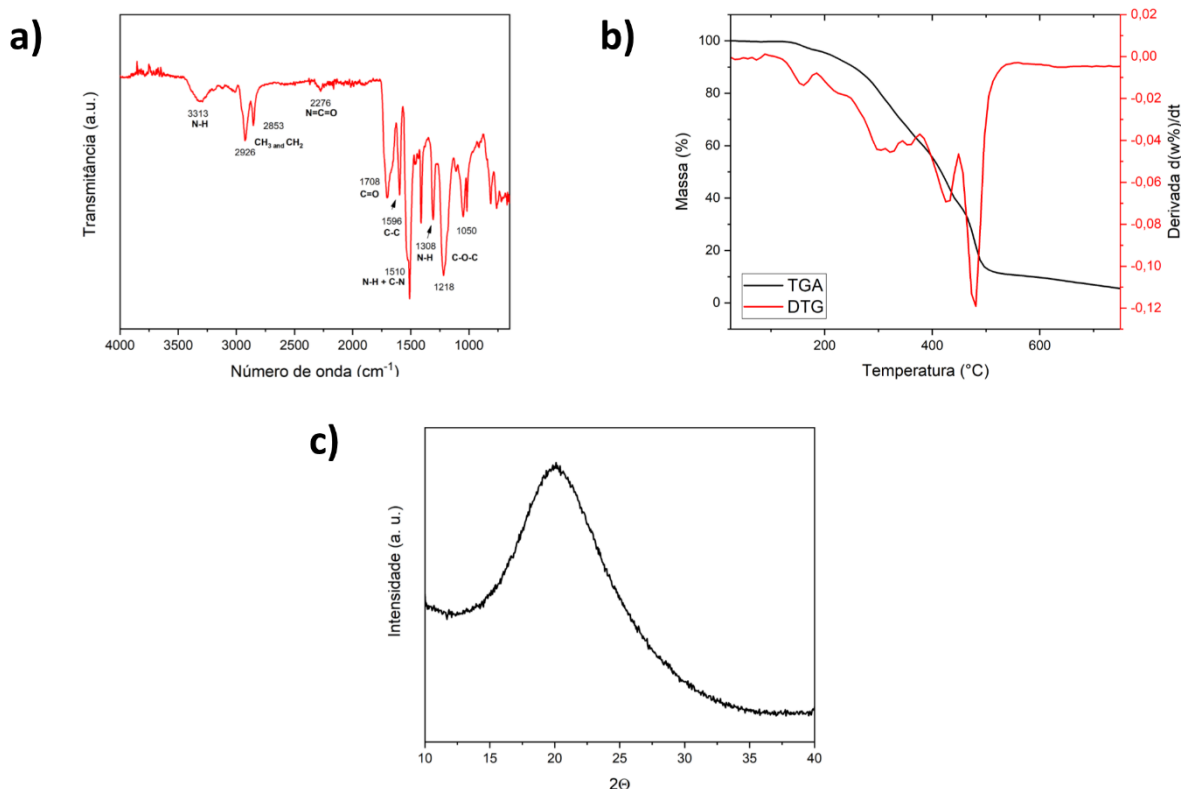
Separação Contínua: A recuperação de contaminantes em meio aquoso, através da separação contínua de contaminante em água se dá através de experimentos de remoção por sucção adaptado a um dispositivo de coleta por bombeamento de decompressão à vácuo (Quimis®/Q955b) a mistura de diesel S10 (10mL) com água (10mL) (WANG et al., 2013; GE et al., 2014; CHEN et al., 2017; ZHANG et al., 2017b; GAO et al., 2018; LU et al., 2018).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Fig. 2a. está representada o espectro de FTIR da espuma, onde inicialmente no espectrograma o alongamento observado em 3313cm^{-1} é relacionado a amina N-H e duas bandas bem definidas a 2926 e 2853cm^{-1} , correspondendo à deformação de CH_3 e CH_2 . A banda observada em 2276cm^{-1} é característico da presença de isocianato não reagido devido à razão molar usada nestas formulações (1:1) e a banda 1708cm^{-1} corresponde ao trecho de ligação C=O do uretano livre (IONESCU et al., 2016; CARRIÇO et al., 2016; LUO et al., 2013). A banda 1596cm^{-1} corresponde a vibração do anel benzeno e a combinação de deformação de N-H. Em 1510cm^{-1} corresponde a vibração de alongamento de C-N (bandas amida II) (CARRIÇO et al., 2016; MERLINI et al., 2011; LIU et al., 2017). A banda relacionada ao estiramento de ligações assimétricas de N-H em 1308cm^{-1} foi observada (CARRIÇO et al., 2016; CHEN et al., 2009; CINELLI; ANGUILLES; LAZZERI, 2013) e

por fim as bandas em 1217 e 1050cm^{-1} são atribuídos a grupos éter C-O-C e correspondente ao grupo uretano (MERLINI et al., 2011; LIU et al., 2017). Assim caracterizando bandas de absorção referentes a materiais a base de poliuretano.

Figura 2. a) Espectro FTIR de espuma. b) Curva TGA e sua derivada da espuma. c) difratograma de raios-X (DRX) da espuma.

