

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
ÁREA DO CONHECIMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS
E DA TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
PROCESSOS E TECNOLOGIAS

DESENVOLVIMENTO DE ESPUMAS DE POLIURETANO
REVESTIDAS COM FORMAS ALOTRÓPICAS DE CARBONO PARA
UTILIZAÇÃO COMO SORVENTE DE PETRÓLEO E OUTRAS
SUBSTÂNCIAS ORGÂNICAS

Bruna Rossi Fenner

Prof. Dr. Ademir José Zattera

Caxias do Sul, 2017

Bruna Rossi Fenner

**DESENVOLVIMENTO DE ESPUMAS DE POLIURETANO
REVESTIDAS COM FORMAS ALOTRÓPICAS DE CARBONO PARA
UTILIZAÇÃO COMO SORVENTE DE PETRÓLEO E OUTRAS
SUBSTÂNCIAS ORGÂNICAS**

Dissertação apresentada no Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, visando a obtenção de grau de mestre em Engenharia de Processos, orientado por Prof. Dr. Ademir José Zattera e coorientado por Dr. Matheus Vinícius Gregory Zimmermann.

Caxias do Sul, 2017

F336d Fenner, Bruna Rossi

Desenvolvimento de espumas de poliuretano revestidas com formas alotrópicas de carbono para utilização como sorvente de petróleo e outras substâncias orgânicas / Bruna Rossi Fenner. – 2017.
126 f.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias, 2017.
Orientação: Ademir José Zattera.

1. Espumas de poliuretano. 2. Estruturas de carbono. 3. Síntese de grafeno. 4. Sorventes. I. Zattera, Ademir José, orient. II. Título.

Bruna Rossi Fenner

**DESENVOLVIMENTO DE ESPUMAS DE POLIURETANO
REVESTIDAS COM FORMAS ALOTROPICAS DE CARBONO PARA
UTILIZAÇÃO COMO SORVENTE DE PETRÓLEO E OUTRAS
SUBSTÂNCIAS ORGÂNICAS**

Dissertação apresentada no Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, visando a obtenção de grau de mestre em Engenharia de Processos, orientado por Prof. Dr. Ademir José Zattera e coorientado por Dr. Matheus Vinícius Gregory Zimmermann.

**DISSERTAÇÃO APROVADA EM VINTE E OITO DE NOVEMBRO DE
DOIS MIL E DEZESSETE, ÀS QUATORZE HORAS**

Orientador: _____
Prof. Dr. Ademir José Zattera

Coorientador: _____
Dr. Matheus Vinícius Gregory Zimmermann

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Alessandra Baldissera

Profa. Dra. Lisete Cristine Scienza

Profa. Dra. Rormary Nichele Brandalise

Prof. Dr. Marcelo Godinho

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar quero agradecer aos meus pais Adelar Carlos Fenner e Marli Teresinha Rossi Fenner, minha irmã Seli Rossi Fenner e meu irmão Jeferson Rossi Fenner, que sempre me apoiaram e mantiveram um ambiente propício para minha criação e formação humana e social, bem como meu cunhado Vinícius Rodrigues e minha cunhada Sheila Gasparetto Bazzi.

Ao Igor Marchiolo Fedrizzi que sempre acreditou em mim, pelo incentivo, carinho e cumplicidade sempre. Pelo apoio constante e pela paciência em me ajudar, independente da distância e dos meios.

Ao Matheus Vinícius Gregory Zimmermann pela oportunidade de trabalhar ao seu lado, contribuição para a minha formação e para o presente trabalho, parceria em todas as etapas dessa jornada e pela amizade.

Ao professor Ademir José Zattera pela dedicação e orientação neste trabalho.

As companheiras de mestrado Ana Paula Vanin, Andréa Taís Erstling, Jhonattás Muniz de Souza, Lídia Lazzari, Marilu Wirti, Micael Montemezzo, Michele Savaris e Roberta Motta Neves, pelos momentos de descontração, apoio e amizade.

A bolsista Michelle Paola da Silva por toda a ajuda na realização das atividades em laboratório.

A todos os professores e demais colegas, por terem compartilhado seus conhecimentos e por alguns se tornarem exemplos a se seguir.

Aos professores e responsáveis técnicos dos laboratórios utilizados durante a elaboração deste trabalho.

A todos que direta ou indiretamente, por meios positivos ou negativos, me ajudaram a crescer pessoal e profissionalmente.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	19
2 OBJETIVOS	20
2.1 OBJETIVOS GERAL.....	20
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	20
3 REFERENCIAL TEÓRICO	21
3.1 DESASTRES AMBIENTAIS COM DERRAMAMENTO DE ÓLEO EM OCEANOS	21
3.2 TÉCNICAS DE REMEDIAÇÃO	23
3.2.1 Dispersantes	23
3.2.2 <i>Skimmers</i>	23
3.2.3 Barreiras de contenção.....	24
3.2.4 Queima <i>in situ</i>	24
3.2.5 Remoção manual	24
3.2.6 Biorremediação	24
3.2.7 Sorventes	25
3.3 SORÇÃO	26
3.3.1 Adsorção física.....	27
3.3.2 Adsorção ativada	27
3.3.3 Fatores que influenciam no processo de sorção	27
3.4 ESPUMAS FLEXÍVEIS DE POLIURETANO.....	30
3.5 REVESTIMENTO EM ESPUMA DE POLIURETANO	32
3.5.1 Nanotubos de carbono	34
3.5.1 Grafite	35
3.5.2 Grafeno	36
4 MATERIAIS E MÉTODOS	39
4.1 MATERIAIS	39
4.2 MÉTODOS	41
4.2.1 Obtenção das espumas PU	43
4.2.2 Síntese de grafeno.....	48
4.2.3 Revestimento das Espumas de PU.....	49
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	50
4.3.1 Viscosidade e massa específica dos fluidos de ensaio de sorção	50

4.3.2	Massa específica das espumas de PU	52
4.3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura de Emissão de Campo.....	52
4.3.4	Termogravimetria	52
4.3.5	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier	53
4.3.6	Resistência à compressão.....	53
4.3.7	Deformação Permanente à Compressão	53
4.3.8	Capacidade de Sorção Máxima	54
4.3.9	Capacidade de Sorção	56
4.3.10	Ângulo de Contato.....	57
4.3.11	Coefficiente de partição	58
4.3.12	Reutilização do sorvente	58
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	60
5.1	FLUIDOS DE ENSAIO DE SORÇÃO	60
5.2	DEFINIÇÃO DA FÓRMULA ÓTIMA DA ESPUMA DE PU	60
5.2.1	Massa específica.....	61
5.2.2	Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo.....	62
5.2.3	Capacidade de Sorção Máxima	63
5.2.4	Resistência à Compressão.....	66
5.2.5	Deformação Permanente à Compressão	67
5.3	CARACTERIZAÇÃO DAS ESTRUTURAS DE CARBONO.....	68
5.3.1	Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo.....	69
5.3.2	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier	73
5.4	CARACTERIZAÇÃO DAS ESPUMAS DE POLIURETANO REVESTIDAS	74
5.4.1	Massa específica.....	74
5.4.2	Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo.....	80
5.4.3	Ângulo de contato.....	88
5.4.4	Capacidade de sorção.....	92
5.4.5	Reutilização.....	101
5.4.6	Coefficiente de partição	105
5.4.7	Resistência à compressão.....	106
5.4.8	Deformação permanente à compressão	107
5.4.9	Termogravimetria	108
5.4.10	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier	111

6 CONCLUSÃO.....	113
7 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	114
8 PUBLICAÇÕES E SUBMISSÕES	115
REFERÊNCIAS.....	116

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Derramamentos de óleo com mais de 700 toneladas de 1970 a 2016 (adaptado de ITOFF)	22
Figura 2. Sorção: adsorção e absorção (adaptado de SCIENTIA).	26
Figura 3. Espuma de células abertas (a); e espuma de células fechadas (b).	30
Figura 4. Reação de obtenção de PU (adaptado de CHATTOPADHYAY; WEBSTER, 2009).	31
Figura 5. Reações na formação de espumas de poliuretano: (a) primeiro estágio; (b) estágio de decomposição e (c) formação de uréia (adaptado de Eaves, 2004).	31
Figura 6. Estrutura de espumas: poro e célula (adaptado de KANG <i>et al.</i> , 2007).	32
Figura 7. Representação esquemática de diferentes alótropos de carbono: (a) grafite; (b) diamante;(c) fulereno; (d) nanotubo de carbono de parede simples; (e) nanotubo de carbono de parede múltipla; (f) grafeno (ZARBIN; OLIVEIRA, 2013).	33
Figura 8. Estrutura de um nanotubo de carbono (adaptado de HOU <i>et al.</i> , 2015).	35
Figura 9. Estrutura de grafite (adaptado de GOMES; MATSUSHIMA; BALDAN, 2015)...	35
Figura 10. Esquema de obtenção de estruturas de carbono pelos processos <i>top-down</i> e <i>bottom-up</i> (adaptado de HABIBA <i>et al.</i> , 2014).	37
Figura 11. Esquema do processo de obtenção do óxido de grafeno reduzido (ZARBIN; OLIVEIRA, 2013).	38
Figura 12. Fluxograma das etapas do estudo.	41
Figura 13. Fluxograma de obtenção de espuma flexível de PU do estudo.	48
Figura 14. Revestimento das espumas de PU com estruturas alotrópicas de carbono (adaptado de CHEN <i>et al.</i> , 2015).....	50
Figura 15. Dispositivo para ensaio de deformação permanente à compressão (adaptado de CTB).....	54
Figura 16. Shaker com agitação horizontal e câmara com controle de temperatura Certomat H.	57
Figura 17. Obtenção do ângulo de contato através do programa <i>Surftens 3.0</i>	58
Figura 18. Esquema da extração do sorvato após ensaio de sorção (adaptado de FIGUEIRA; ALMEIDA; LUZ, 2004).	59
Figura 19. Fotografias das amostras: (a) PU8; (b) PU14; (c) PU20; (d) PU35 e (e) PU50. ...	61
Figura 20. Micrografias no MEG-FEG das amostras: (a) PU8; (b) PU14; (c) PU20; (d) PU35; (e) PU50; (f) superfície aproximada das espumas.	62

Figura 21. Capacidade de sorção máxima em querosene, óleo de soja, óleo SAE 20W50 e petróleo para as amostras: PU8, PU14, PU20, PU35 e PU50.	64
Figura 22. Curvas de compressão <i>versus</i> deformação das amostras: PU8; PU14; PU20; PU35 e PU50.	66
Figura 23. Deformação permanente <i>versus</i> compressão das amostras: PU8; PU14; PU20; PU35 e PU50.	68
Figura 24. Micrografias no MEG-FEG das amostras: GF (a, b) e GM (c, d).	69
Figura 25. Micrografias no MEG-FEG das amostras: OGC (a, b); OGSF (c, d) e OGSM (e, f).	70
Figura 26. Micrografias no MEG-FEG das amostras: NTCPS (a, b); NTCPS–OH (c, d) e NTCPS–COOH (e, f).	71
Figura 27. Micrografias no MEG-FEG das amostras: NTCPM (a, b, c); NTCPM–COOH (d, e, f) e NTCPM–NH ₂ (g, h).	72
Figura 28. Espectro de FTIR das amostras de OGSM e OGC.	73
Figura 29. Dispersão da estrutura de carbono e revestimento homogêneo da amostra PU.NTCPM–COOH.et.	80
Figura 30. Micrografias das amostras: PU.GM.et (a, b, c) e PU.GM.ep (d, e, f).	81
Figura 31. Micrografias no MEG-FEG da amostra PU.OGSM.et (a, b, c).	82
Figura 32. Micrografias no MEG-FEG das amostras: PU.OGC.et (a, b, c) e PU.OGC.ep (d, e, f).	82
Figura 33. Micrografias no MEG-FEG das amostras: PU.NTCPS.et (a, b, c) e PU.NTCPS.ep (d, e, f).	83
Figura 34. Micrografias no MEG-FEG das amostras: PU.NTCPS–OH.et (a, b, c) e PU.NTCPS–OH.ep (d, e, f).	84
Figura 35. Micrografias no MEG-FEG das amostras: PU.NTCPS–COOH.et (a, b, c) e PU.NTCPS–COOH.ep (d, e, f).	85
Figura 36. Micrografias no MEG-FEG das amostras: PU.NTCPM.et (a, b, c) e PU.NTCPM.ep (d, e, f).	86
Figura 37. Micrografias no MEG-FEG das amostras: PU.NTCPM–NH ₂ .et (a, b, c) e PU.NTCPM–NH ₂ .ep (d, e, f).	87
Figura 38. Micrografias no MEG-FEG das amostras: PU.NTCPM–COOH.et (a, b, c).	87
Figura 39. Fotografias das amostras PU8 (a, b, c, d) e PU8.OGSM.et (e, f, g, h) durante o ensaio de sorção estático em meio homogêneo nos fluidos: querosene (a, e), óleo de soja (b, f), óleo SAE 20W50 (c, g) e petróleo (d, h).	92

Figura 40. Capacidade de sorção estática em meio homogêneo (querosene, óleo de soja, óleo SAE 20W50 e petróleo) para as amostras: PU8; PU.GM.et; PU.GM.ep; PU.OGSM.et; PU.OGC.et; e PU.OGC.ep.	93
Figura 41. Capacidade de sorção estática em meio homogêneo (querosene, óleo de soja, óleo SAE 20W50 e petróleo) para as amostras: PU8; PU.NTCPS.et; PU.NTCPS.ep; PU.NTCPS–OH.et; PU.NTCPS–OH.ep; PU. NTCPS–COOH.et; e PU.NTCPS–COOH.ep.....	95
Figura 42. Capacidade de sorção estática em meio homogêneo (querosene, óleo de soja, óleo SAE 20W50 e petróleo) para as amostras: PU8; PU.NTCPM.et; PU. NTCPM.ep; PU. NTCPM–NH ₂ .et; PU. NTCPM–NH ₂ .ep; e PU. NTCPS–COOH.et.	96
Figura 43. Ensaio de sorção estático em meio heterogêneo das amostras: (a) PU.OGSM.et e (b) PU8.	99
Figura 44. Capacidade de sorção por ciclo das amostras: PU8; PU.GM.et; PU.OGSM.et; PU.NTCPS–COOH.et; e PU.NTCPM–COOH.et.	102
Figura 45. Fotografias após ensaio de reutilização das amostras: PU8 (a); PU.GM.et (b); PU.OGSM.et (c); PU.NTCPS–COOH.et (d); e PU.NTCPM–COOH.et (e).	103
Figura 46. Saturação das amostras: PU8; PU.GM.et; PU.OGSM.et; PU.NTCPS–COOH.et; e PU.NTCPM–COOH.et.....	104
Figura 47. Fotografias do ensaio de coeficiente de sorção das amostras: PU.GM.et (a); PU.OGSM.et (b); PU.NTCPS–COOH.et (c); e PU.NTCPM–COOH.et (d).....	105
Figura 48. Curvas de compressão <i>versus</i> deformação das amostras: PU8; PU.GM.et; PU.OGSM.et; PU.NTCPS–COOH.et; e PU.NTCPM–COOH.et.....	106
Figura 49. Deformação permanente por compressão das amostras PU8; PU.GM.et; PU.OGSM.et; PU.NTCPS–COOH.et; e PU.NTCPM–COOH.et.....	108
Figura 50. Curva termogravimétrica das amostras: PU8; PU.GM.et; PU.OGSM.et; PU.NTCPS–COOH.et; e PU.NTCPM–COOH.et.	109
Figura 51. Espectro de FTIR das amostras de PU8 (a), PU8.GM.et (b), PU8.OGSM.et (c), PU8.NTCPS–COOH.et (d) e PU8.NTCPM–COOH.et (e).	111

