

CONTENÇÃO DE DERRAMAMENTO DE PETRÓLEO POR BARREIRAS ABSORVENTES DE POLIURETANO/NANOCARGA

Fábio José Esper; Guillermo Ruperto Martín Cortes; Mauricio Carrara; Janice Maria Zacharias. Orientador: Guillermo Ruperto Martín Cortés.

Centro Universitário Estácio de São Paulo
fabio.esper@estacio.br

Resumo: O meio ambiente é uma das principais preocupações da humanidade. Na indústria petrolífera, esta preocupação é maior pois, entre as maiores catástrofes ambientais se encontram os grandes derrames de petróleo, principalmente quando ocorrem em regiões costeiras, onde para remediar os danos causados pelos derramamentos de óleo, são utilizados diversos métodos de limpeza entre eles os materiais nanocompósitos adsorventes como o poliuretano modificado por nanocargas para mudar as propriedades mecânicas, físicas e químicas das matrizes poliméricas. O principal foco de modificação dos Poliuretanos utilizando materiais particulados é o de permitir diferenciar as superfícies, diminuir a energia superficial e aumentar o espaçamento entre as lamelas para intercalar o polímero. O material assim produzido, adsorve o óleo cru derramado por ser hidrofóbico, e conseqüentemente, organofílico. Os fatores que definem o grau de sorção de compostos orgânicos são: hidrofobicidade, porosidade, estrutura molecular e o volume da área superficial do material adsorvente. Estes fatores influenciam de forma efetiva na hora de escolher ou determinar que materiais utilizar para sorver o hidrocarboneto derramado, desse modo, o adsorvente deverá ser molhável pelo composto hidrofóbico e não molhável ou pouco molhável pela água. Os materiais sorventes devem possuir grande área superficial, alta porosidade, bom caráter oleofílico, boa capacidade de retenção de óleo e facilidade de aplicação. O Poliuretano modificado apresenta várias dessas características sendo, portanto, um sorvente interessante para o setor petrolífero. O presente trabalho estuda a obtenção desses nanocompósitos poliuretano / materiais nanoparticulados, para combater derramamentos de hidrocarbonetos.

Palavras-chave: Derramamento; Nanocompósitos; Poliuretano.

INTRODUÇÃO

A exploração de petróleo é uma atividade que pode ocasionar danos graves ao meio ambiente, tanto nas instalações de operação normal, quanto será

causa de acidentes e falhas, ocasionando impactos ambientais sobre os meios físicos, bióticos e socioeconômicos (DOS SANTOS, 2012). Acidentes ocorridos na extração, transporte ou armazenamento do petróleo, são preocupações constantes para todos os países, dessa forma, várias estratégias têm sido desenvolvidas para minimizar os acidentes e são dispostas em três grandes categorias: recobrimentos mecânicos, agentes de tratamentos químicos e a queima in situ. A poluição está quase sempre relacionada às atividades de exploração, principalmente associada a vazamentos de óleo com alteração nos ecossistemas, costeiros e terrestres. Estes impactos ambientais são gerados devido ao processo de industrialização e urbanização. O método mais comum de contenção é a utilização de barreiras com materiais sorventes poliméricos, com características de alta resistência mecânica e físico química. Também podem ser utilizadas skimmers dispositivos de sucção que flutuam e retiram o óleo da superfície da água, a remoção manual, ou agentes dispersantes.

Assim, foram desenvolvidos estudos sobre as propriedades de adsorção de óleo de alguns materiais particulados com poder adsorvente, que podem ser empregados como peneiras moleculares, como agentes descorantes e clarificantes de óleos vegetais e minerais, como suportes catalíticos, como agente de filtração, como adsorventes de óleos em água, e outros.

As propriedades do poliuretano podem ser ajustadas através de duas estratégias, uma delas envolve a modificação de seus três blocos construtores básicos: o poliéter ou poliéster, o diisocianato, e o extensor de cadeia, e a outra é a introdução de componentes inorgânicos na matriz de poliuretano (AYRES; ORÉFICE, 2007). A eficiência desses materiais particulados na modificação das propriedades desse polímero é determinada, principalmente, pelo grau de dispersão na matriz polimérica.

O trabalho estudou a introdução de material nanoparticulado em matriz polimérica, processo que, em geral, tem sido objeto de muitas pesquisas focadas no desenvolvimento de nova classe de materiais, os nanocompósitos argila-polímeros (Menezes et al., 2008).

Assim, entendeu-se que intercalando Poliuretano nas lamelas desse material hidrofóbico, há possibilidade de conter vazamentos de hidrocarbonetos com a absorção do óleo, sem alterar ou diminuir a densidade do mesmo, assunto de grande demanda ambiental. TANOBE (Apud BARA, 2011) testou espumas de poliuretanos flexíveis com densidades diferentes como adsorventes de petróleo e diesel marítimo com água do mar artificial.

Os ensaios foram realizados em sistema estático e dinâmico onde foram verificados bons resultados de sorção de óleo por grama de adsorvente. Levando em contrapartida o problema de pesquisa que seria a efetiva intercalação do

particulado com o polímero, voltada para a adsorção dos hidrocarbonetos (com objetivo de 97% a 100% de óleo retirado), e principalmente não modificar ou diminuir a densidade do produto final.