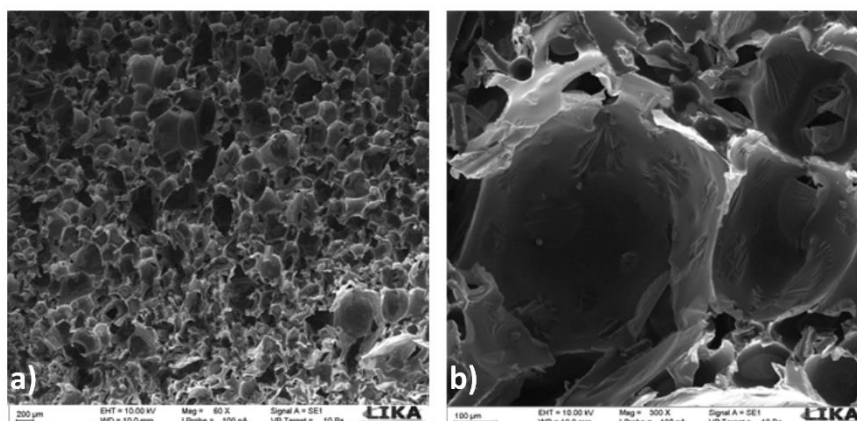


A curva TGA e sua derivada da espuma está apresentada na Figura 2b, demonstrando dois estágios de degradação, o primeiro evento de degradação ocorre entre $263,1$ e $340,9^{\circ}\text{C}$, com pico endotérmico em torno de 324°C e perda de massa de $34,6\%$ correspondente ao rompimento dos grupos de uretano. O rompimento das ligações de uretano tem três mecanismos: dissociação ao isocianato e álcool, formação de amina primária e olefina e formação de amina secundária (ASHIH et al., 2018). O segundo evento de degradação foi observado na faixa entre $463,8$ e $488,4^{\circ}\text{C}$, com pico endotérmico em torno de 426 e 481°C , com perda de massa de $48,3\%$ relacionada a cisão da ligação éster proveniente do poliól (IONESCU et al., 2016; AKRAMA et al., 2017; CARRIÇO et al., 2016; ROJAS et al., 2018; ZHANG et al., 2014). Assim de acordo com a literatura acima sua decomposição ocorre em torno de 263 a 488°C .

A Figura 2c apresenta o difratograma de Raio-X (DRX) da espuma estudada possui característica amorfa, com base larga a 2θ em torno de 20° , confirmando a característica de material polimérico amorfo (SCHIO et al., 2018) e biodegradável de acordo com Alves, Santos e Mulinari (2018), mais fáceis de se degradarem quando comparados aos polímeros semicristalinos (SADEGHIFAR et al., 2011).

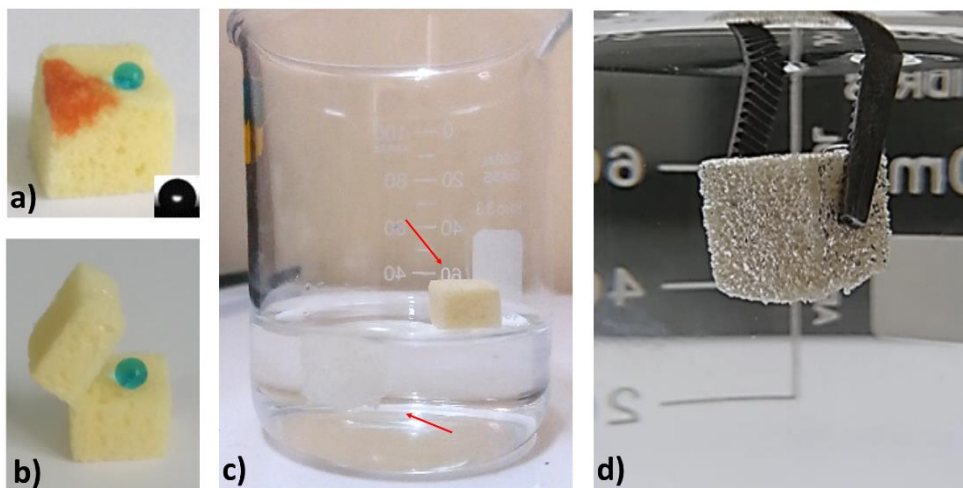
As micrografias obtidas por MEV da espuma são mostradas na Figura 3. Como pode-se observar a espuma tem estrutura macroporosa de geometria irregular (heterogênea) (LI et al., 2015) com poros em diferentes tamanhos (CARRIÇO et al., 2016; ROJAS et al., 2018; ALVES; SANTOS; MULINARI, 2018), com interconectividade entre eles, facilitando a passagem do contaminante pela espuma, o que facilita o processo de adsorção dos contaminantes.

Figura 3. Microscopia Eletrônica de Varredura da espuma a) 60 X. b) 300 X.



A aderência a água na superfície da espuma é obtida e ilustrada na Figura 4. Observa-se na Figura 4a que a gotícula de água (corada de azul) na superfície da espuma mantém uma forma esférica estável com um ângulo de contato de $132,84 \pm 0,52^\circ$, com característica hidrofóbica, mostrando boa repelência à água. Quando o óleo de motor (corado de vermelho) é depositado na superfície da espuma, este é imediatamente adsorvido pela espuma com ângulo de contato medido de 0° , confirmando excelente superoleofilia da espuma (WANG; WANG; GENG, 2018; CAO et al., 2018a; LIN et al., 2018; GAO et al., 2018; CHEN et al., 2018; XIE et al., 2018) quando a espuma é cortada ao meio, a nova superfície exposta ainda possui boa repelência a água apontando que a superfície interna também apresenta características hidrofóbicas, Figura 4b (ZHANG et al., 2017a).