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Fórmula geral de espuma de PU (adaptado, UNIVAR, 2016).....	43
Tabela 2. Partes de água e cloreto na formulação de espuma PU (adaptado, UNIVAR, 2016).	43
Tabela 3. Percentagem de silicone na formulação de espuma de PU (UNIVAR, 2016).....	44
Tabela 4. Percentagem de amina na formulação de espuma de PU (UNIVAR, 2016).	44
Tabela 5. Percentagem de octoato de estanho na formulação de espuma de PU (UNIVAR, 2016).	45
Tabela 6. Quantidades calculadas de TDI, silicone, amina e octoato para as formulações de espuma PU.....	46
Tabela 7. Formulação das espumas PU do estudo expressos em pphp.....	46
Tabela 8. Fator de caixa para as formulações de espuma PU.	47
Tabela 9. Formulação das espumas PU expressa em massa.	47
Tabela 10. Classificação de fluidos para ensaio de sorção (adaptado de ASTM F726-12)....	51
Tabela 11. Calibração dos picnômetros para determinação da massa específica dos fluidos utilizados nos ensaios de sorção.	51
Tabela 12. Massa específica, viscosidade e tempo de dessorção dos fluidos utilizados nos ensaios de sorção.	60
Tabela 13. Massa específica das espumas de PU desenvolvidas.....	61
Tabela 14. Capacidade de sorção máxima experimental para as amostras PU8, PU14, PU20, PU35 e PU50.	64
Tabela 15. Capacidade de sorção máxima teórica das amostras: PU8, PU14, PU20, PU35 e PU50.....	65
Tabela 16. Vibrações e atribuições de FTIR das amostras OGSM, OGSF e OGC.	74
Tabela 17. Massas específicas e fotografias das amostras: PU8; PU.GF.et; PU.GF.ep; PU.GM.et; e PU.GM.ep.	76
Tabela 18. Massas específicas e fotografias das amostras: PU.OGC.et; PU.OGC.ep; PU.OGSF.et; PU.OGSF.ep; PU.OGSM.et; e PU.OGSM.ep.	77
Tabela 19. Massas específicas e fotografias das amostras: PU.NTCPS.et; PU.NTCPS.ep; PU.NTCPS–OH.et; PU.NTCPS–OH.ep; PU.NTCPS–COOH.et; e PU.NTCPS–COOH.ep...	78

Tabela 20. Massas específicas e fotografias das amostras: PU.NTCPM.et; PU.NTCPM.ep; PU.NTCPM–NH ₂ .et; PU.NTCPM–NH ₂ .ep; PU.NTCPM–COOH.et; e PU.NTCPM–COOH.ep.	79
Tabela 21. Ângulo de contato das amostras: PU8; PU.GM.et; PU.GM.ep; PU.OGC.et; PU.OGC.ep; e PU.OGSM.et.	89
Tabela 22. Ângulo de contato das amostras: PU.NTCPS.et; PU.NTCPS.ep; PU.NTCPS–OH.et; PU.NTCPS–OH.ep; PU.NTCPS–COOH.et; e PU.NTCPS–COOH.ep.	90
Tabela 23. Ângulo de contato das amostras: PU.NTCPM.et; PU.NTCPM.ep; PU.NTCPM–NH ₂ .et; PU.NTCPM–NH ₂ .ep; e PU.NTCPM–COOH.et.	91
Tabela 24. Capacidade de sorção estática em meio homogêneo das amostras: PU8; PU.GM.et; PU.OGSM.et; PU.NTCPS–COOH.et; e PU.NTCPM–COOH.et.	97
Tabela 25. Sorção estática em meio heterogêneo (petróleo/água) das amostras: PU8; PU.GM.et; PU.OGSM.et; PU.NTCPS–COOH.et; e PU.NTCPM–COOH.et.	98
Tabela 26. Sorção dinâmica em meio heterogêneo e fotografias das amostras: PU8; PU.GM.et; PU.OGSM.et; PU.NTCPS–COOH.et; e PU.NTCPM–COOH.et.	100
Tabela 27. Dados de capacidade de sorção por ciclo das amostras: PU8; PU.GM.et; PU.OGSM.et; PU.NTCPS–COOH.et; e PU.NTCPM–COOH.et.	102
Tabela 28. Dados da curva de compressão <i>versus</i> deformação das amostras: PU8; PU.GM.et; PU.OGSM.et; PU.NTCPS–COOH.et; e PU.NTCPM–COOH.et.	107
Tabela 29. Dados das curvas TG para as amostras: PU8; PU.GM.et; PU.OGSM.et; PU.NTCPS–COOH.et; e PU.NTCPM–COOH.et.	110
Tabela 30. Frequências e atribuições de FTIR das amostras PU8, PU8.GM.et, PU8.OGSM.et, PU8.NTCPS–COOH.et e PU8.NTCPM–COOH.et.	112

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Capacidade de sorção de diferentes materiais.	25
Quadro 2. Nomenclatura das amostras	42

SIGLAS, SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

ρ – Massa específica

A – Quantidade de água

AM – Quantidade de amina

ANP – Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis

ASTM – *American Society for Testing and Materials*

ATR – Refletância total atenuada

C – Quantidade de cloreto de metileno

CSMT – Capacidade de sorção máxima teórica

DTG – Derivada da curva termogravimétrica

EUA – Estados Unidos da América

FC – Fator de caixa

FEG – *Field emission gun* (canhão de emissão de campo)

FTIR – Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

GF – Grafite em flocos

GM – Grafite micronizado

I – Índice de TDI

IMO – *International Maritime Organization*

IOGP – *International Association of Oil & Gas Producers*

ITOPF – *International Tanker Owners Pollution Federation*

LPOL – Laboratório de Polímeros

m – Massa

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

NTC – Nanotubo

NTCPM – Nanotubo de carbono de parede múltiplo

NTCPM–NH₂ – Nanotubo de carbono de parede múltipla funcionalizado com –NH₂

NTCPM–COOH – Nanotubo de carbono de parede múltipla funcionalizado com –COOH

NTCPS – Nanotubo de carbono de parede simples

NTCPS–OH – Nanotubo de carbono de parede simples funcionalizado com –OH

NTCPS–COOH – Nanotubo de carbono de parede simples funcionalizado com –COOH

V – Volume

O – Quantidade de octoato de estanho

OH – Número de hidroxilas do polioliol

OG – Óxido de grafeno

OGC – Óxido de grafeno comercial

OGSF – Óxido de grafeno sintetizado a partir do grafite em flocos

OGSM – Óxido de grafeno sintetizado a partir do grafite micronizado

P – Quantidade de polioliol

pphp – Partes por cem partes de polioliol

PU – Poliuretano

PU8 – Espuma de PU com massa específica teórica de 8 kg.m⁻³

PU14 – Espuma de PU com massa específica teórica de 14 kg.m⁻³

PU20 – Espuma de PU com massa específica teórica de 20 kg.m⁻³

PU35 – Espuma de PU com massa específica teórica de 35 kg.m⁻³

PU50 – Espuma de PU com massa específica teórica de 50 kg.m⁻³

PU.GF.ep – Espuma de PU revestida com GF em éter de petróleo

PU.GM.ep – Espuma de PU revestida com GM em éter de petróleo

PU.GF.et – Espuma de PU revestida com GF em etanol

PU.GM.et – Espuma de PU revestida com GM em etanol

PU.OGC.ep – Espuma de PU revestida com OGC em éter de petróleo

PU.OGC.et – Espuma de PU revestida com OGC em etanol

PU.OGSF.ep – Espuma de PU revestida com OGSF em éter de petróleo

PU.OGSF.et – Espuma de PU revestida com OGSF em etanol

PU.OGSM.ep – Espuma de PU revestida com OGSM em éter de petróleo

PU.OGSM.et – Espuma de PU revestida com OGSM em etanol

PU.NTCPM.ep – Espuma de PU revestida com NTCPM em éter de petróleo

PU.NTCPM.et – Espuma de PU revestida com NTCPM em etanol

PU.NTCPM-COOH.ep – Espuma de PU revestida com NTCPM-COOH em éter de petróleo

PU.NTCPM-COOH.et – Espuma de PU revestida com NTCPM-COOH em etanol

PU.NTCPM-NH₂.ep – Espuma de PU revestida com NTCPM-NH₂ em éter de petróleo

PU.NTCPM-NH₂.et – Espuma de PU revestida com NTCPM-NH₂ em etanol

PU.NTCPS.ep – Espuma de PU revestida com NTCPS em éter de petróleo

PU.NTCPS.et – Espuma de PU revestida com NTCPS em etanol

PU.NTCPS-COOH.ep – Espuma de PU revestida com NTCPS-COOH em éter de petróleo

PU.NTCPS-COOH.et – Espuma de PU revestida com NTCPS-COOH em etanol

PU.NTCPS-OH.ep – Espuma de PU revestida com NTCPS-OH em éter de petróleo

PU.NTCPS-OH.et – Espuma de PU revestida com NTCPS-OH em etanol

S – Quantidade de silicone

S* – Soma das quantidades de todos os reagentes da espuma

TDI – Tolueno diisocianato

TDI* – Quantidade de TDI

TG – Termogravimetria

RESUMO

A crescente exploração e transporte de petróleo e derivados em ambientes marinhos, adjuntos a descoberta do pré-sal na costa brasileira em 2006, trazem como preocupação potenciais desastres ambientais causados por acidentes de derramamento do petróleo em ambientes marinhos. Atualmente, vários materiais estão sendo desenvolvidos e estudados para minimizar os impactos ambientais causados por estes derramamentos de óleos. Entre esses materiais, o uso de materiais sorventes tem apresentado grande potencial para o tratamento de efluentes na separação e coleta do óleo do meio aquoso. Neste estudo foi desenvolvido um material sorvente a partir de espuma de poliuretano revestida com formas alotrópicas de carbono com características hidrofóbicas e oleofílicas, reutilizável e com capacidade de sorção superior aos produtos disponíveis atualmente no mercado para a remoção de óleo da superfície do mar. Para isso, foram formuladas espumas de poliuretano a partir de diferentes densidades teóricas (8, 14, 20, 35 e 50 kg.m⁻³), dentre as quais foi selecionada a amostra com melhor desempenho a partir da caracterização realizada quanto as propriedades mecânicas e de sorção das mesmas. Com a espuma definida (espuma de massa específica teórica de 8 kg.m⁻³), foram avaliados dois métodos de revestimento, no qual a espuma selecionada foi adicionada a uma dispersão de estrutura de carbono previamente sonificada, variando o solvente utilizado (etanol e éter de petróleo). Além disso, foram sintetizados dois óxidos de grafeno, a partir de grafite em flocos e grafite micronizado. As nanoestruturas de carbono (grafite, grafeno e nanotubos de carbono) foram dispersadas em solução por sonificação para revestir quimicamente as espumas, com o objetivo de torná-las seletivas ao óleo. As espumas revestidas (sorventes) foram caracterizadas quanto a morfologia, propriedades mecânicas, térmicas, de sorção e reutilização. As amostras desenvolvidas com melhor desempenho foram as revestidas com grafite micronizado, óxido de grafeno reduzido sintetizado a partir de grafite micronizado, nanotubos de carbono de parede simples funcionalizados com -COOH e nanotubos de carbono de parede múltipla funcionalizados com -COOH, os quais apresentaram uma capacidade de sorção de aproximadamente 64, 65, 70 e 58 g.g⁻¹, o qual para a espuma sem revestimento era de 18 g.g⁻¹ em petróleo. Esses sorventes desenvolvidos apresentaram características hidrofóbicas e oleofílicas, além de apresentarem um bom desempenho no ensaio de reutilização e a saturação com a aplicação dos revestimentos foi reduzida de 48 a 76% em relação a espuma sem revestimento. Dessa forma, foi possível obter um sorvente reutilizável com características hidrofóbicas e oleofílicas, e com alta capacidade de sorção com grande potencial para ser utilizado na remediação de desastres envolvendo o derramamento de petróleo e seus derivados.

Palavras-chaves: Espumas de poliuretano, estruturas de carbono, síntese de grafeno, sorventes.

ABSTRACT

The growing exploration and transportation of oil and by-products in marine environments, together with the discovery of the pre-salt in the Brazilian coast in 2006, brings potential environmental disasters caused by accidents of oil spillage in marine environments. Several materials are currently being developed and studied to minimize the environmental impacts caused by these oil spills. Among these materials, the use of sorbent materials for the effluent treatment in the separation and collection of oil from the aqueous environment. In this study, a sorbent material was developed from polyurethane foam coated with allotropic forms of carbon, with hydrophobic and oleophilic characteristics, reusable and with a higher sorption capacity than the products currently on the market for oil removal from the surface of the sea. For this, polyurethane foams were formulated from different theoretical densities (8, 14, 20, 35 and 50 kg.m⁻³), among which samples with better performance were selected from the characterization related to mechanical and sorption properties. With a defined foam (theoretical specific mass foam of 8 kg.m⁻³), two coating methods were evaluated, was added to a pre-sonicated carbon backbone dispersion, varying the solvent used (ethanol and Petroleum ether). In addition, two oxides of graphene were synthesized from flake graphite and micronized graphite. The carbon nanostructures (graphite, graphene and carbon nanotubes) were dispersed in solution by sonification to chemically coat the foams in order to make them selective to oil. The coated foams (sorbents) were characterized as morphology, mechanical, thermal, sorption and reuse properties. The best results were obtained for the samples coated with micronized graphite, single wall carbon nanotubes functionalized with –COOH and multiple wall carbon nanotubes functionalized with –COOH, which presented a sorption oil capacity of approximately 64, 65, 70 and 58 g.g⁻¹, which for uncoated foam was 18 g.g⁻¹. These developed sorbents presented hydrophobic and oleophilic characteristics, fine performance in the reuse test and a reduction of saturation with application of the coatings in relation to uncoated foam between 48 and 76%. Thus, it was possible to obtain a reusable sorbent with hydrophilic and oleophilic characteristics, high sorption capacity and great potential to be used in the remediation of disasters involving the spillage of oil and others.