Objetivo Geral. Desenvolver nanocompósitos de poliuretano / material particulado para combater derrames de petróleo por adsorção, ou seja, o principal resultado esperado é a contenção de vazamentos de hidrocarbonetos e a reutilização do mesmo.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram estudadas duas amostras (A e B, Fig. 1 a) de materiais particulados. Ambas em estado natural e modificadas em laboratório. Material particulado, de cor marrom clara, modificada em laboratório próprio. Amostra de 2,2 kg na forma de pó e Polioliol (B) 1 Kg para espuma de Poliuretano. Lote: 001114943; Fabricação: 29/05/2017 – Validade: 29/11/2017. Fornecido pela empresa PERCIGLASS resinas e fibras de vidro, (Fig. 1b)

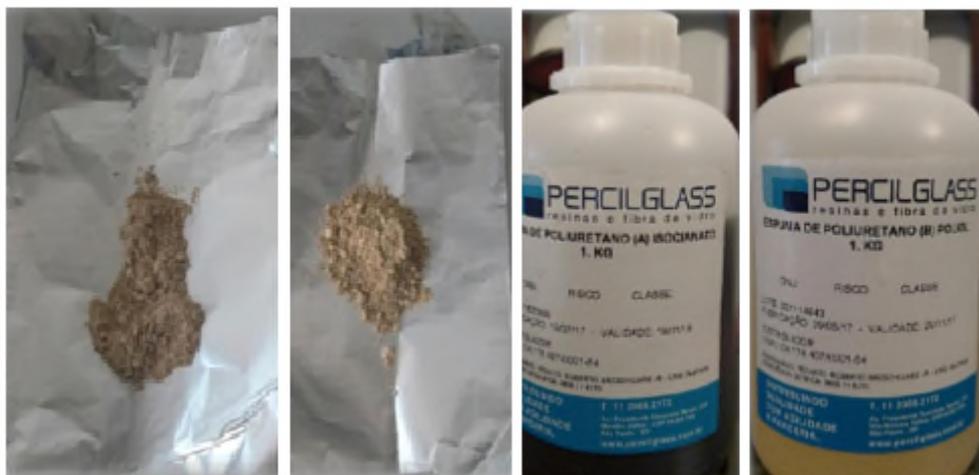


Figura 1 a) material particulado produzido e modificado no Laboratório. b) Isocianato e Polioliol.

Equipamentos utilizados

Misturador Hamilton Beach, 3 motores, 3 eixos, 3 agitadores sólidos.

Balança Shimadzu modelo UX620H, com capacidade de 620g e leitura em 0,001g.

Inclusão do material particulado

Foram produzidas misturas 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 e 1:5 de Isocianato e Polioliol, respectivamente. Misturando as mesmas no agitador Hamilton Beach controlando os pesos na balança citada e cura de 48 horas. Após esse período, as amostras 1:3, 1:4 e 1:5, tinham volume muito baixo, aspecto pegajoso e extremamente maleável, imprópria para os objetivos em questão. No entanto, as 1:1 e 1:2, apresentaram área de contato, porosidade e volume aproveitáveis, além do aspecto

mais rígido, sendo essas as composições selecionadas que se mostram na Tabela 1, com suas respectivas composições, massas (g) das substâncias envolvidas e nomeação das amostras.

Tabela 1. Amostras A e B, proporções, concentrações e substâncias.

Amostras	Composições)	Isocianato (g)	Poliol (g)	Nanocarga (g)
A	1:1	40 g	40 g	-
A1	1:2	25 g	50 g	-
B	1:1	38 g	38 g	4 g
B1	1:2	25 g	46,25 g	3,75 g

Após cura de 24 horas, foram cortados e pesados 3 blocos de cada mistura no padrão de 3,5 cm X 2,5 cm X 1,0 cm. Os três blocos de cada amostra, foram colocados em recipientes contendo 200 ml de óleo de motor por 48 horas e escoamento de 15 segundos para sua pesagem. Aplicaram-se as formulas:

$$(1) \text{ Peso da absorção (g) = peso seco (g) - peso óleo (g)}$$

$$(2) \text{ Porcentagem de absorção (\%) = [(peso óleo - peso seco)/peso seco] * 100}$$

RESULTADOS

Tabela 2. Peso de cada amostra com óleo (g) absorvido.