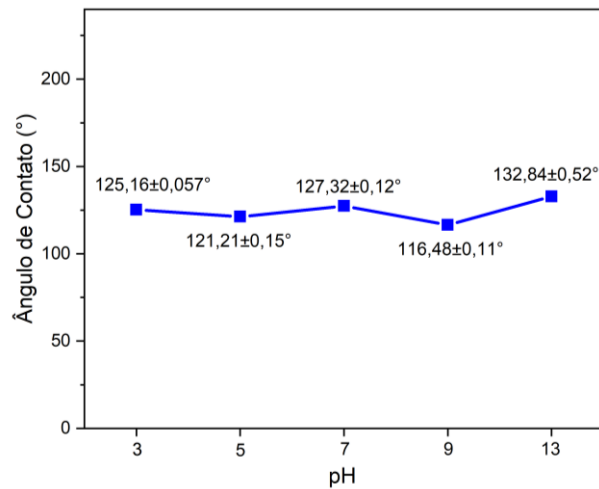
Figura 4. Ângulo de contato a) Óleo de motor (corado em vermelho) e gota de água (corado em azul) na superfície da espuma. b) Gota de água (corada em azul) na superfície interna da espuma depois de cortada ao meio. c) Espuma à base de óleo de mamona flutuando na superfície da água enquanto a espuma derivada do petróleo submerge na água. d) Espuma imersa em água mostrando em sua superfície um filme fino, brilhante e espelhado.



Quando a espuma é colocada na água, Figura 4c, devido à alta repelência a água a espuma flutua em sua superfície, já a espuma derivada de petróleo submerge na água por causa de sua hidrofílicidade (LIU et al., 2017; CAO et al., 2018a; XIE et al., 2018; YANG et al., 2018). Na Figura 4d, quando a espuma é forçada dentro do becker com água, uma película fina, brilhante e espelhada na superfície da espuma pode ser observada, devido à camada de ar aprisionada entre a superfície áspera e a água (CAO et al., 2018a; XIE et al., 2018; ZHANG et al., 2017a).

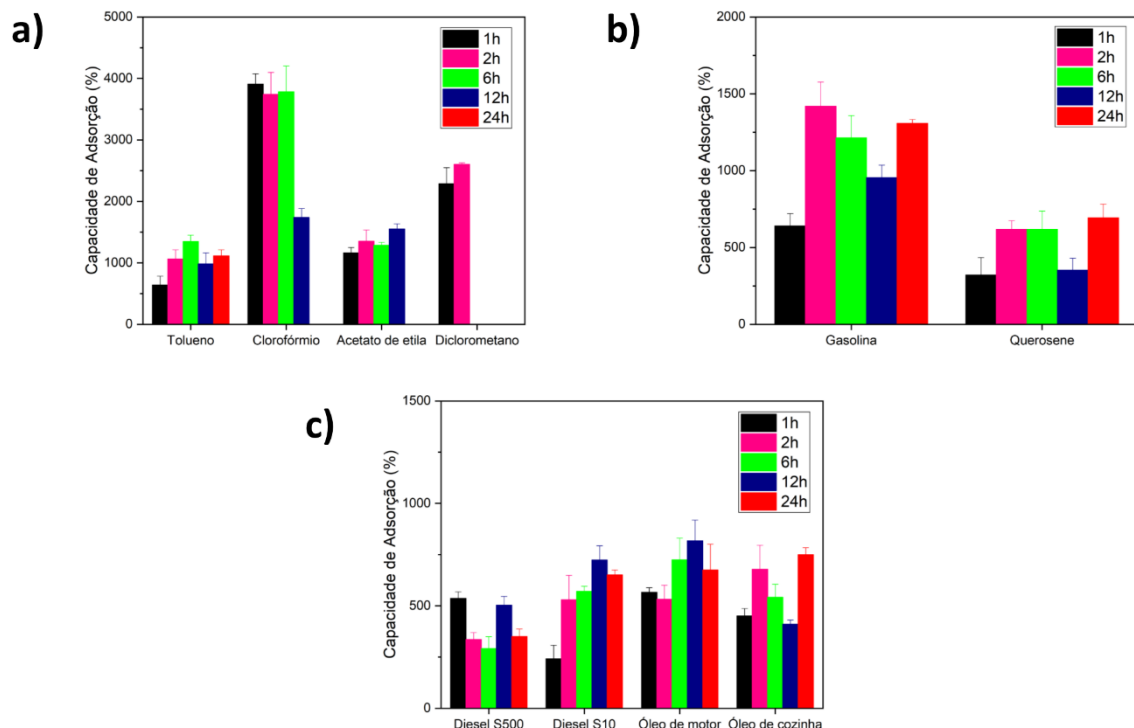
Para avaliar melhor a hidrofobicidade da espuma, gotículas de soluções com variação de pH de 3, 5, 7, 9 e 13, Figura 5, foram expostas em sua superfície e medido seus ângulos de contato que foram de $125,16 \pm 0,057^\circ$, $121,21 \pm 0,15^\circ$, $127,32 \pm 0,12^\circ$, $116,48 \pm 0,11^\circ$ e $132,84 \pm 0,52^\circ$, respectivamente. Os ângulos de contato da superfície da espuma, consequentemente, estão dentro das características de material hidrofóbico (acima de 90°) com boa repelência a água (WANG; WANG; GENG, 2018; FENNER et al., 2018; CAO et al., 2018a; ALVES; SANTOS; MULINARI, 2018; CHEN et al., 2018). A espuma apresentou certa estabilidade com variação de pH, tendo o melhor ângulo de contato em solução básica. A hidrofobicidade da espuma e biocompósitos em solução neutra foi melhor que em soluções ácidas. Em comparação com outros materiais listados na Tab. 1, a espuma em estudo apresenta resultado similar ou superior, demonstrando um bom material para uso em fins de aplicação a separação/adsorção de óleos/solventes orgânicos.