Keywords: Polyurethane foams, carbon nanostructures, graphene synthesis, sorbents.

1 INTRODUÇÃO

O crescimento mundial na exploração e consumo do petróleo e derivados, tem aumentado a preocupação com desastres envolvendo o derramamento destes em ambientes marinhos e terrestres. Após a descoberta da camada de pré-sal na costa brasileira, essa preocupação vem aumentando, uma vez que há riscos de vazamento deste material desde o momento da extração até seu consumo, envolvendo o transporte comumente feito através de tubulações. Atualmente, vários materiais estão sendo desenvolvidos e estudados para minimizar os impactos ambientais causados por estes derramamentos de óleos. Entre esses materiais, o uso de materiais sorventes tem apresentado grande potencial para o tratamento de efluentes na separação e coleta do óleo do meio aquoso.

O desenvolvimento de materiais sorventes a base de espumas de poliuretano (PU) é crescente por possuírem uma estrutura tridimensional porosa, apresentarem elevado volume de espaços vazios, apresentarem resistência física e química, flexibilidade, baixa densidade e um custo de produção relativamente baixo. Contudo, o PU é uma molécula bifuncional, que contém moléculas polares e apolares, e com isso, apresenta baixa seletividade a somente materiais oleofílicos, sorvendo então, tanto água quanto óleo, quando submetida a um sistema heterogêneo água/óleo (ANNUNCIADO, 2005; LI *et al.*, 2015).

A produção de materiais hidrofóbicos, os quais repelem água, e oleofílicos, os quais atraem óleos, se desenvolve em duas etapas, sendo elas: a obtenção de um material com morfologia porosa; e o revestimento desse material com moléculas que formem ligações com os grupos hidrofílicos da superfície do mesmo (ASTHANA *et al.*, 2014). Aplicando esse conceito na utilização de espuma PU como um material sorvente, estudos comprovam a possibilidade de revesti-las com nanoestruturas de carbono para melhorar suas características de sorção (LI *et al.*, 2015; KESHAVARZ *et al.*, 2015). Com esse processo, é possível obter materiais com propriedades mecânicas, térmicas e elétricas superiores aos materiais convencionais com o uso da nanotecnologia, além de promover a ampliação das características de sorventes desse material, tais como: elevada capacidade de sorção, seletividade, resistência mecânica, estabilidade térmica, características oleofílicas e hidrofóbicas.

Este projeto propõe o desenvolvimento um material reutilizável, com características hidrofóbicas e oleofílicas, e com capacidade de sorção superior aos produtos existentes para a remoção de óleo da superfície do mar. Foram formuladas espumas de PU com diferentes massas específicas, dentre as quais foi selecionada a amostra com melhor desempenho a partir da caracterização quanto as propriedades mecânicas e propriedades de sorção das mesmas. Com a

espuma definida, as nanoestruturas de carbono (grafite, grafeno e nanotubos de carbono) foram utilizadas para revestir quimicamente as espumas. As espumas revestidas foram caracterizadas quanto a morfologia, propriedades mecânicas, térmicas, capacidade de sorção e de reutilização.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAL

Este trabalho tem como objetivo desenvolver sorventes hidrofóbicos e oleofílicos com espumas de PU revestidas quimicamente com diferentes estruturas de carbono.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolver formulações de espumas de PU com diferentes morfologias de células e massas específicas;
- Desenvolver métodos de obtenção de formas alotrópicas de carbono (sintetizar óxido de grafeno a partir de grafite em flocos e micronizado);
- Avaliar diferentes métodos de impregnação da superfície das espumas de PU com estruturas de carbono (grafite, grafeno e nanotubos de carbono);
- Desenvolver sorventes a partir da fórmula ótima PU revestidas com estruturas alotrópicas de carbono.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 DESASTRES AMBIENTAIS COM DERRAMAMENTO DE ÓLEO EM OCEANOS

O crescimento na exploração de petróleo e no transporte deste e seus derivados em ambientes marinhos aumentou a preocupação com potenciais desastres ambientais causados por acidentes envolvendo o derramamento destes produtos. Esses derramamentos causam desastrosas consequências ao ambiente, saúde humana, economia e gestão dos recursos não renováveis. O consumo mundial atinge cerca de 14 bilhões de litros de petróleo por dia e aproximadamente 60% deste óleo chega ao seu destino por via marítima. (LIM; HUNAG, 2007; SHENKMANN; STOKSTAD, 2010; OPEC, 2012).

Em âmbito mundial, a produção de petróleo foi de 91,7 milhões de barris em 2015 e de 92,2 milhões em 2016. No Brasil, foram produzidos 2,6 milhões de barris por dia, assumindo a nona posição no ranking mundial, e em primeiro lugar estão os Estados Unidos (EUA) com uma produção diária de 12,4 milhões barris, o que corresponde a 13,4% do total mundial em 2016. Com relação ao consumo do petróleo em 2016, os EUA também assumiram a primeira posição com 19,6 milhões de barris por dia, seguido da China com 12,4 milhões e a Índia com 4,5 milhões. O Brasil se encontra na sétima posição consumindo 3 milhões de barris por dia (ANP, 2017).

Estima-se que aproximadamente 3,2 bilhões de toneladas de petróleo contaminam ambientes aquáticos todos os anos. Muitos desastres envolvendo derramamento de petróleo e seus derivados em ambientes marinhos foram reportados nos últimos anos, o que é apresentado na Figura 1 através do levantamento feito pelo *International Tanker Owners Pollution Federation* (ITOPF) de derramamentos acima de 700 toneladas de petróleo e derivados registrados de 1970 a 2016. No período de 1970-79 foram registrados em média 24,5 derramamentos por ano, de 1980-89 foram de 9,4 por ano, de 1990-99 foram 7,7, de 2000-09 foram 3,2 e de 2010-16 foram 1,7 derramamentos por ano. Isso mostra que de 1970 a 2016 o número de derramamentos foi notavelmente reduzido em, aproximadamente, 93%, o que está acontecendo de forma progressiva com o passar dos anos. Apesar de diminuir a quantidade de derramamentos, ainda não foram completamente estagnados, o que gera a necessidade de as empresas estarem preparadas com tecnologias de ponta para a remediação destes derramamentos quando ocorrerem.

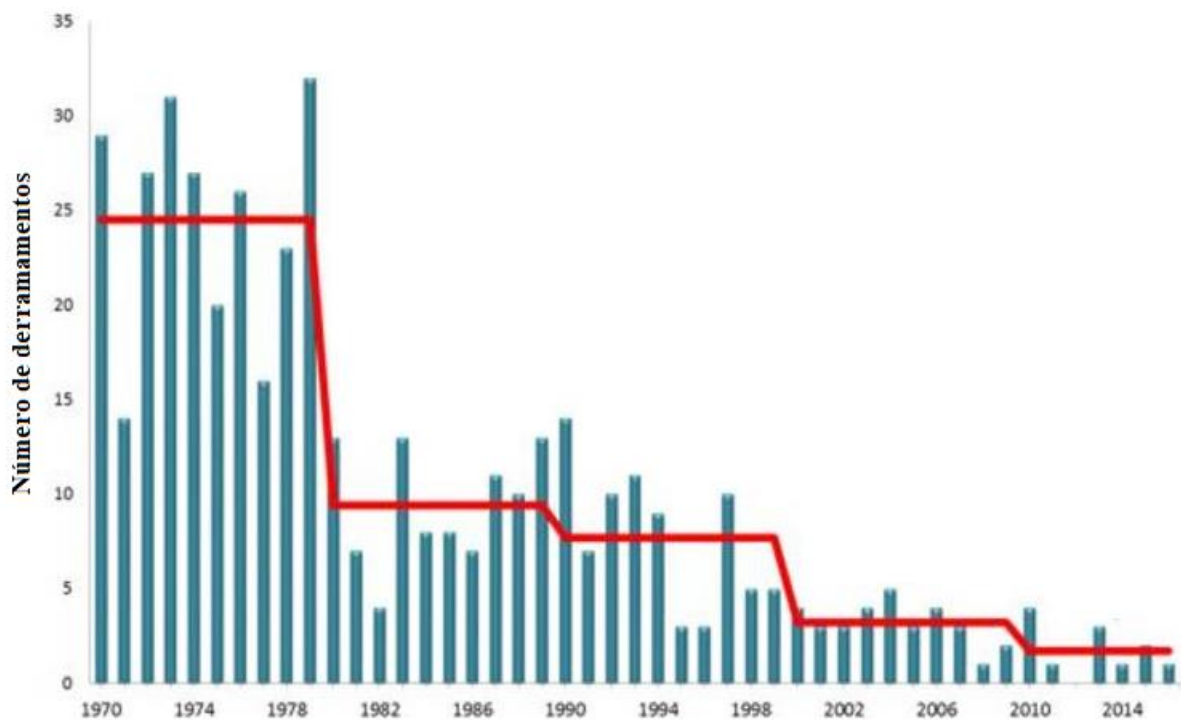


Figura 1. Derramamentos de óleo com mais de 700 toneladas de 1970 a 2016 (adaptado de ITOPF¹)

Na costa brasileira, em 2004, devido à uma explosão de cargueiro chileno, cerca de um milhão de litros de metanol e cinco milhões de litros de óleo combustível vazaram no mar, no Paraná. Destes, apenas foram recuperados cerca de 1,2 milhões de litros de óleo e 2,3 milhões de litros de água oleosa. Em 2011, foram derramados 588 mil litros de petróleo na Bacia de Campos no Rio de Janeiro (empresa americana Chevron). Em 2012, houve um vazamento de petróleo da empresa Transpetro, no qual 1,2 mil litros de petróleo atingiram a orla de Tramandaí e em 2014 um vazamento de 4 mil litros. Em 2016, outro vazamento de 3 mil litros de petróleo na empresa Transpetro atingiu a orla de Tramandaí (ANP, 2016).

Especialistas em poluição enfatizam que os acidentes deixam marcas por vinte anos ou mais e que a recuperação é sempre muito longa e difícil, mesmo com ajuda humana. O petróleo, quando liberado na água espalha-se de maneira imediata. Sua ação e de seus subprodutos prejudicam a aeração e a iluminação natural do ambiente marinho devido à formação de um filme insolúvel na superfície, consequentemente causando efeitos nocivos na fauna e flora. Além disso, por estar na forma bruta, o petróleo é mais resistente à degradação e atenuação natural do que os compostos dissolvidos, e ainda possui muitos compostos voláteis os quais começam a evaporar assim que o derramamento ocorre (SHENKMANN; STOKSTAD, 2010; PENG *et al.*, 2014; ENVIRONMENTAL, 2017).

¹ Disponível em: <http://wwz.cedre.fr/en/Our-resources/Spills>. Acesso em: 15 de setembro de 2017.

Os efeitos dos derrames de óleo não se limitam ao meio ambiente. Existem efeitos imediatos sobre humanos, peixes, animais, aves e animais selvagens em geral, principalmente devido ao contato direto com o óleo derramado, incluindo a respiração dos componentes de óleo volatilizado (hidrocarbonetos) do derramamento, o contato direto com o meio ambiente poluído com componentes de óleo derramado (alguns dos quais podem persistir por muito tempo), como beber água poluída ou respirar partículas de poeira poluídas, bem como o consumo de alimentos poluídos – em qualquer nível dentro da cadeia alimentar, com maior risco de poluição alimentar nos níveis mais altos da cadeia alimentar, isto é, seres humanos e animais (ENVIRONMENTAL, 2017).

3.2 TÉCNICAS DE REMEDIAÇÃO

Para minimizar os impactos ocasionados em derramamento de óleos, vários métodos são utilizados, tais como: dispersantes; *skimmers*; barreiras de contenção; queima *in situ*; remoção manual; biorremediação e sorventes. A seleção do método a ser empregado depende do tipo de ecossistema em questão, tipo de óleo derramado e alguns fatores técnicos relacionados com a operação, equipamentos e custos de operação. Muitas vezes é necessária a combinação destes métodos (CANTAGALLO; MILANELLI; DIAS-BRITO, 2007).

3.2.1 Dispersantes

Os dispersantes são formulações químicas de natureza orgânica utilizados para remover o óleo da superfície da água. São compostos principalmente por surfactantes e solventes, os quais são pulverizados nas manchas de óleo, acelerando o processo de dispersão natural do mesmo. A aplicação de dispersantes depende do tipo de óleo, condições do tempo, dimensão e localização da mancha, tipo de embarcações e de aeronaves disponíveis para a aplicação dos mesmos (GRAIG *et al.*, 2012).

3.2.2 *Skimmers*

Os *skimmers* são equipamentos utilizados para recolher o óleo sobrenadante por meio de sucção, com dispositivos mecânicos como bombas e sistemas à vácuo. A aplicação destes equipamentos depende principalmente das condições meteorológicas e, geralmente, são utilizados após a contenção do óleo com barreiras de contenção (NOBREGA, 2014).

3.2.3 Barreiras de contenção

As barreiras de contenção são utilizadas para conter a mancha de óleo concentrando-a, bloqueando-a ou direcionando-a para áreas menos vulneráveis ou mais favoráveis ao seu recolhimento. Na grande maioria das vezes, este método é utilizado em conjunto com os demais métodos, uma vez que este é apenas para conter a mancha de óleo (NOBREGA, 2014).

3.2.4 Queima *in situ*

A queima *in situ* é uma técnica que se baseia na combustão controlada de vapores de hidrocarbonetos provenientes de vazamentos de óleo. Com esta técnica, é possível reduzir rapidamente o volume de óleo derramado, diminuindo significativamente a necessidade de coletar, armazenar, transportar e descartar o óleo recolhido, além de poder ser utilizado em qualquer habitat e na maioria dos óleos. Existem vários problemas que limitam o uso desta técnica, tais quais o risco de espalhamento ou perda de controle do fogo, a emissão de gases tóxicos, a formação de resíduos densos que podem afundar, os quais devem ser recolhidos após a queima, bem como questões de segurança (GRAIG *et al.*, 2012; IOGP, 2016).

3.2.5 Remoção manual

A remoção manual é o método mais trabalhoso, porém muito utilizado atualmente e sem nenhum risco adicional ao meio ambiente. Como ferramentas são utilizadas pás, rodos, baldes, carrinhos de mão, entre outros, e geralmente é praticado em costões rochosos, praias e principalmente em locais restritos, nos quais as demais técnicas não podem ser aplicadas (GRAIG *et al.* 2012).

3.2.6 Biorremediação

A biorremediação se baseia em um mecanismo natural de limpeza e remoção do óleo utilizando micro-organismos para detoxificar áreas contaminadas. Este método é composto por três etapas: a estimulação da atividade de micro-organismos indígenas; a inoculação de sítios contaminados com microrganismos específicos em transformar determinados poluentes; e a aplicação de enzimas imobilizadas. Geralmente, essa técnica é utilizada conjugada com outras (GRAIG *et al.* 2012).