Amostra Composição	Blocos	Isocianato (g)	Poliol (g)	Nanocarga (g)	Peso seco (g)	Óleo absorvido (g)
A 1:1	1	40	40	-	0,371	0,879
	2	40	40	-	0,412	1,011
	3	40	40	-	0,391	1,077
A1 1:2	1	25	50	-	1,044	1,114
	2	25	50	-	1,029	1,269
	3	25	50	-	1,348	1,348
B 1:1	1	38	38	4	0,244	2,412
	2	38	38	4	0,254	2,382
	3	38	38	4	0,235	2,868
B1 1:2	1	25	46,25	3,75	1,055	2,883
	2	25	46,25	3,75	1,064	2,909
	3	25	46,25	3,75	1,061	2,835

Foram realizadas mais 4 amostras, nos mesmos grupos A, A1, B e B1, com as mesmas concentrações de substâncias, porém, com dimensões diferentes do primeiro experimento, e colocadas em 4

béqueres contendo 400 mL de água corrente e 100 mL de óleo de motor (Fig. 2), onde houve a pesagem do óleo absorvido e a observação que as amostras não afundaram no líquido, onde mantiveram a densidade menor que a água, apenas absorveram o derrame. Abaixo, Tabela 3 com os pesos do óleo absorvidos pelas mesmas:



Figura 2. Disposição do óleo e água nos béqueres de acordo com as amostras.

Tabela 3. Quantidade de óleo absorvido (g), destacando amostras B e B1.

Amostra / Comp.	Isocianato (g)	Poliol (g)	Nanocarga (g)	Peso seco (g)	Óleo absorvido (g)	%
A / 1:1	40	40	-	0,836	1,311	56,81
A1 / 1:2	25	50	-	1,270	2,183	71,89
B / 1:1	38	38	4	0,900	1,879	108,7
B1 / 1:2	25	46,25	3,75	2,024	4,092	101,92

Utilizando a equação abaixo, foi calculada a quantidade de óleo absorvido por cm³ de nanocompósito. Constata-se que, as amostras de composição 1:2 são muito mais aproveitáveis que as 1:1. Também, as que contém o material particulado, intensificam a absorção de óleo, logo, todas as amostras de 1:2 que homogeneizaram o material particulado, têm uma solução otimizada para os devidos fins.

$$Q_a = (P_{\text{óleo}} - P_s) / V_{\text{am}}$$

Onde: Qa: Óleo absorvido (g) por cm^3 , Póleo: Peso óleo (g), Ps: Peso seco (g) e Vam: Volume da amostra (cm^3)

Tabela 12. Quantidade em gramas de óleo absorvido por g/cm^3 .

Amostra / Comp.	Peso seco (g)	Peso óleo (g)	Absorvido (g)	Vol. (cm^3)	Absorvido g/cm^3
A / 1:1	0,836	1,311	0,475	24,5	0,0194
A1 / 1:2	1,270	2,183	0,913	18,0	0,05072
B / 1:1	0,900	1,879	0,979	24,5	0,03996
B1 / 1:2	2,024	4,092	2,068	18,0	0,1148

Observa-se na Fig. 3 que as amostras A1 e B1, aparentemente absorveram mais óleo que as A e B, mantendo sua densidade menor que a água.



Figura 3. Amostras B, B1 e A, A1 após o período de 24 horas.

Sobre a viabilidade econômica

O kg de Polioli e o de Isocianato sai cada um por R\$ 35,00 (Trinta e cinco reais), o material particulado foi doado por laboratório de pesquisa, por isso seu custo ainda não é exato, mas por se tratar de produto de procedência mineral abundante e por ser sua modificação química de relativamente de baixo custo, se estima que o custo do processo a grande escala seja viável se comparado aos custos ambientais e socioeconômicos dos derrames de hidrocarbonetos.

CONCLUSÕES

- Os grupos A e B obtiveram boas absorções, sendo que as da proporção 1:2 foram as de

melhores resultados por conterem o material particulado.

- As composições B e B1 absorveram 108,7% em de 24,5 cm³ e 101,92% em 18 cm³, respectivamente, ou seja, o grupo B na equivalência de 1:1 absorveu seu peso total em óleo com volume de 22,54 cm³ de material, e de 1:2, absorveu com volume de apenas 17,66 cm³.
- Foi observado que as amostras absorveram apenas o óleo repelindo a água (hidrofobização).
- Verificou-se que, quanto maior a área de contato da superfície das amostras nas manchas de óleo, maior será sua velocidade de absorção.
- Em suma, a viabilidade econômica da aplicação desse material em ramificações industriais que utilizam algum tipo de fluído oleoso em suas demandas, otimizando seus processos voltados a sustentabilidade, seria de baixo custo, mediante cálculos de proporção e rendimento dos materiais envolvidos, e de grande valia para o meio ambiente.

Agradecimentos

Comitê Institucional de Pesquisa e Produtividade da Universidade Estácio de Sá

Referencias Bibliográficas

AYRES, E.; ORÉFICE, R. L. Nanocompósitos derivados de dispersões aquosas de poliuretano e argila: influência da argila na morfologia e propriedades mecânicas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 17; n. 4, p. 339-345, 2007.

TANOBE, V. O. D. A. Desenvolvimento de sorventes à base de espumas de poliuretanos flexíveis para o setor do petróleo. 2007. 153 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciências dos Materiais) - Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

DOS SANTOS, P. V. Impactos ambientais causados pela perfuração em busca do petróleo. *Caderno de Graduações-Ciência Exatas e Tecnológicas-UNIT, Sergipe*, v. 1.1, n. 15, p. 153-163, Out. 2012.