Figura 5. Variação do ângulo de contato na superfície da espuma sob condições ácidas, neutras e alcalinas.



A seletividade de adsorção da espuma para diversos contaminantes, estão demonstrados na Figura 6. O experimento consistiu em avaliar a capacidade máxima de adsorção (C_{max}) da espuma durante um período de 1, 2, 6, 12 e 24 horas. As capacidades de adsorção da espuma dos óleos/solventes orgânicos foram de 5-39 vezes o seu próprio peso.

Figura 6. Capacidade de adsorção da espuma para a) Tolueno, clorofórmio, acetato de etila e diclorometano. b) Gasolina e querosene. c) Diesel S500, diesel S10, óleo do motor e óleo de cozinha.



A C_{\max} do tolueno, Fig. 6a, foi de $1.344,6 \pm 104,5\%$ em 6h, comparado com valores da espuma de PU/ M_nO_2 de Zhang et al. (2017b), que obtiveram $\approx 1.466\%$. A C_{\max} do clorofórmio foi de $3.907,8 \pm 166,7\%$ em 1h, sendo superior a espuma de polipropileno de Wang et al. (2016) com aproximadamente 2.100%; a espuma de grafeno de Wu et al. (2016) com 3.050%, a espuma de fluoreto de vinileno com nanotubos de carbono de Chen et al. (2017) com aproximadamente 1.185%, a espuma de PU/ Al_2O_3 de Kong et al. (2017) com 3.700%, a espuma de PU/ M_nO_2 de Zhang et al. (2017b) com 3.642% e a espuma de polipropileno de Wang et al. (2017) com aproximadamente 3.550%. A C_{\max} do acetato de etila foi de $1.547,8 \pm 86,9\%$ em 12h, superior, a espuma de fluoreto de vinileno com nanotubos de carbono de Chen et al. (2017) com $\approx 570\%$. Após 2h a C_{\max} do diclorometano foi de $2.602,2 \pm 23,7\%$, superior a espuma de fluoreto de vinileno com nanotubos de carbono de Chen et al. (2017) com $\approx 910\%$ e com valor próximo da espuma de polipropileno de Wang et al. (2017) com $\approx 2.600\%$, onde a capacidade de adsorção obtida pode ser afetada devido a evaporação rápida do tolueno, clorofórmio, acetato de etila e diclorometano na espuma.

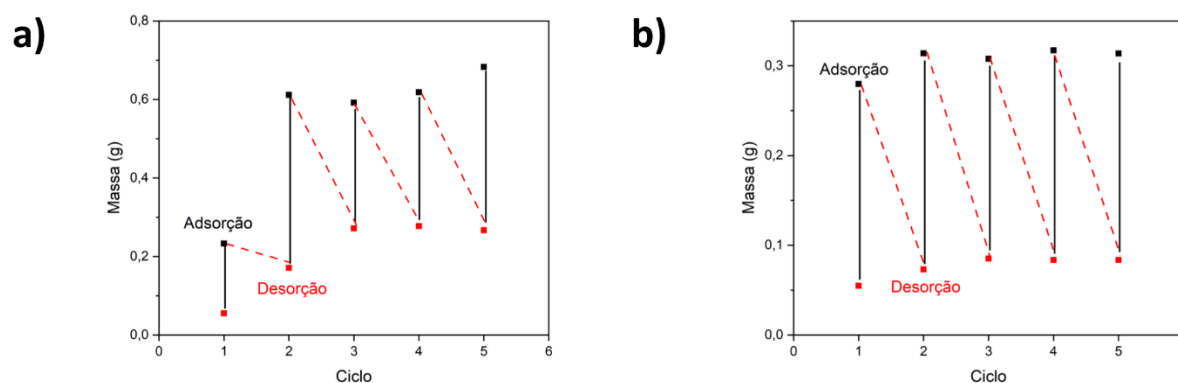
A C_{\max} da gasolina, Fig. 6b, é de $1.418,8 \pm 157,8\%$ em 2h, com valores próximos comparado a espuma de PU/ SiO_2 de Zhang et al. (2017a) com ≈ 15 vezes o seu peso, já querosene com $(693,3 \pm 87,8\%)$ em 24h. A C_{\max} do diesel S10 e óleo de motor ($723,2 \pm 69,6$ e $817,3 \pm 101,2$), ocorreu em 12h e do diesel S500 com $536,4 \pm 31,6\%$ em 1h e o óleo de cozinha com $749,4 \pm 34,1$ em 24h, Fig. 6c, com valor superior ou próximos em comparação com a espuma de PU a base de óleo de mamona de Alves, Santos e Mulinari (2018) que obteve 746,1 e 527,2% para o diesel S10 e S500, respectivamente, e a espuma de PU/ Al_2O_3 de Kong et al. (2017) obteve $\approx 5,5 \text{ g.g}^{-1}$ para diesel. A espuma de fluoreto de vinileno com nanotubos de carbono de Chen et al. (2017) com C_{\max} de óleo de 319,1% tem adsorção inferior a espuma em estudo, já espuma de polietilanimina e óxido de grafeno de Periasamy et al. (2016) obteve $\approx 880\%$ de remoção de óleo.