3.2.7 Sorventes

Entre as existentes, geralmente o uso de sorventes é considerado uma medida de remediação promissora, pois pode remover e recuperar eficientemente o óleo da superfície da água. Os sorventes recuperam o óleo para dentro do material poroso ou na sua superfície, e depois de saturados são substituídos. A vantagem deste método é que, ao adicioná-lo em uma área com óleo derramado, o óleo se transfere para o mesmo mudando da fase líquida para semi-líquida sem alterar a composição química do sorvente, o que facilita a remoção do óleo da área afetada, uma vez que é necessário apenas retirar o material sorvente do local. (ADEBAJO *et al.*, 2003; LIU *et al.*, 2013).

Para que sejam eficientes, os sorventes devem repelir a água, de modo que não permitam a entrada desta nos seus poros. São divididos em duas categorias: natural (orgânico e inorgânico) e sintético. Os naturais apresentam baixo custo e são facilmente encontrados, podendo o orgânico sorver óleo de 3 a 15 vezes o seu peso e o inorgânico 4 a 20 vezes o seu peso. Já os sintéticos, podem sorver óleo até 70 vezes o seu peso (ADEBAJO *et al.*, 2003; MIRANDA; ANJOS; MOREIRA, 2014). O Quadro 1 apresenta valores de capacidade de sorção para diferentes materiais.

Quadro 1. Capacidade de sorção de diferentes materiais.

Material	Capacidade de sorção (g.g⁻¹)	Óleo (s)	Referência
Vermiculita hidrofobizada	5,7 - 6,8	HD SAE 40	França; Luz (2002)
Algodão	30,5 - 40,0	Petróleo	Johnson; Manjrekar; Halligan (1973) e Singh <i>et al.</i> (2013)
Grafite esfoliado	60,0 - 80,0	Quatro tipos de petróleo pesado	Toyoda; Inagaki (2003)
Grafite expandido	32,0	Óleo bruto	Qi <i>et al.</i> (2011)
Fibras de PP	6,5 - 10,5 / 9,0 - 13,0 / 10,0 / 11,0 / 6,0	Petróleo / Petróleo intemperizado / lubrificante / de amendoim / diesel	Wei <i>et al.</i> (2003), Teas <i>et al.</i> (2001) e Wu <i>et al.</i> (2014)
Espuma de PU tratada com SiO ₂ e gasolina	103,0 / 108,0 / 95,0	Óleo lubrificante / amendoim / diesel	Wu <i>et al.</i> (2014)
Espuma de PU modificada por <i>grafting</i>	50,0 / 69,0 / 59,9	Diesel / querosene / petróleo	Li; Liu; Yang (2012) e Tanobe (2007)
Espuma de PU revestida com grafeno	60 - 160	Óleo e sorventes orgânicos	Liu <i>et al.</i> (2013)
Espuma de NTC com grafeno	8 - 140	Óleo do compressor e sorventes orgânicos	Dong <i>et al.</i> (2012)
Espuma de óxido de grafeno reduzido	5 - 40	Clorobenzeno, tolueno, petróleo, óleo motor e outros.	Liu <i>et al.</i> (2013)
Espuma de NTC	8 - 180	Óleo e sorventes orgânicos	Bi <i>et al.</i> (2013)

Nos últimos anos, o processo de sorção tem aparecido como uma técnica de grande potencial para o tratamento de efluentes industriais e uma alternativa eficiente e econômica na remediação de áreas degradadas por derramamento de óleos. Um dos maiores desafios no desenvolvimento de sorventes é obter um sistema com alta capacidade de sorção, baixo custo de produção, possibilidade de produção em grande escala, tempo de armazenamento sem que ocorra a deterioração do sistema, alta seletividade ao óleo e reutilizável (ZHU *et al.*, 2011).

3.3 SORÇÃO

O fenômeno de sorção é o processo de transferência de massa (solvato) de partículas sólidas (sorvente) envolvendo os fenômenos de adsorção e absorção, conforme esquematizado na Figura 2. A adsorção ocorre quando o adsorbato (solvato) fica retido na superfície do sorvente (adsorvente), o qual deve ser selecionado de acordo com o solvato em questão, já que o sorvente deve ser insolúvel ao mesmo. A absorção ocorre quando o absorvato (solvato) se difunde para dentro do absorvente (sorvente), aderindo-se a superfície interna. Este processo é baseado na afinidade química entre o sorvente e o solvato. O processo contrário ao da sorção, ou seja, a remoção dessas substâncias da superfície do sorvente é chamado de dessorção (ANNUNCIADO *et al.*, 2005; GOMIDE, 1998).

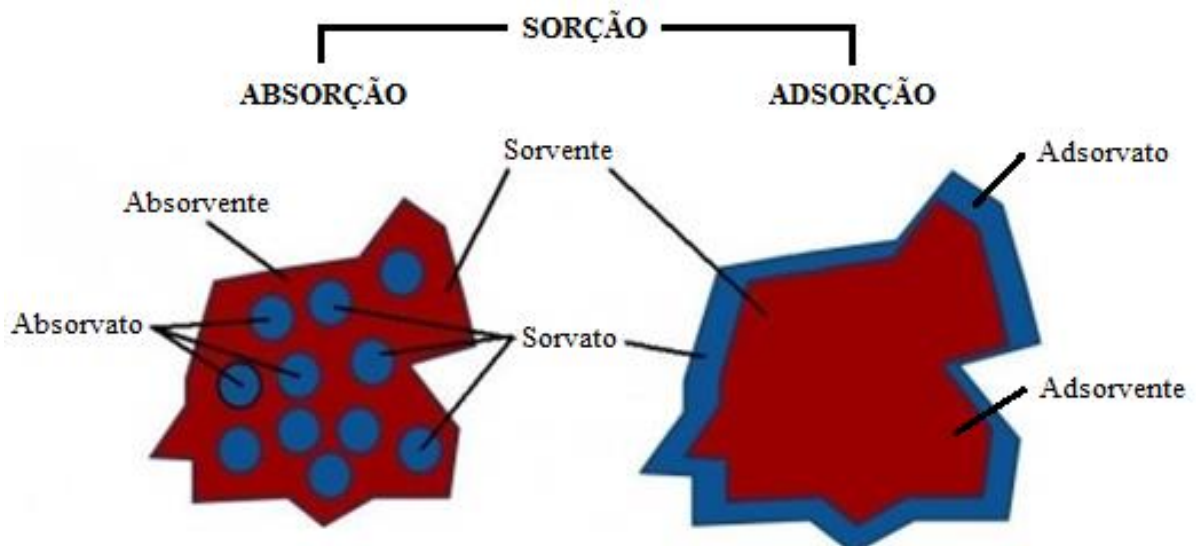


Figura 2. Sorção: adsorção e absorção (adaptado de SCIENTIA²).

² Disponível em: <https://sites.google.com/site/scientiaestpotentiaplus/dessorcao-termica>. Acesso em: 3 jun 2016.

Segundo Gomide (1998), adsorção é dividida em dois tipos: adsorção ativada e adsorção física.

3.3.1 Adsorção física

A adsorção física, ou de Van Der Waals, é um processo rápido e está relacionada uma interação fraca entre o sorvente e o sorvato, isso porque geralmente a adsorção física acontece em multicamadas. Dessa forma, pode ser revertida facilmente, liberando a substância sorvida. A energia envolvida nesse processo é de 1 a 10 kcal.mol⁻¹ e acontece a temperaturas mais baixas ou próximas da temperatura crítica do sorvato (GOMIDE, 1998).

3.3.2 Adsorção ativada

A adsorção ativada, também denominada quimissorção, está relacionada uma interação mais intensa entre o sorvente e o sorvato, sendo que as moléculas do sorvato se ligam quimicamente aos pontos ativos do sorvente, o que ocorre apenas em monocamada. A energia envolvida neste processo é de 10 a 100 kcal.mol⁻¹ e geralmente ocorre a temperaturas consideravelmente acima da temperatura crítica do sorvato. Dessa forma, a baixas temperaturas a adsorção ativada se torna um processo lento por não ter energia suficiente para atingir o equilíbrio termodinâmico (GOMIDE, 1998; DABROWSKI, 2001).

Os dois tipos de adsorção podem acontecer simultaneamente em um mesmo sorvente em temperaturas intermediárias, ou ainda, em temperaturas mais baixas pode ocorrer a adsorção física e em temperaturas mais altas a adsorção ativada (DABROWSKI, 2001).

3.3.3 Fatores que influenciam no processo de sorção

O processo de sorção é influenciado pela viscosidade do fluido, temperatura, massa específica do sorvente, área superficial, tensão superficial, pré-tratamentos e métodos de produção de sorventes, tempo de contato do sorvente com o óleo, porosidade, hidrofobicidade, agitação do meio (ZARO, 2014).

3.3.3.1 Viscosidade de fluido e temperatura

A viscosidade do fluido está diretamente relacionada com a temperatura, sendo que quanto maior for a temperatura, menor será sua viscosidade, a qual influencia na taxa de dispersão e espessura de manchas de óleo, além de afetar o processo de sorção em materiais sorventes. Com temperatura mais elevadas, o fluido escoar para o interior do sorvente com mais facilidade, em contrapartida, o fluido escoar mais rapidamente do sorvente durante o processo de dessorção (IMO, 2005; CETESB, 2014).

3.3.3.2 Massa específica e área superficial do sorvente

A massa específica dos sorventes está diretamente relacionada com sua capacidade de sorção. Como o teor de espaços vazios é reduzido com o aumento da sua massa específica, bem como a área superficial da fração sólida, o fluido acaba tendo menos espaço na estrutura do sorvente para assumir. Isso foi comprovado nos estudos de Abdullah, Rahmah e Man (2010), Toyoda e Inagaki (2003) e Tanobe (2007).

3.3.3.3 Tensão superficial do fluido

A tensão superficial é o efeito físico que ocorre quando um fluido está em contato com outros fluidos, gases ou sólidos. Ela faz com que a camada superficial de um líquido se comporte como uma membrana elástica esticada, a qual é causada pelas forças de coesão entre moléculas semelhantes, na qual a resultante vetorial é diferente na interface. Se tratando de sorção, quando essa tensão é elevada, o sorvente não submerge no fluido, impedindo que o processo de sorção aconteça (MANO; MENDES, 1999; FOX; PRITCHARD; McDONALD, 2010).

3.3.3.4 Porosidade do sorvente

A porosidade influencia diretamente na capacidade de sorção do sorvente por possibilitar a difusão rápida do óleo em sua estrutura. Contudo, quando o sorvente é composto por poros excessivamente grandes, o processo de escoamento do fluido para fora do mesmo pode ser aumentado demasiadamente, o que acarretará na redução da sua capacidade de sorção (RENGASAMY; DAS; KARAN, 2011).

3.3.3.5 Pré-tratamentos no sorvente

Para aumentar a capacidade de sorção e a hidrofobicidade do sorvente, e reduzir a tensão superficial entre o fluido e o sorvente, tem-se a possibilidade de tratar o sorvente, retirando ou adicionando grupos funcionais em sua superfície, o que altera suas propriedades. Wahi *et al.* (2013) afirmam que grupos funcionais como OH, C=O e C–O auxiliam na sorção de óleos.

3.3.3.6 Hidrofobicidade do sorvente

A hidrofobicidade refere-se à afinidade do sorvente com a água, a qual apresenta características polares. A classificação é feita da seguinte forma: hidrofílica quando tem afinidade com a água; e hidrofóbica quando não possui afinidade com a água, ou seja, repele água. Uma superfície é considerada hidrofóbica quando apresentar um ângulo de contato superior a 90° (CUNHA *et al.*, 2010; FENG *et al.*, 2002; LAZZARI *et al.*, 2017).

3.3.3.7 Tempo de contato do sorvente com o fluido

A capacidade de sorção é potencializada com o aumento do tempo de contato. Muitos estudos mostram um aumento da capacidade de sorção após um tempo mais longo de exposição ao óleo até que o limite de saturação seja atingido (SIMONOVIC *et al.*, 2009; FRANCO, PÉRES, NASSAR, 2014; SAYED; ZAYED, 2006).

3.3.3.8 Condições do meio

As condições do meio podem variar entre sistema estático ou dinâmico e entre meio homogêneo e heterogêneo, sendo que estes podem ser combinados entre si, ou seja, pode-se colocar em uma condição de sistema dinâmico em meio heterogêneo, por exemplo. Estudos mostram que a influência das condições do meio é variável, podendo aumentar ou diminuir a capacidade de sorção de um sorvente quando comparados os meios homogêneo e heterogêneo, e/ou dinâmico e estático. Um exemplo prático disso, seria a utilização de sorventes em mares com a agitação das ondas e outras condições oceânicas (WU *et al.*, 2014; LEE *et al.*, 1999; ANNUNCIADO, SYDENSTRICKER E AMICO, 2005).

Além dos mencionados anteriormente, há outros fatores que influenciam no processo de sorção, tais como: o gradiente de concentração do fluido, pH, tamanho de partícula, quando

se tratar de um sorvente em grãos, e diâmetro de fibras, quando se tratar de um sorvente feito com fibras (ZARO, 2014).

3.4 ESPUMAS FLEXÍVEIS DE POLIURETANO

Os PUs são polímeros versáteis formados por ligações uretânicas ($-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$), sendo seu maior consumo na forma de espumas, correspondendo a 80% de sua produção (BAHRAMBEYGI *et al.*, 2013). Espumas de PU são classificadas como espumas rígidas ou flexíveis, e podem ser classificadas quanto às suas células (Figura 3). Espumas de células abertas apresentam interligação por meio de poro. No caso das espumas de células fechadas, não há comunicação entre as células e o gás formado para expansão fica aprisionado no interior das mesmas (BAHRAMBEYGI *et al.*, 2013; MADALENO *et al.*, 2013).

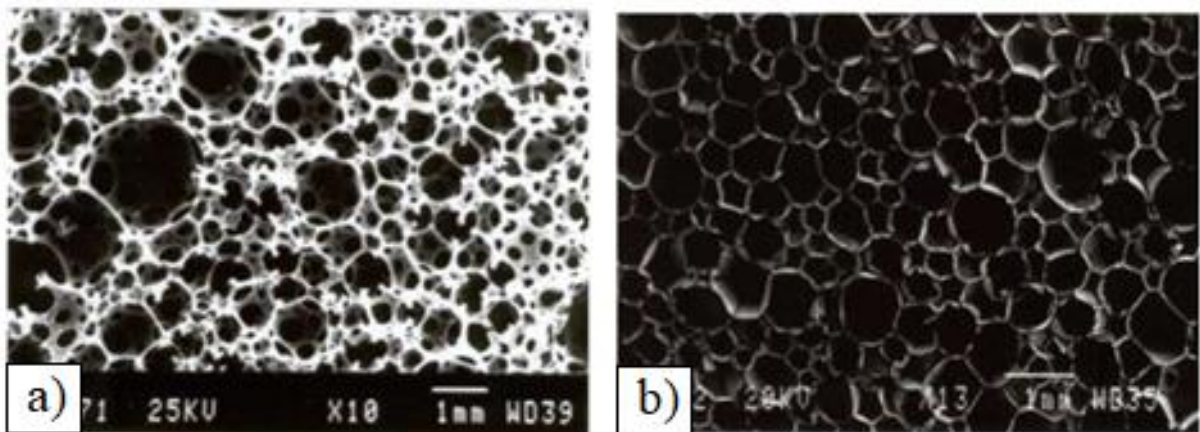


Figura 3. Espuma de células abertas (a); e espuma de células fechadas (b)³.