De acordo com características de cada contaminante, o processo de adsorção foi afetado pela viscosidade dos óleos/solventes orgânicos, os contaminantes com baixa viscosidade como, o acetato de etila, diclorometano, clorofórmio, gasolina e tolueno, obtiveram um alto poder de adsorção sendo superiores aos dos óleos, principalmente devido às propriedades de auto-expansão das espumas em solventes de pequenas moléculas (ZHANG et al., 2017b), já os contaminantes com alta viscosidade como, o diesel S10, diesel S500, óleo de motor, óleo de cozinha e querosene, colapsam os poros das espumas, causados pela baixa

velocidade de difusão, bloqueando o ar nos poros da espuma, assim obtendo diminuição na capacidade de adsorção (CHEN et al., 2017).

O método por compressão manual, Fig. 7a, que consistiu em comprimir as espumas manualmente durante 5 ciclos, foi utilizado diesel S10 para adsorção. Como se observa o primeiro ciclo e sua capacidade de adsorção foi baixa devido o tempo de contato e a sua recuperação não foi total, pois o diesel S10 não pode ser totalmente eliminado. A partir do segundo ciclo a espuma teve um aumento de capacidade de adsorção devido a compressão que expulsa o ar de dentro das esponjas e melhor succiona, ainda ocorrendo diminuição de sua recuperação, que com a sequência dos ciclos chega a uma estabilização de recuperação do diesel s10 e saturação da espuma. Na Figura 7b, para reutilização das espumas foi utilizado óleo de motor com alta viscosidade, solvente hexano para sua liberação e posteriormente seco por 10min a 100°C. O índice de recuperação foi quase total obtendo uma rápida e fácil liberação do óleo, assim a espuma aqui desenvolvida demonstra um grande potencial para reutilização de óleos de alta viscosidade (CHEN et al., 2017; LI et al., 2014; WU et al., 2014; GAO et al., 2018).

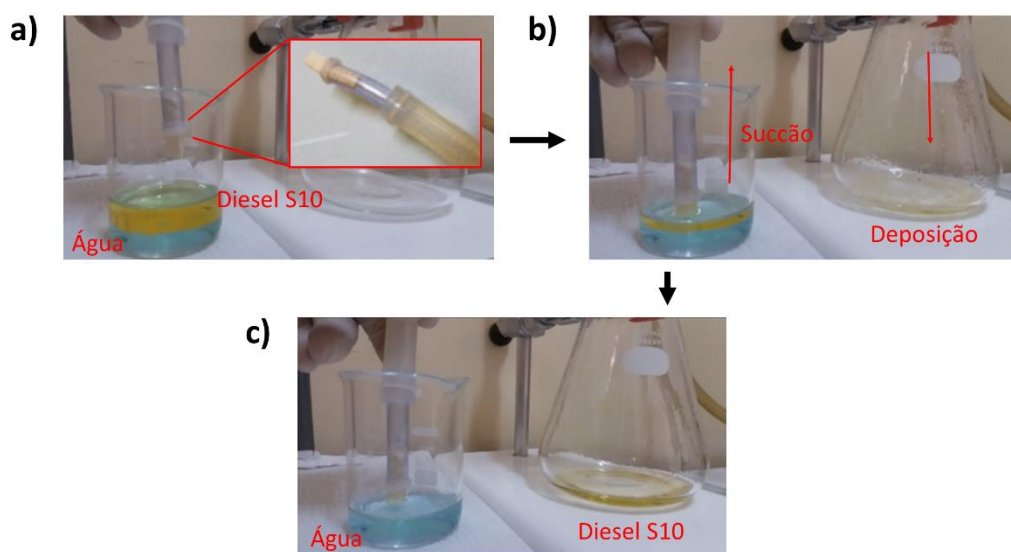
Figura 7. (a) Reutilização da espuma de recuperação diesel S10 usando o método de compressão. (b) Reutilização da espuma para adsorção de óleo de motor libertado com hexano.



Para avaliar a remoção contínua de contaminante em meio aquoso, a espuma foi acoplada a um sistema de sucção a vácuo com depósito de coleta para a contínua adsorção e remoção de óleo/solventes orgânicos em meio aquoso. Como mostrado na Figura 8, uma vez que um pedaço da espuma entra em contato com o diesel S10, o óleo penetra imediatamente na espuma, onde o bombeamento por descompressão, permite a remoção completa do diesel S10 em $37,93 \pm 1,79$ segundos, sem que água seja sugada devido a característica hidrofóbia da espuma (WANG et al., 2013; GAO et al., 2018; GE et al., 2014; ZHANG et al., 2017a; LV et

al., 2018), Chen et al. (2017) succionou por bombeamento a vácuo, 10mL de tolueno, através de uma espuma de carbono, onde sua total remoção ocorreu em aproximadamente 1 minuto, assim a espuma em estudo apresenta grande potencial para remoção contínua de óleo/solventes orgânicos.