As propriedades mecânicas das espumas flexíveis podem ser parcialmente influenciadas pela morfologia estrutural, e sua utilização com a finalidade de amortecimento depende de como estas deformam sob esforços compressivos. Após a retirada da carga compressiva, o material retorna a sua dimensão original (AVALLE *et al.*, 2001; ELLIOTT *et al.*, 2002; JANKOSKI; KOTELKO, 2010). Para a obtenção dessas espumas flexíveis acontece uma reação a partir de um diol e de um diisocianato, a qual está ilustrada da Figura 4.

³ Disponível em: http://images.slideplayer.com.br/33/10216729/slides/slide_24.jpg. Acesso em: 21 de novembro de 2017.

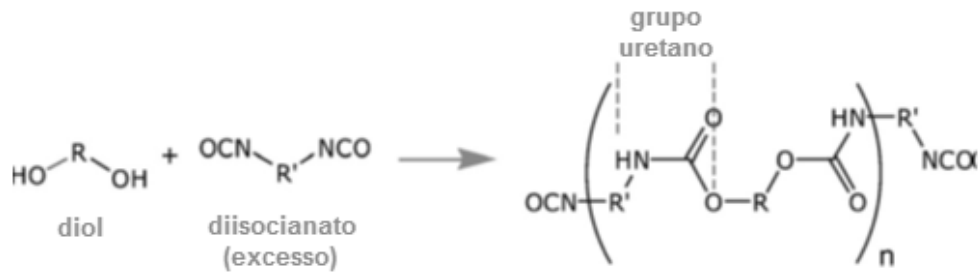


Figura 4. Reação de obtenção de PU (adaptado de CHATTOPADHYAY; WEBSTER, 2009).

A polimerização entre o diol e o diisocianato, e a dispersão de um gás durante esse processo de polimerização dá origem à formação de pequenas bolhas ou células, interligadas em uma estrutura tridimensional são os principais responsáveis pela formação de espumas de PU. A Figura 5 apresenta a segunda fase de formação de espumas de PU, onde a água reage com o isocianato produzindo ácido carbônico, o qual se decompõe rapidamente formando amina e gás carbônico (CO_2), o qual é responsável pela expansão da espuma, sendo o seu volume controlado pela quantidade de água utilizada na formulação. Posteriormente a amina vai reagir com outro grupo isocianato para formação de ligações ureia. Na produção de espumas também são utilizados surfactantes, catalisadores e agentes de expansão auxiliares (BAHRAMBEGI *et al.*, 2012; MADALENO *et al.*, 2013, MISHRA; SINHA, 2013; NAVARRO *et al.*, 2012; VILAR, 1998; YUAN *et al.*, 2009).

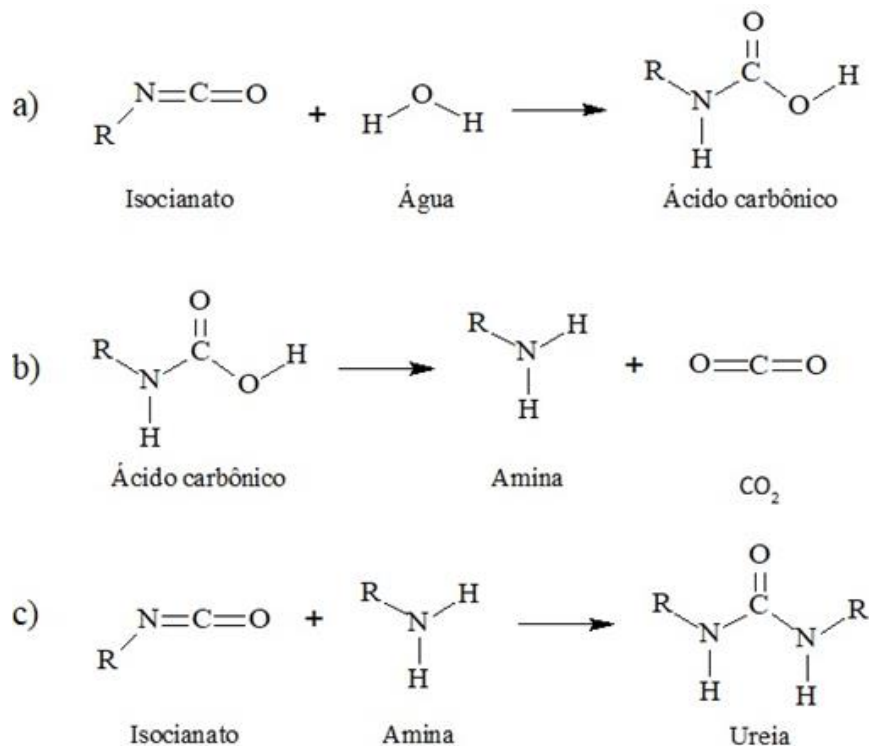


Figura 5. Reações na formação de espumas de poliuretano: (a) primeiro estágio; (b) estágio de decomposição e (c) formação de ureia (adaptado de Eaves, 2004).

Atualmente, muitos estudos de sorventes são realizados com espumas de PU por serem leves, possuírem estrutura porosa, com um teor de espaços vazios elevado em relação ao teor de sólido das mesmas, sendo compostas por células e poros, conforme mostrado na Figura 6. Por esse motivo, esse tipo de estrutura é considerado eficiente para aplicações como sorventes de óleos, uma vez que possui um potencial para sorver um volume grande de sorvato em relação a sua massa específica.

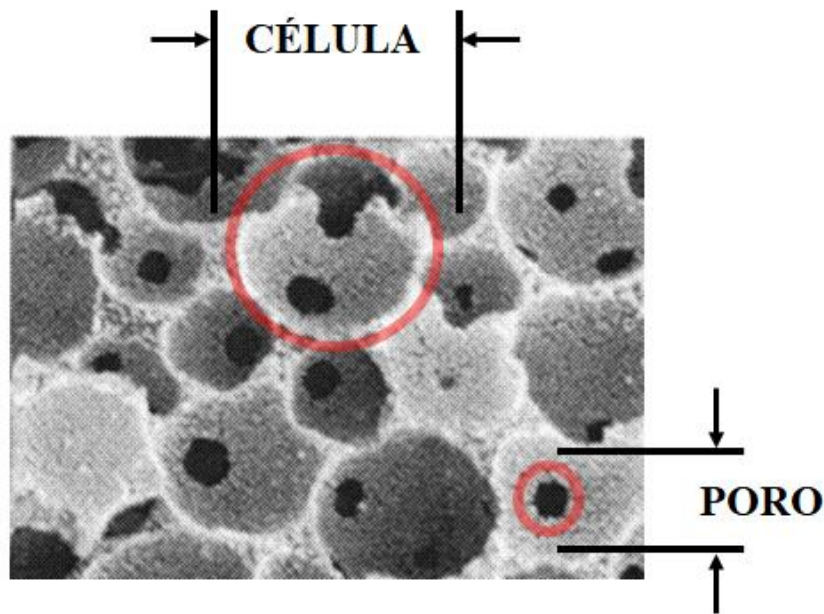


Figura 6. Estrutura de espumas: poro e célula (adaptado de KANG *et al.*, 2007).

Esse material possui baixo custo e fácil processabilidade, contudo, sua polaridade permite que, tanto a água quanto o óleo, sejam sorvidos pelo mesmo quando imerso em misturas água/óleo, por possuírem segmentos polares e apolares, conforme evidenciado por Wu *et al.* (2014), Keshavarz *et al.* (2015), Peng *et al.* (2014) e Li *et al.* (2015). Dessa forma, se torna fundamental a aplicação de um revestimento com moléculas apolares ou oleofílicas para o aumento da seletividade do sorvente, o qual deve apresentar características hidrofóbica e oleofílica (ASTHANA *et al.*, 2014).

3.5 REVESTIMENTO EM ESPUMA DE POLIURETANO

Há pesquisas no campo de sorventes hidrofóbicos e oleofílicos baseadas no uso de estruturas de carbono, como esponjas e aerogéis produzidos de nanotubos de carbono e grafeno, assim como o estudo de Gui *et al.*, 2010. Contudo, há um alto valor agregado nesses materiais, o que limita sua aplicação em grande escala. Dessa forma, como alternativa de redução de custo

a esse tipo de material, surgiram pesquisas com revestimento de sorventes utilizando estruturas de carbono (ASTHANA *et al.*, 2014; KESHAVARZ *et al.*, 2015; KORHONEN *et al.*, 2011; LI *et al.*, 2015; LÜ *et al.*, 2016; MAO *et al.*, 2015; ZHU *et al.*, 2011).

Os estudos realizados por Li *et al.* (2015), Lü *et al.* (2016), Keshavarz *et al.* (2015), Zhu *et al.* (2011) mostram que utilizando estruturas de carbono como revestimento pode-se obter um aumento considerável na capacidade de sorção, seletividade e resistência térmica, além de aumentar a quantidade de ciclos de reutilização. Sendo assim, é possível obter sorventes eficientes com um custo inferior ao custo de sorventes feitos somente de nanotubos de carbono conforme já mencionado. A Figura 7 ilustra algumas das estruturas de carbono mais conhecidas atualmente.

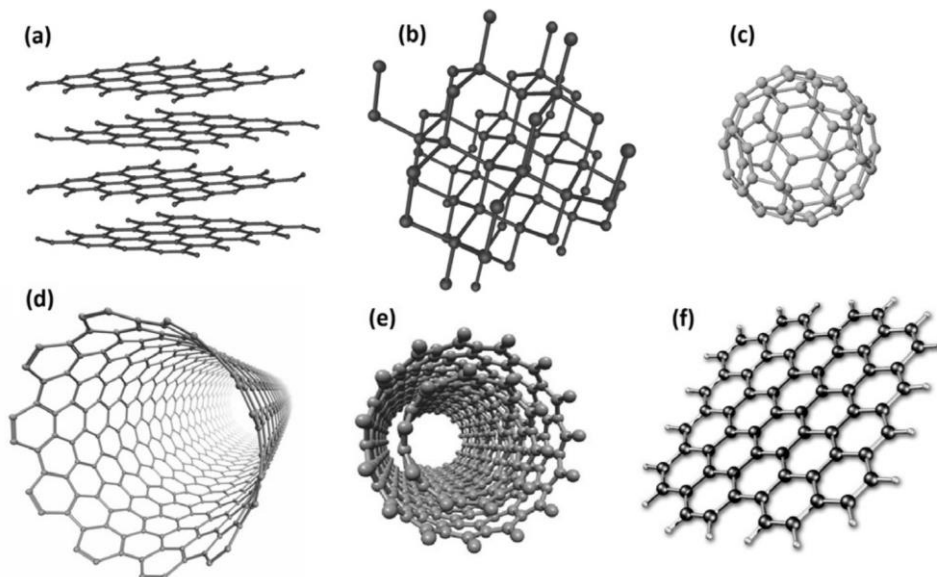


Figura 7. Representação esquemática de diferentes alótropos de carbono: (a) grafite; (b) diamante; (c) fulereno; (d) nanotubo de carbono de parede simples; (e) nanotubo de carbono de parede múltipla; (f) grafeno (ZARBIN; OLIVEIRA, 2013).

As estruturas de carbonos mais estudadas atualmente para revestir as espumas PU destinadas à utilização como sorventes de óleos, com diferentes viscosidades ($6,5$ a 57 mm.s^{-1}), são o grafeno e os nanotubos de carbono (LI *et al.*, 2015; KESHAVARZ *et al.*, 2015; ASTHANA *et al.*, 2014; LÜ *et al.*, 2016; ZHU *et al.*, 2011).

No estudo realizado por Li *et al.* (2015) foram desenvolvidas espumas de PU revestidas com grafeno, no qual avaliaram concentrações diferentes de grafeno na espuma (2,5; 5,0 e 7,5%), sendo a amostra com 5% de grafeno apresentou maior capacidade de sorção, de 60 g.g^{-1} . No estudo de Keshavarz *et al.* (2015), foram desenvolvidas espumas de PU com NTCPM imobilizados na superfície da mesma, no qual também foram variadas as

concentrações de estrutura de carbono (0,5; 1; 2 e 3%). Neste estudo, foi possível identificar a presença de NTC na superfície da espuma por micrografia e por infravermelho, além disso, foi apresentada uma redução nas propriedades térmicas analisadas por curvas termogravimétricas e apresentaram uma capacidade de sorção em torno de 24,75 g.g⁻¹.

Liu *et al.* (2013) desenvolveu sorventes a partir de espuma de PU revestidas com óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido com elevada capacidade de sorção entre, aproximadamente, 90 e 110 g.g⁻¹ em óleo lubrificante e óleo de soja, porém não apresentou característica de flutuabilidade após 20 segundo no ensaio de sorção. Lu *et al.* (2016) desenvolveu espumas de PU modificadas com nanohíbridos de sílica/grafeno com capacidade de sorção de óleo motor de, aproximadamente, 116 g.g⁻¹ e com ângulo de contato em torno de 145°.

3.5.1 Nanotubos de carbono

O termo “nanotubo de carbono” corresponde, na verdade, a uma grande família de materiais com características diferentes entre si, formados a partir do enrolamento de uma ou mais folhas de grafeno a partir do seu próprio eixo, formando estruturas cilíndricas (tubulares) com diâmetros na faixa dos nanômetros (nanotubos), e comprimentos que variam de alguns micrometros até vários micrometros (ZARBIN; OLIVEIRA, 2013). Os nanotubos de carbono (NTC) têm uma estrutura unidimensional única, grande área superficial específica, e são oleófilicos e hidrofóbicos (GUI *et al.*, 2011). Essas nanoestruturas de carbono possuem excelentes propriedade mecânicas, térmicas e elétricas, assim como o grafeno (BRESSANIN *et al.* (2015).

As estruturas mais importantes são os NTCs de parede simples (NTCPSs) e os NTCs de paredes múltiplas (NTCPMs). Um NTCPS é formado por um cilindro com apenas uma folha de grafeno enrolada e os NTCPM são semelhantes, porém com mais de três folhas de grafeno enroladas de forma concêntrica. O comprimento e o diâmetro dessas estruturas diferem muito dos NTCPS, bem como suas propriedades (BELIN; EPRON, 2005).

Infelizmente, os NTC sem funcionalização são insolúveis em todos os solventes, sendo assim, sua interação, ligação, e/ou adesão com polímero é muito pobre. A funcionalidade química é a maneira mais fácil de melhorar a interação dos NTC, através de grupos funcionais compatíveis com a matriz polimérica, tais como –OH, –COOH e –NH₂ (SINGH *et al.*, 2015). A funcionalização ocorre geralmente em defeitos presentes das laterais do NTC, ou ainda nas extremidades, conforme exemplificado na Figura 8 (HOU, 2015; KESHAVARZ *et al.*, 2015).

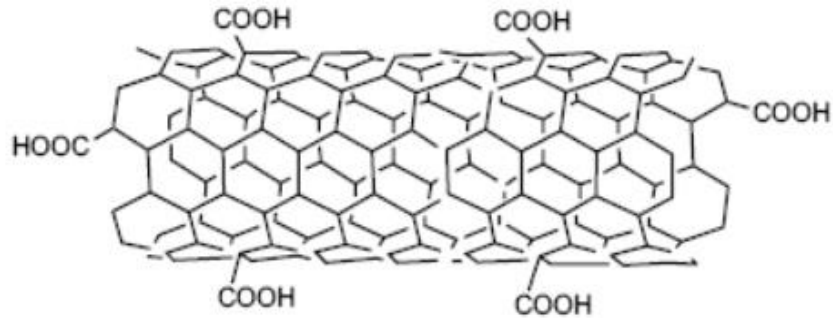


Figura 8. Estrutura de um nanotubo de carbono (adaptado de HOU *et al.*, 2015).

3.5.1 Grafite

O grafite, também conhecido como grafita, consiste em camadas de carbono (com ligação covalente e metálica dentro de cada camada) que são empilhadas em uma sequência AB e estão ligadas por uma fraca interação de Van der Waals produzida por um orbitário π deslocado. As camadas de carbono no grafite são conhecidas como camadas de grafeno. O grafite é anisotrópico, sendo um bom condutor elétrico e térmico dentro das camadas (devido à ligação metálica no plano) e um mau condutor elétrico e térmico perpendicular às camadas (devido as forças de van der Waals entre as camadas com distâncias entre elas de $3,35 \text{ \AA}$). Como resultado desta anisotropia, as camadas de grafeno podem deslizar umas nas outras com bastante facilidade, tornando o grafite um bom material lubrificante e lápis (GOMES; MATSUSHIMA; BALDAN, 2015; CHUNG, 2002). A Figura 9 apresenta a estrutura do grafite apresentando a sequência AB.

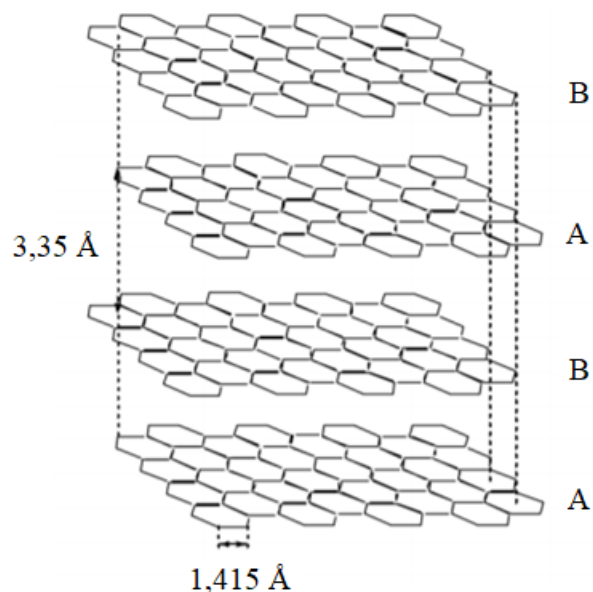


Figura 9. Estrutura de grafite (adaptado de GOMES; MATSUSHIMA; BALDAN, 2015).

3.5.2 Grafeno

O grafeno é uma folha planar de átomos de carbono ligados a sp^2 densamente empacotados em uma rede cristalina de favo de mel. É considerado como o material mais fino existente com propriedades notáveis, tais como alta condutividade térmica, propriedades mecânicas superiores e excelentes propriedades eletrônicas. Além das vantagens mencionadas anteriormente, os materiais de grafeno possuem características hidrofóbicas notáveis, podendo ser obtidas através do óxido de grafeno modificado, o que possui grande potencial de aplicação como revestimento em materiais hidrofílicos (GADIPELLI; GUO, 2014).

O óxido de grafeno é um material produzido pela oxidação controlada do grafite, e embora possua uma estrutura química composta por grupos químicos polares, como hidroxilas, carbonilas e grupos epóxidos, o óxido de carbono na forma reduzida, altera de um sistema hidrofílico para hidrofóbico, devido a remoção de grande parte dos grupos funcionais durante a redução (LIU *et al.*, 2013). Essa nanoestrutura de carbono é uma monocamada formada por carbonos ordenados em redes e apresentam elevadas propriedades mecânicas, térmicas e elétricas (SILVA *et al.*, 2015).

3.6 SÍNTESE DE ÓXIDO GRAFENO

As rotas de produção de grafeno incluem dois processos principais: *bottom-up* e *top-down* (Figura 10). Segundo Gomes, Matsushima e Baldan (2015), processos *bottom-up* estão relacionados com a síntese do material e processos *top-down* estão relacionados com fragmentação do material até alcançar a escala desejada.

Muitos nanomateriais são sintetizados pelo processo *bottom-up* através da interação de átomos e/ou algumas espécies moleculares por um conjunto de reações químicas decorrentes da técnica. O precursor é tipicamente um líquido ou gás que é ionizado, dissociado, sublimado ou evaporado e depois condensado para formar uma nanopartícula amorfa ou cristalina. Esta abordagem produz nanopartículas com menos defeitos, composição química homogênea, menos contaminação e partículas com distribuição de tamanho homogênea. No processo *top-down*, o material de partida é um material a granel do mesmo material a ser sintetizado, que é então quebrado em fragmentos ou partículas quando uma fonte de energia é aplicada. A energia aplicada pode ser mecânica, química ou térmica, ou pode ser outra forma de energia, como a irradiação a laser. Esta abordagem geralmente resulta em flocos ou partículas menores com uma

distribuição de tamanhos variados, e é considerada uma das desvantagens deste processo (HABIBA et al., 2014).

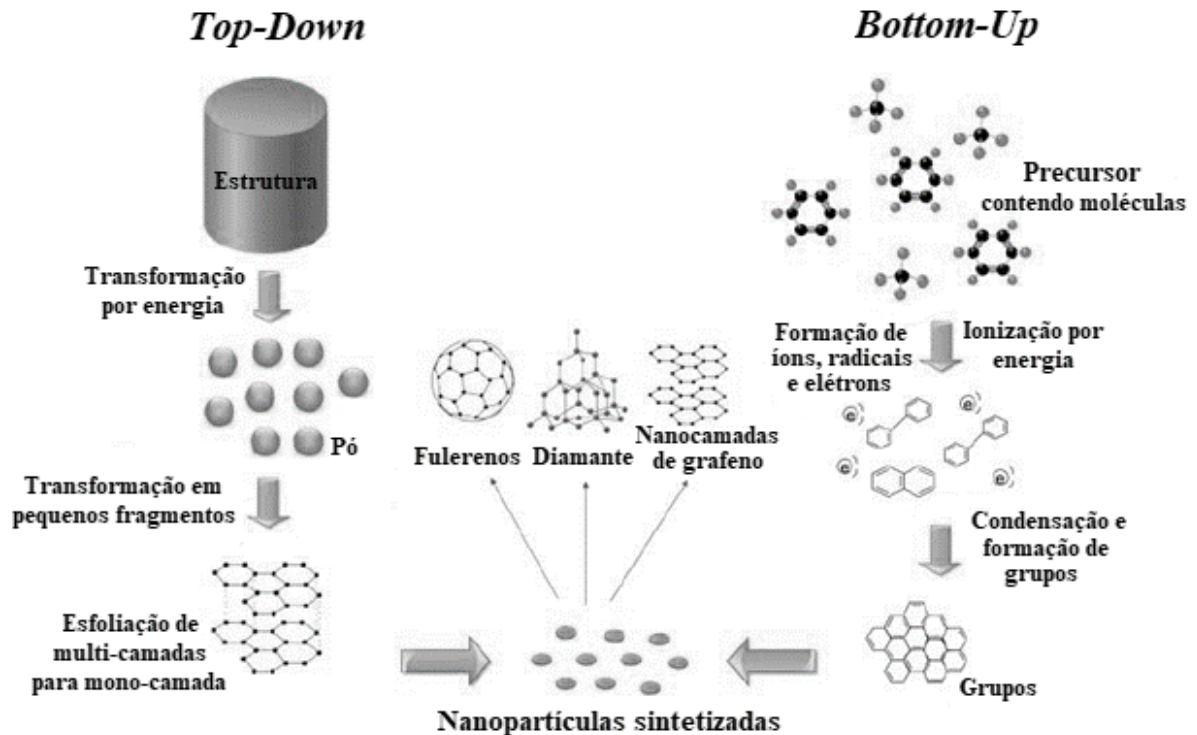


Figura 10. Esquema de obtenção de estruturas de carbono pelos processos *top-down* e *bottom-up* (adaptado de HABIBA et al., 2014).

Brodie (1895) demonstrou pela primeira vez a síntese de OG, adicionando uma porção de clorato de potássio a uma pasta de grafite em ácido nítrico fumegante. Staudenmaier (1898) aprimorou o processo utilizando ácido sulfúrico concentrado e ácido nítrico fumegante e adicionou o clorato ao longo da reação. Esta pequena mudança no processo, garantiu a obtenção de OG altamente oxidado em um único recipiente de reação, o que simplificou expressivamente o processo.

Em 1958, Hummers relatou o método mais comum atualmente usado: a grafite é oxidada por tratamento com permanganato de potássio e nitrato de sódio em ácido sulfúrico concentrado. Comumente, o grafite utilizado em reações químicas, incluindo sua oxidação, é em forma de flocos por ser um mineral natural que é purificado para remover a contaminação heteroatômica (MARCANO et al., 2010). Na Figura 11 está esquematizado o processo de obtenção *top-down* do óxido de grafeno reduzido.

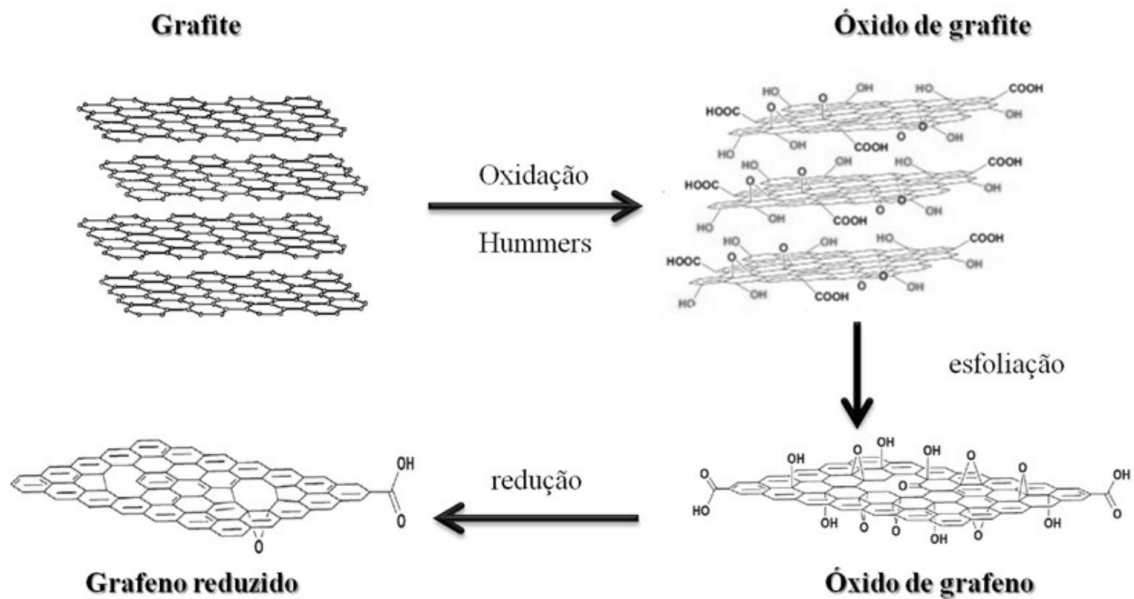


Figura 11. Esquema do processo de obtenção do óxido de grafeno reduzido (ZARBIN; OLIVEIRA, 2013).

Esse processo consiste na oxidação química do grafite a óxido de grafite, na qual vários átomos de carbono sp^2 são oxidados a sp^3 e há a adição de grupos funcionais oxigenados. Em seguida, acontece a esfoliação do óxido de grafite em óxido de grafeno pela da separação das folhas bidimensionais empilhadas contendo os grupamentos oxigenados. Por final, o óxido de grafeno é quimicamente reduzido. Contudo, após a etapa de redução, grupamentos oxigenados permanecem na estrutura do grafeno, além de defeitos estruturais (ZARBIN; OLIVEIRA, 2013; PARK; RUOFF, 2009).

Dessa forma, no presente estudo serão desenvolvidas espumas de PU com diferentes massas específicas, as quais serão caracterizadas e dentre essas amostras será selecionada a amostra com matriz polimérica ideal para a aplicação como sorvente para posterior modificação superficial com estruturas de carbono alotrópicas. As estruturas de carbono estudadas compreendem as famílias de grafite, OG, NTC de parede simples e NTC de parede múltipla. Conforme apresentado, o OG e os NTC estão sendo muito estudados como revestimento de materiais poliméricos para aplicação em sorção de fluidos apolares, e como alternativa economicamente mais acessível em relação as demais estruturas, foram estudados dois tipos de grafite. Além disso, como outra alternativa de redução de custo da matéria-prima, no caso do OG, este estudo propõe sintetizar OG reduzido a partir de grafite.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

O polioli e o tolueno diisocianato (TDI) utilizados para a confecção das espumas de PU flexíveis foram cedidos pela empresa Dow Brasil Sudoeste Industrial Ltda. O catalisador, o surfactante e o agente de expansão foram cedidos pela empresa Multiespuma.

O polioli utilizado foi o Voranol* WL 4010 na forma de um líquido branco composto e caracteriza-se por ser uma dispersão de copolímero de estireno acrilonitrila (5 a 10%) em polioli poliéter (85 a 95%). Segundo o fabricante, o índice de hidroxila no polioli é de 54 mg KOH.g⁻¹.

O TDI utilizado foi o Voranate™ T-80 TDI de baixa acidez na forma de uma mistura 80/20, na qual 80% de sua isomeria é na forma de 2,4-diisocianato de tolueno e 20% na forma de 2,6-diisocianato de tolueno, sendo que ambos possuem a seguinte fórmula química C₉H₆N₂O₂. É um líquido incolor com massa molar de 174 g.mol⁻¹, massa específica de 1.220 kg.m⁻³ e viscosidade dinâmica de 0,005 kg.m⁻¹.s⁻¹.