Figura 8. Fotos do sistema de bombeamento contínuo descompressivo do diesel S10 (amarelo) em meio aquoso (corado azul) a) Contato da espuma com mistura de diesel S10 e água. b) Processo de sucção contínua para diesel S10. c) Remoção total e completa do diesel S10.



CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com os resultados obtidos, a espuma apresenta fabricação relativamente fácil, rápida e de baixo custo comparado com outros materiais da literatura, além de ter características de materiais biodegradáveis.

A espuma apresenta estrutura porosa o que representa um material ideal na aplicação de sorção de óleos e sua característica hidrofóbica apresenta boa repelência em meios ácidos e alcalinos, com ângulos de contato de cerca de 116 e 132° para água. A espuma apresenta ampla seletividade com capacidade de adsorção de 5–39 vezes o seu próprio peso, com capacidade de adsorção sendo influenciada pela viscosidade dos óleos/solventes orgânicos e pelo tempo de contato. Com a variação do tempo foi possível identificar o tempo de saturação do material que varia em torno de 1–12h para os óleos/solventes orgânicos menos viscosos e 12–24h para os mais viscosos e é conveniente em casos que há necessidade de reutilização, recuperabilidade e separação de misturas de óleo/água.

AGRADECIMENTOS

Somos gratos a assistência financeira do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq. Aos Laboratórios da Universidade Estadual da Paraíba - UEPB, Laboratório Integrado de Tecnologia em Petróleo - LITPEG e ao Laboratório de Imunopatologia Keizo Asami - LIKA por fornecer instalações de pesquisa.

REFERÊNCIAS

AKRAMA, D.; HAKAMIB, O.; SHARMINA, E. Sharif Ahmad Castor and Linseed oil polyurethane/TEOS hybrids as protectivecoatings: A synergistic approach utilising plant oil polyols, asustainable resource. **Progress in Organic Coatings**, v. 108, p. 1–14, 2017.

ALMEIDA, M. L. B. **Espumas Poliméricas Contendo Resíduo de Catalisador da Indústria de Petróleo como Adsorventes para Contaminantes Orgânicos Aquosos**. Tese (Doutorado) – Curso de Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2017.

ALVES, F. C.; SANTOS, V. F.; MULINARI, D. R. **Sorção de óleo diesel s500 e s10 a partir de espuma de poliuretano à base de óleo de mamona**. 12º Encontro Brasileiro Sobre Adsorção, Gramado, 2018.

AMORIM, F. V.; LUIZ, M. R.; SOUZA, E. S. Utilização do bagaço de malte na adsorção de gasolina presente em corpos aquáticos: estudo em leito diferencia. In: Carmen Lúcia Voigt. (Org.). **Princípios de Química**. 1ed.Ponta Grossa: Atena Editora, v. 1, p. 1-304, 2019.

ANJU, M.; RENUKA, N. K. Magnetically actuated graphene coated polyurethane foam as potential sorbent for oils and organics. **Arabian Journal of Chemistry**, In Press, 2018.

ASHISH, J. R.; JAUHARI, S.; PRAJAPATI, V. S.; DHOLAKIYA, B. Z. Synthesis and performance evaluation of vegetable oil based wood finish polyurethane coating. **Bioresource Technology Reports**. v. 3, p. 88-94, 2018.

BESHKAR, F.; KHOJASTEH, H.; SALAVATI-NIASARI, M. Recyclable magnetic superhydrophobic straw soot sponge for highly efficient oil/water separation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 497, p. 57–65, 2017.

BHOYATE, S.; IONESCU, M.; KAHOLC, P.K.; GUPTA. R. K. Sustainable flame-retardant polyurethanes using renewable resources. **Industrial Crops & Products**, v. 123, p. 480–488, 2018.

CAO, X.; ZHAN, P.; WEI, X.; ZHAI, W.; ZHENG, G.; DAI, K.; LIU, C.; SHEN, C. Lightweight, mechanical robust foam with a herringbone-like porous structure for oil/water separation and filtering. **Polymer Testing**, v. 72, p. 86-93, 2018a.

CAO, W.; GUO, L.; YAN, X.; ZHANG, D.; YAO, X. Assessment of sugarcane bagasse gasification in supercritical water for hydrogen production. **International Journal Hydrogen Energy**, v. 43, p. 13711-13719, 2018b.

CARRIÇO, C. S.; FRAGA, T.; PASA, V. M. D. Production and characterization of polyurethane foams from a simple mixture of castor oil, crude glycerol and untreated lignin as bio-based polyols. **European Polymer Journal**, v. 85, p. 53-61, 2016.

CHEN, F.; LU, Y.; LIU, X.; SONG, J.; HE, G.; TIWARI, M. K. CARMALT, C. J.; PARKIN, I. P. Table Salt as a Template to Prepare Reusable Porous PVDF–MWCNT Foam for Separation of Immiscible Oils/Organic Solvents and Corrosive Aqueous Solutions. **Adv. Funct. Mater.**, v. 27, p. 1702926, 2017.

CHEN, C.; LI, F.; ZHANG, Y.; WANG, B.; FAN, Y.; WANG, X. Runcang Sun. Compressive, ultralight and fire-resistant lignin-modified graphene aerogels as recyclable absorbents for oil and organic solvents. **Chemical Engineering Journal** 350, v. 350, p. 173–180, 2018.