O agente de expansão químico utilizado foi água deionizada e o agente de expansão físico foi o cloreto de metileno (CM), produzido pela empresa Dow Sudeste Industrial Ltda. O cloreto de metileno é um líquido claro com ponto de ebulição de 39,9 °C, massa específica de 1320 kg.m⁻³, viscosidade dinâmica de 0,00041 kg.m⁻¹.s⁻¹ e massa molecular de 84,94 g.mol⁻¹.

Como catalisador, foi utilizada uma amina, a Amina Dabco* 2033 *Catalyst* produzido pela empresa Air Products. É um líquido incolor com viscosidade dinâmica de 0,154 kg.m⁻¹.s⁻¹, massa específica de 990 kg.m⁻³ e número de hidroxilas (OH) calculado de 799 mg KOH.g⁻¹. Também foi utilizado como catalisador organometálico o octoato de estanho fabricado pela empresa Evonik Industries, o qual é um líquido levemente amarelado com viscosidade dinâmica de 0,27-0,43 kg.m⁻¹.s⁻¹ e massa específica de 1.250 kg.m⁻³.

Como surfactante, foi utilizado o Niox silicone L-595 produzido pela empresa Momentive Performance Materials Inc., o qual é um líquido claro de cor amarelada com densidade específica de 1027 kg.m⁻³ e viscosidade cinemática entre 1,8x10⁻³ a 2,2x10⁻³ m².s⁻¹.

O óxido de grafeno comercial (OGC) utilizado neste estudo foi fornecido pela empresa Timesnano, o qual apresenta mais de 99% de pureza, possui espessura das folhas entre 0,55 e 1,2 nm, tamanho entre 0,5 e 3 µm e menos que três camadas.

Foram utilizados nanotubos de carbono de parede simples (NTCPS) fornecidos pela empresa Timesnano, os quais apresentam mais de 90% de pureza, diâmetro interno entre 0,8 e

1,6 nm, diâmetro externo entre 1 e 2 nm, e comprimento entre 5 e 30 μm . Além desses, foram utilizados dois tipos de nanotubos de parede simples funcionalizados, um tipo funcionalizado com grupos de ($-\text{OH}$) e o outro com grupos de ($-\text{COOH}$). Ambos apresentam as mesmas dimensões e mesmo índice de pureza dos NTCPS, e foram fornecidos pela empresa Timesnano. A composição de ($-\text{OH}$) nos NTCPS funcionalizados com ($-\text{OH}$) (NTCPS- OH) é de 3,96% e a composição de ($-\text{COOH}$) nos NTCPS funcionalizados com ($-\text{COOH}$) (NTCPS- COOH) é de 2,73%.

Os nanotubos de carbono de parede múltipla (NTCPM) utilizados foram fornecidos pela empresa Bayer MaterialScience, com nome comercial Baytubes C 150 P, em forma de pó preto aglomerado e apresentam pureza maior ou igual a 95% em peso e densidade entre 120 e 170 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

Os NTCPM funcionalizados foram fornecidos pela empresa NANOCYL S.A., sendo que tanto os NTCPM funcionalizados com o grupo ($-\text{NH}_2$) (NTCPM- NH_2) quanto os funcionalizados com o grupo ($-\text{COOH}$) (NTCPM- COOH) possuem pureza de 95% em peso e diâmetro médio de 9,5 nm. Os NTCPM- NH_2 possuem comprimento médio menor que 1,0 μm e menos de 0,6% de grupos ($-\text{NH}_2$). Os NTCPM- COOH possuem comprimento médio de 1,5 μm e mais de 8% de grupos ($-\text{COOH}$).

Os dois tipos de grafite utilizados foram fornecidos pela empresa Sigma Aldrich e possuem peso molecular de 12,01 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. O grafite em lascas (GF) apresenta densidade relativa igual a 1,9 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. O grafite micronizado (GM) apresenta partículas menores que 20 μm . A obtenção do óxido de grafeno sintetizado se deu a partir do GF (OGSF) e a partir do GM (OGSM).

Os seguintes reagentes foram fornecidos pela empresa Didática: álcool etílico (96%), acetona, éter de petróleo com ponto de ebulição entre 30 e 60°C, ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 98%), nitrato de sódio (NaNO_3), permanganato de potássio (KMnO_4), peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , 5%), cloreto de bário (BaCl_2) e boro-hidreto de sódio (NaBH_4). O heptano (C_7H_{16}) foi fornecido pela Dinâmica.

Os óleos utilizados para os ensaios de sorção foram: óleo Ipiranga SAE 5W30, cuja densidade a $20 \pm 4^\circ\text{C}$ é 0,86 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, viscosidade cinemática a 40°C igual a 70 cSt; óleo de soja Primor, cuja densidade é 0,88 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, viscosidade cinemática a 40°C igual a 32 cSt; querosene cuja densidade relativa a $20 \pm 4^\circ\text{C}$ igual a 0,76 - 0,82 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, viscosidade cinemática a 37°C igual a 2,2 (máx) cSt; e petróleo bruto fornecido pela Refinaria Alberto Pasqualini.

4.2 MÉTODOS

Este trabalho foi dividido em três etapas principais, sendo elas: definição da fórmula ótima da espuma de poliuretano dentre cinco formulações desenvolvidas; caracterização das estruturas alotrópicas de carbono, incluindo os óxidos de grafeno sintetizados a partir do grafite em flocos e micronizado; e caracterização das espumas revestidas (sorventes). A Figura 12 apresenta o fluxograma do presente estudo com as etapas indicadas e as caracterizações dos materiais em cada etapa.

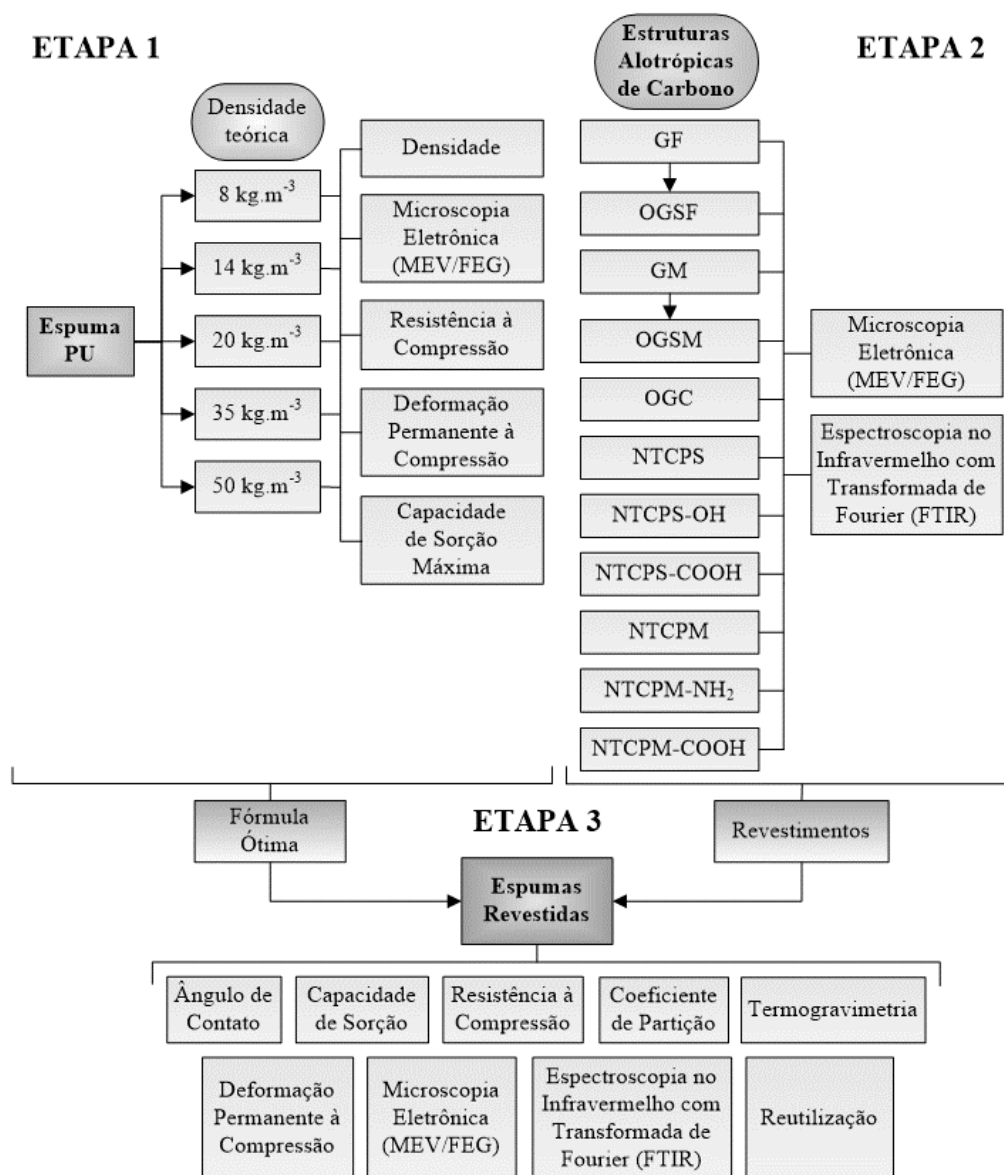


Figura 12. Fluxograma das etapas do estudo.

Legenda: GF (grafite em flocos); OGSF (OG a partir do grafite em flocos); GM (grafite micronizado); OGSM (OG sintetizado a partir do grafite micronizado); OGC (OG comercial); NTCPS (NTC de parede simples); NTCPS-OH (NTC de parede simples funcionalizado com -OH); NTCPS-COOH (NTC de parede simples funcionalizado com -COOH); NTCPM (NTC de parede múltipla); NTCPM-NH₂ (NTC de parede múltipla funcionalizado com -NH₂); NTCPM-COOH (NTC de parede múltipla funcionalizado com -COOH).

Além das etapas descritas anteriormente, foi realizada a caracterização dos fluidos utilizados para os ensaios de sorção e foram avaliados dois métodos para revestir a espuma de PU com as estruturas de carbono (etanol e éter de petróleo). O Quadro 2 apresenta a nomenclatura das amostras do presente trabalho, bem como a etapa de caracterização das mesmas de acordo com o fluxograma apresentado anteriormente.

Quadro 2. Nomenclatura das amostras

NOMENCLATURA	AMOSTRA	ETAPA
PU8	Espuma de PU com massa específica teórica de 8 kg.m ⁻³ .	1
PU14	Espuma de PU com massa específica teórica de 14 kg.m ⁻³ .	
PU20	Espuma de PU com massa específica teórica de 20 kg.m ⁻³ .	
PU35	Espuma de PU com massa específica teórica de 35 kg.m ⁻³ .	
PU50	Espuma de PU com massa específica teórica de 50 kg.m ⁻³ .	
GF	Grafite em flocos.	2
OGSF	Óxido de grafeno sintetizado a partir do grafite em flocos.	
GM	Grafite micronizado.	
OGSM	Óxido de grafeno sintetizado a partir do grafite micronizado.	
OGC	Óxido de grafeno comercial.	
NTCPS	Nanotubo de carbono de parede simples.	
NTCPS-OH	Nanotubo de carbono de parede simples funcionalizado com -OH.	
NTCPS-COOH	Nanotubo de carbono de parede simples funcionalizado com -COOH.	
NTCPM	Nanotubo de carbono de parede múltipla.	
NTCPM-NH ₂	Nanotubo de carbono de parede múltipla funcionalizado com -NH ₂ .	
NTCPM-COOH	Nanotubo de carbono de parede múltipla funcionalizado com -COOH.	
PU.GF.et	Espuma de PU revestida com GF em etanol.	3
PU.OGSF.et	Espuma de PU revestida com OGSF em etanol.	
PU.GM.et	Espuma de PU revestida com GM em etanol.	
PU.OGSM.et	Espuma de PU revestida com OGSM em etanol.	
PU.OGC.et	Espuma de PU revestida com OGC em etanol.	
PU.NTCPS.et	Espuma de PU revestida com NTCPS em etanol.	
PU.NTCPS-OH.et	Espuma de PU revestida com NTCPS-OH em etanol.	
PU.NTCPS-COOH.et	Espuma de PU revestida com NTCPS-COOH em etanol.	
PU.NTCPM.et	Espuma de PU revestida com NTCPM em etanol.	
PU.NTCPM-NH ₂ .et	Espuma de PU revestida com NTCPM-NH ₂ em etanol.	
PU.NTCPM-COOH.et	Espuma de PU revestida com NTCPM-COOH em etanol.	
PU.GF.ep	Espuma de PU revestida com GF em éter de petróleo.	
PU.OGSF.ep	Espuma de PU revestida com OGSF em éter de petróleo.	
PU.GM.ep	Espuma de PU revestida com GM em éter de petróleo.	
PU.OGSM.ep	Espuma de PU revestida com OGSM em éter de petróleo.	
PU.OGC.ep	Espuma de PU revestida com OGC em éter de petróleo.	
PU.NTCPS.ep	Espuma de PU revestida com NTCPS em éter de petróleo.	
PU.NTCPS-OH.ep	Espuma de PU revestida com NTCPS-OH em éter de petróleo.	
PU.NTCPS-COOH.ep	Espuma de PU revestida com NTCPS-COOH em éter de petróleo.	
PU.NTCPM.ep	Espuma de PU revestida com NTCPM em éter de petróleo.	
PU.NTCPM-NH ₂ .ep	Espuma de PU revestida com NTCPM-NH ₂ em éter de petróleo.	
PU.NTCPM-COOH.ep	Espuma de PU revestida com NTCPM-COOH em éter de petróleo.	

4.2.1 Obtenção das espumas PU

A etapa inicial do presente trabalho foi o desenvolvimento das espumas de PU flexíveis com as formulações baseadas em espumas com massas específicas teóricas de 8, 14, 20, 35 e 50 kg.m⁻³. Para os cálculos de formulação dessas espumas, foi estipulado 100 partes de polioliol devido as partes dos demais reagentes serem determinadas em relação a 100 partes de polioliol. Partindo disso, foi utilizada como base a fórmula geral apresentada na Tabela 1, a qual contém as faixas de cada reagente comumente utilizadas em produções de grande escala (DOW, 2017).

Tabela 1. Fórmula geral de espuma de PU (adaptado, UNIVAR, 2016).

Reagente	Partes
Polioliol	50 – 100
Água	1,0 – 7,0
Cloreto de metileno	0 – 40
Silicone	0,8 – 5,0
Catalisador amínico	0,1 – 0,5
Catalisador estanho	0,1 – 1,0
TDI - índice	105 – 120

Para a determinação das partes de água e cloreto de metileno foi utilizada a Tabela 2, as quais estão relacionadas com as massas específicas teóricas desejadas na espuma. Essas quantidades são aproximadas e podem sofrer ajustes de acordo com a altitude da região de produção, índice de TDI e nível de octoato de estanho.