CHEN, F.; LU, Z. Liquefaction of wheat straw and preparation of rigid polyurethane foam from the liquefaction products. **J Appl Polym Sci**, v. 111, n. 1, p. 508-516, 2009.

CINELLI, P.; ANGUILLES, I.; LAZZERI, A. Green synthesis of flexible polyurethane foams from liquefied lignin. **Eur. Polym. J.**, v. 49, n. 6, p. 1174–1184, 2013.

CORCUERA, M. A.; RUEDA, L.; FERNANDEZ D'ARLAS, B.; ARBELAIZ, A.; MARIETA, C.; MONDRAGON, I.; ECEIZA, A. Microstructure and properties of polyurethanes derived from castor oil. **Polym. Degrad. Stabil.** v. 95, n. 11, p. 2175-2184, 2010.

DANTAS, I. R.; CIPRIANO, J. P.; COSTA, I. L. M.; MULINARI, D. R. Sorção De Óleo Diesel A Partir De Compósito De Poluretano Reforçado Com Fibras Da Palmeira. **22º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, Natal, RN, 2016.

FENNER, B. R.; MATHEUS, V.G.; ZIMMERMANN, M. P. S.; ZATTERA, A. J. **Avaliação Morfológica De Espumas De Poliuretano Com Diferentes Densidades Para Utilização Como Adsorvente De Óleos.** 22º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2016.

FENNER, B. R.; MATHEUS, V.G.; ZIMMERMANN, M. P. S.; ZATTERA, A. J., Comparative analysis among coating methods of flexible polyurethane foams with graphene oxide. **Molliq**, v. 28, n. 4, p. 323-331, 2018.

FINGAS, M.F. The basics of oil spill cleanup. **CRC press.**, 2012.

GAO, H.; SUN, P.; ZHANG, Y.; ZENG, X.; WANG, D.; ZHANG, Y.; WANG, Z. Jiangyu Wua, A two-step hydrophobic fabrication of melamine sponge for oil absorption and oil/water separation. **Surface & Coatings Technology**, v. 339, p. 147–154, 2018.

GE, J.; YE, Y.; YAO, H.; ZHU, X.; WANG, X.; WU, L.; WANG, J.; DING, H.; YONG, N.; HE, L.; YU, S. Pumping through Porous Hydrophobic/Oleophilic Materials: Na Alternative Technology for Oil Spill Remediation. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 53, p. 3612–3616, 2014.

GÓMEZ-FERNÁNDEZ, S., UGARTE, L.; PEÑA-RODRIGUEZ, C.; CORCUERA, M.; ECEIZA, A. The effect of phosphorus containing polyol and layered double hydroxides on the properties of a castor oil based flexible polyurethane foam. **Polymer Degradation and Stability**, v.132, p. 41-51, 2016.

HABLOT, E.; ZHENG, D.; BOUQUEY, M. L. Averous, Macromol. **Mat. Eng.** v. 293, p. 922e929, 2008.

IONESCU, M.; RADOJČIĆ, D.; WAN, X.; SHRESTHA, M. L.; PETROVIĆ, Z. S.; UPSHAW, T. Highly functional polyols from castor oil for rigid polyurethanes. **European Polymer Journal**, 2016.

JAMET, P.; DIMITRIJEV, S. Physical properties of N₂O and NO-nitrided gate oxides grown on 4H SiC, Appl. **Phys. Let.**, v. 307, p. 319–325, 2017.

KONG, L. et al. Fabrication of hydrophobic and oleophilic polyurethane foam sponge modified with hydrophobic Al₂O₃ for oil/water separation, **J. Ind. Eng. Chem.** 2017.

LI, Y.; SHANSHAN, C.; XIANG, L.; MENGCHUN, W.; JUNQI, S. Highly Transparent, Nanofiller- Reinforced Scratch-Resistant Polymeric Composite Films Capable of Healing Scratches. **ACS Nano**, v. 9, n. 10, 2015.

LI, K.; ZENG, X.; LI, H.; LAI, X. Facile fabrication of a robust superhydrophobic/superoleophilic sponge for selective oil absorption from oily water. **RSC Adv.**, v. 4, p. 23861, 2014.

LIN, B.; CHEN, J.; LI, Z.; HE, F.; LI, D. Superhydrophobic modification of polyurethane sponge for the oil-water separation. **Sct**, 2018.

LIU, Y.; ZHAN, B.; ZHANG, K.; KAYA, C.; STEGMAIER, T.; HAN, Z.; REN, L. On-demand oil/water separation of 3D Fe foam by controllable wettability. **Chemical Engineering Journal**, v. 331, p. 278-289, 2017.

LU, Y.; LI, Z.; HAILU, G.; XU, D.; WU, H.; KANG, W. Study on the oil/water separation performance of a super-hydrophobic copper mesh under downhole conditions. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 72, p. 310-318, 2018.

LUO, X.; MOHANTY, A.; MISRA, M. Lignin as a reactive reinforcing filler for waterblown rigid biofoam composites from soy oil-based polyurethane. **Ind Crop Prod**, v. 47, p. 13-19. 2013.

LV, X., TIAN, D.; PENG, Y.; LI, J.; JIANG, G. Superhydrophobic Magnetic Reduced Graphene Oxide-Decorated Foam for Efficient and Repeatable Oil-Water Separation. **Applied Surface Science**, 2018.

MERLINI, C.; SOLDI, V.; BARRA, G. M. O. Influence of fiber surface treatment and length on physico-chemical properties of short random banana fiber-reinforced castor oil polyurethane composites. **Polymer Testing**, v. 30, n. 8, p. 833–840, 2011.

PERIASAMY, A. P.; et al. Polymer/reduced graphene oxide functionalized sponges as superabsorbents for oil removal and recovery. **Marine Pollution Bulletin**, v. 114, n. 2, p. 888-895, 2016.

ROJAS, M. F.; MIRANDA, L. P.; RAMIREZ, A. M.; QUINTERO, K. P.; BERNARD, F.; EINLOFT, S.; CARREÑO DÍAZ, L. A. New biocomposites based on castor oil polyurethane foams and ionic liquids for CO₂ capture. **Fluid Phase Equilibria**, v. 452, p. 103-112, 2017.

RUTHVEN, D. M. Principles of Adsorption & Adsorption Process. New York, John Wiley & Sons, 1984.

SADEGHIFAR, H.; FILPPONEN, I.; CLARKE, J.; ARGYROPOULOS, D. S. **Journal of Mater. Sci.**, v.46, n. 22, 2011.

SCHIO, R. R.; ROSA, B. C.; GONÇALVES, J. O.; PINTO, L. A. A.; MALLMANN, E. S.; DOTTO, G. L. Synthesis of a bio-based polyurethane/chitosan composite foam using ricinoleic acid for the adsorption of Food Red 17 dye. **Biomac**, v. 121, p. 373-380, 2018.

SHIU, R. F.; LEE, C. L.; HSIEH, P. Y.; CHEN, C. S.; KANG, Y. Y.; CHIN, W. C.; TAI, N. H. Superhydrophobic graphene-based sponge as a novel sorbent for crude oil removal under various environmental conditions, **Chemosphere**, 2018.

SOUZA, E. S.; AMORIM, F. V.; SILVA, V. L. M. DE M.; LUIZ, M. R.; SOUZA, E. S. Avaliação da viabilidade do resíduo de acerola para remoção de contaminante gasolina presentes em corpos d'água. **12º Encontro Brasileiro Sobre Adsorção**, Gramado – RS, 2018.

WANG, G.; PENG, L.; YU, B.; CHEN, S.; GE, Z.; UYAMA, H. Hierarchically porous sponge for oily water treatment: facile fabrication by combination of particulate templates and thermally induced phase separation method. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 62, p. 192-196, 2017.

WANG, C.; LIN, S. Robust Superhydrophobic/Superoleophilic Sponge for Effective Continuous Absorption and Expulsion of Oil Pollutants from Water. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, 2013.

WANG, J., WANG, H.; GENG, G. Flame-retardant superhydrophobic coating derived from fly ash on polymeric foam for efficient oil/corrosive water and emulsion separation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 525, p. 11-20, 2018.

WANG, G.; UYAMA, H. Facile synthesis of flexible macroporous polypropylene sponges for separation of oil and water. **Scientific Reports**, v. 6, p. 21265, 2016.

WU, D.; FANG, L.; QIN, Y.; WU, W.; MAO, C.; ZHU, H. Oil sorbents with high sorption capacity, oil/water selectivity and reusability for oil spill cleanup. **Marine Pollution Bulletin**, v. 84, n. (1-2), p. 263-7, 2014.

WU, R.; YU, B.; LIU, X.; LI, H.; WANG, W.; CHEN, L.; BAI, Y.; MING, Z.; YANG, S. One-pot hydrothermal preparation of graphene sponge for theremoval of oils and organic solvents. **Applied Surface Science**, v. 362, p. 56–62, 2016.

YANG, S.; JI, Y.; WU, TY.; MA, J.; ZOU, Z.; LU, H. Air-dried graphene-based sponge for Water/oil separation and strain sensing. **Colloids and Surfaces A**, v. 555, p. 358–364, 2018.

ZHANG, M.; PAN, H.; ZHANG, L.; HU, L.; ZHOU, Y. Study of the mechanical, thermal properties and flame retardancy ofrigid polyurethane foams prepared from modified castor-oil-basedpolyols. **Industrial Crops and Products**, v. 59, p. 135–143, 2014.

ZHANG, X.; ZHI, D.; ZHU, A. W.; SATHASIVAMB, A. S.; PARKIN, I. P. Facile fabrication of durable superhydrophobic SiO₂/polyurethane composite sponge for continuous separation of oil from water. **RSC Adv.**, v. 7, p. 11362, 2017a.

ZHANG, T.; KONG, L.; DAI, Y.; YUE, X.; RONG, X. R. B.; QIU, JF.; PAN, I. Enhanced oils and organic solvents absorption by polyurethane foams composites modified with MnO₂ nanowires. **Chemical Engineering Journal**, v. 309, p. 7–14, 2017b.

ZHANG, W.F.; LU, X.; XIN, Z.; ZHOU, C.L. A self-cleaning polybenzoxazine/TiO₂ surface with super-hydrophobicity and superoleophilicity for oil/water separation. **Nanoscale**, v. 7, p. 19476–19483, 2015.

XIE, A.; CHEN, Y.; CUI, J.; LANG, J.; LI, C.; YAN, Y.; DAI, J. Facile and green fabrication of superhydrophobic sponge for continuous oil/water separation from harsh environments, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 2018.