Tabela 2. Partes de água e cloreto na formulação de espuma PU (adaptado, UNIVAR, 2016).

Massa específica (kg.m⁻³)	Água (pphp)	Cloreto de metileno (pphp)
8	7,00	35
14	5,20	8
20	4,30	0
35	2,30	0
50	1,71	0

* pphp – partes por cem partes de polioliol.

As partes de TDI de cada formulação foram calculadas a partir da Equação 1.

$$TDI_* = \frac{I}{100} \times 87 \times \left(\frac{OH}{561} + \frac{A}{9} \right) \quad (1)$$

Onde, TDI_* é a quantidade de diisocianato na formulação em pphp, I é o índice de TDI, OH é o número de hidroxilas do polioliol e A é a quantidade de água na formulação em pphp. O índice de TDI foi estipulado com base nas quantidades presentes em formulações iniciais de espumas convencionais do guia técnico da UNIVAR (2016), tendo o valor igual a 120 para todas as formulações. Conforme informado pelo fabricante do polioliol, a quantidade de hidroxilas do polioliol é de 54 mgKOH.g⁻¹.

A quantidade de silicone a ser adicionada em cada formulação foi baseada na Tabela 3, a qual descreve a estrutura obtida na espuma de acordo com a quantidade deste reagente na formulação. A estrutura selecionada foi de células médias, sendo estipulada a quantidade de 1,05% para as cinco formulações estudadas.

Tabela 3. Percentagem de silicone na formulação de espuma de PU (UNIVAR, 2016).

Silicone (%)	Estrutura celular
0 – 0,5	Colapso.
0,5 – 0,7	Rachos, densificação.
0,7 – 0,9	Células grandes (grossas).
0,9 – 1,2	Células médias.
1,2 – 1,5	Células pequenas (finas).
Acima de 1,5	Encolhimento.

Para a determinação da quantidade de amina na formulação, a Tabela 4 foi utilizada como referência por apresentar os efeitos deste reagente na espuma obtida, sendo selecionado o efeito de uma espuma boa. A quantidade estipulada para todas as formulações foi de 0,10%.

Tabela 4. Percentagem de amina na formulação de espuma de PU (UNIVAR, 2016).

Amina (%)	Efeito
0 – 0,03	Espuma pegajosa, sem cura.
0,03 – 0,08	Tempos longos.
0,08 – 0,12	Espuma boa.
0,12 – 0,15	Tempos curtos, cura rápida.
Acima de 0,15	Risco de racho.

A quantidade de octoato de estanho estipulada para todas as formulações estudadas foi de 0,25% baseada na Tabela 5, por se enquadrar no efeito de uma espuma boa, assim como no caso da quantidade de amina.

Tabela 5. Percentagem de octoato de estanho na formulação de espuma de PU (UNIVAR, 2016).

Octoato de estanho (%)	Efeito
0 – 0,09	Colapso.
0,10 – 0,19	Rachos.
0,20 – 0,30	Espuma boa.
0,31 – 0,40	Espuma fechada, morta.
Acima de 0,41	Encolhimento.

Após as definições das quantidades de silicone, amina e octoato de estanho em percentagem, foi calculada a quantidade de destes reagentes em partes por cem partes de polioliol com auxílio das Equações 2, 3 e 4.

$$S = \frac{s \times (P + A + C + TDI_*)}{(100 - am - o)} \quad (2)$$

$$AM = \frac{am \times (P + A + C + TDI_* + S)}{(100 - o)} \quad (3)$$

$$O = \frac{o \times (P + A + C + TDI_* + S + AM)}{100} \quad (4)$$

Onde, S é a quantidade de silicone em pphp, s é a quantidade de silicone em %, P é a quantidade de polioliol em pphp, A é a quantidade de água em pphp, C é quantidade de cloreto de metileno em pphp, TDI* é a quantidade de diisocionato na formulação em pphp, am é a quantidade de amina em %, o é a quantidade de octoato de estanho em %, AM é quantidade de amina em pphp e O é a quantidade de octoato de estanho em pphp. Sendo assim, as quantidades calculadas em pphp de TDI, silicone, amina e octoato de estanho para as espumas de diferentes massas específicas teóricas estão apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6. Quantidades calculadas de TDI, silicone, amina e octoato para as formulações de espuma PU.

Massa específica (kg.m⁻³)	TDI (pphp)	Silicone (pphp)	Amina (pphp)	Octoato (pphp)
8	91,25	2,59	0,24	0,59
14	70,37	2,04	0,19	0,46
20	59,93	1,82	0,17	0,42
35	36,73	1,54	0,14	0,35
50	29,88	1,46	0,13	0,33

* pphp – partes por cem partes de polioliol.

Na Tabela 7, são apresentadas as formulações das espumas PU com as correções experimentais feitas seguindo as orientações do guia técnico da UNIVAR (2016) de acordo com os defeitos apresentados nas espumas produzidas.

Tabela 7. Formulação das espumas PU do estudo expressos em pphp.

Reagente	PU8	PU14	PU20	PU35	PU50
Polioliol	100	100	100	100	100
TDI	91,25	75,00	59,93	36,73	29,88
Água	7,00	6,00	4,30	2,60	1,71
Amina	0,24	0,25	0,17	0,25	0,15
Silicone	2,62	2,10	1,84	1,20	1,10
Octoato de Estanho	0,59	0,37	0,30	0,15	0,10
Cloreto de Metileno	35	15	0	0	0

* pphp – partes por cem partes de polioliol.

Para a determinação das quantidades em gramas (g), foi feito o cálculo de fator de caixa com auxílio da Equação 5.

$$FC = \frac{\rho \times V \times 1.000}{S_* - (2,44 \times A + C)} \quad (5)$$

Onde, FC é o fator de caixa (adimensional), ρ é a massa específica teórica da espuma em kg.m⁻³, V é o volume do molde em m³, S* é a soma das quantidades de todos os reagentes da espuma em pphp, A é quantidade de água em pphp e C é quantidade de cloreto de metileno em pphp. O molde utilizado foi um caixa de madeira em forma de cubo (21,5 x 25,2 x 23 cm) com volume de 0,014 m³. A Tabela 8 apresenta os valores calculados de fator de caixa para as espumas de PU de diferentes massas específicas.

Tabela 8. Fator de caixa para as formulações de espuma PU.

Massa específica (kg.m ⁻³)	FC
8	0,61
14	1,27
20	1,79
35	3,64
50	5,44

Após o cálculo do FC, foi possível determinar as quantidades em massa dos reagentes multiplicando todas as quantidades em pphp pelo FC para cada uma das formulações, obtendo as quantidades presentes na Tabela 9. Para a espuma de massa específica de 8 kg.m⁻³, foi utilizado um FC igual a 1 por aumentar consideravelmente o erro na pesagem dos reagentes quando utilizado o FC de 0,6 calculado, uma vez que se multiplica as quantidades em pphp com o FC.

Tabela 9. Formulação das espumas PU expressa em massa.

Reagente	PU8	PU14	PU20	PU35	PU50
Poliol (g)	100	127	179	364	544
TDI (g)	91,25	95,25	107,27	133,70	162,55
Água (g)	7,00	7,62	7,70	9,46	9,30
Amina (g)	0,24	0,32	0,30	0,91	0,82
Silicone (g)	2,62	2,67	3,29	4,37	6,00
Octoato de Estanho (g)	0,59	0,47	0,54	0,55	0,54
Cloreto de Metileno (g)	35	19,05	0	0	0

A obtenção das espumas PU seguiu metodologias baseadas nos trabalhos de Zimmermann *et al.* (2016), Macedo (2015), Li *et al.* (2015) e Keshavarz *et al.* (2015), as quais foram produzidas no Laboratório de Polímeros (LPOL) da Universidade de Caxias do Sul (UCS). O método utilizado foi de expansão livre com mistura mecânica, utilizando um misturador Fisatom, modelo 715, com velocidade de 1000 rpm. Todos os corpos de prova foram cortados da espuma obtida no sentido do crescimento da mesma. As etapas do processo de obtenção das espumas PU estão apresentadas na Figura 12.

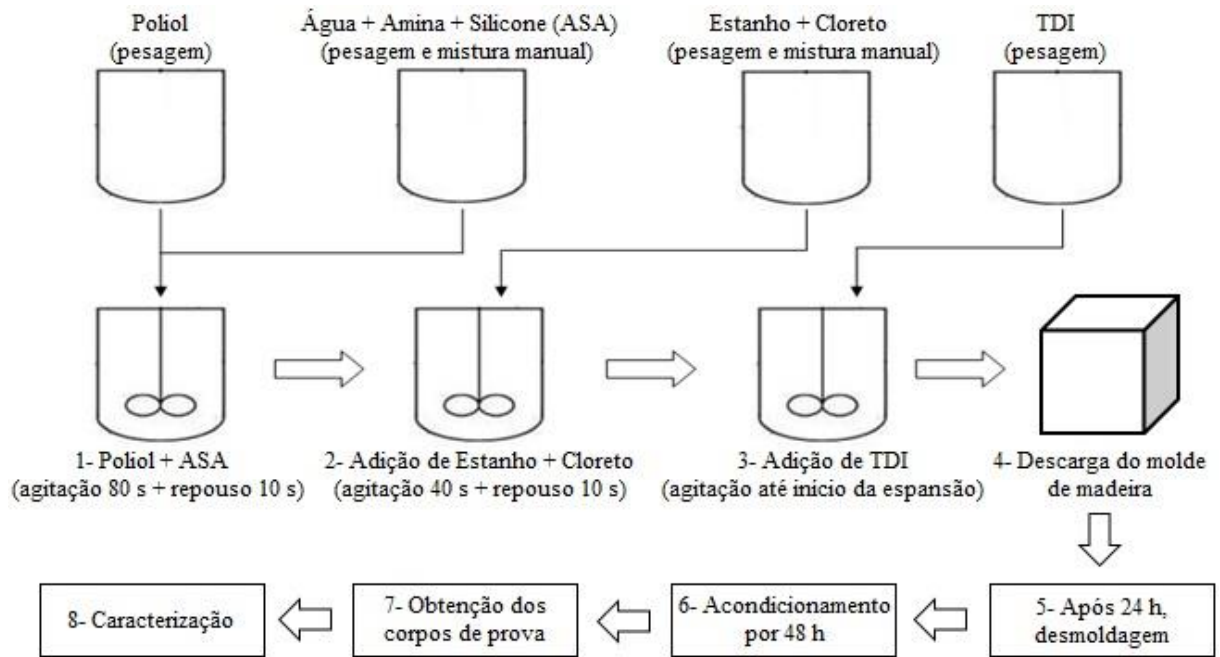


Figura 13. Fluxograma de obtenção de espuma flexível de PU do estudo.

Para a obtenção das espumas PU revestidas com as diferentes estruturas de carbono, primeiramente, foram avaliadas a morfologia, as propriedades mecânicas, a capacidade de sorção e a hidrofobicidade de cada formulação, para então, selecionar a fórmula ótima de espuma, na qual foram aplicados os revestimentos. Anteriormente ao processo químico de revestimento das espumas, os corpos de prova foram lavados em um ultrassom com aquecimento da marca Unique, modelo Maxiclean 800A, a 60°C por 30 min em acetona. Após, os corpos de prova foram colocados em uma estufa a 80°C por 2 h até a secagem completa dos mesmos (LI *et al.*, 2015).

4.2.2 Síntese de grafeno

As estruturas alotrópicas de carbono selecionadas para revestir a espuma PU foram: GF, GM, OG, OGSF, OGSM, NTCPS, NTCPS–OH, NTCPS–COOH, NTCPM, NTCPM–NH₂ e NTCPM–COOH. Destes, o OGSF e o OGSM foram sintetizados no LPOL a partir do GF e GM, respectivamente.

Para a oxidação do grafite foi adotado o método *Hummers*, adicionando 110 mL de H₂SO₄ em um béquer mantendo uma temperatura inferior ou igual a 4°C com auxílio de um banho termostático. Posteriormente, foram adicionadas lentamente 5 g de grafite (GF para a obtenção de OGSF e GM para a obtenção de OGSM), 2,5 g de NaNO₃ e 15 g de KMnO₄ mantendo a temperatura inicial e sob agitação mecânica. A agitação foi mantida por 90 min e

após, a temperatura foi ajustada para 35°C e a agitação foi mantida por 30 min. Em seguida, foram adicionados 220 mL de água deionizada mantendo a temperatura inferior a 80°C (GOMES; MATSUSHIMA; BALDAN, 2015).

Uma pequena amostra dessa solução obtida foi colocada em um vidro de relógio e foi adicionado H₂O₂ à mesma até alteração da coloração para amarelo-esverdeada, o que serviu de padrão para a adição de H₂O₂ na solução obtida. Após 15 h de repouso, foi feita a lavagem da solução com água deionizada para remoção do H₂SO₄, o qual foi removido completamente em 8 ciclos de centrifugação (4500 rpm; 5 min). Para a detecção do ácido, entre cada ciclo, foram adicionadas gotas de solução de BaCl₂ (1% em massa) ao sobrenadante, previamente separado do precipitado, sendo o indicador da presença de ácido, a formação de precipitado branco no sobrenadante (LI *et al.*, 2015; CABRERA *et al.*, 2006).

O precipitado isento de ácido foi colocado na estufa a 50°C para secagem. Para a esfoliação do grafite oxidado, 0,5 g desse material foi adicionado a 500 mL de água deionizada e a mistura foi sonificada utilizando sonificador da marca SONICS, modelo VC505. Os parâmetros adotados foram: 10 min de sonificação (duas repetições com pausa de 1 min) e amplitude de sonificação de 50% medida em relação à capacidade máxima do equipamento (500W) (ASTHANA *et al.*, 2014).

Após a sonificação, o óxido de grafeno obtido foi reduzido para a obtenção de propriedades hidrofóbicas. Para isso, foi montado um sistema de refluxo e a mistura sonificada foi transferida para um balão de fundo redondo, juntamente com 5 g de NaBH₄. O sistema foi mantido à temperatura de 100°C por 6h e posteriormente o óxido de grafeno obtido foi filtrado e a secagem feita ao ar ambiente (LI *et al.*, 2015).

4.2.3 Revestimento das Espumas de PU

Para revestir as espumas, dois métodos foram estudados no presente trabalho: dispersão das estruturas alotrópicas de carbono em álcool etílico (etanol) e dispersão das mesmas em éter de petróleo, conforme sugerido por Li *et al.* (2015) e Keshavarz *et al.* (2015) respectivamente. A quantidade de estrutura de carbono foi definida a partir dos estudos realizados por Li *et al.* (2015) com grafeno e Keshavarz *et al.* (2015) com NTC, no qual a amostra de espuma PU com melhor desempenho foi com 5% em massa em relação às demais amostras do estudo (2,5; 5,0 e 7,5% em massa) e 1% dentre todas as amostras do estudo (0,5; 1,0; 2,0 e 3,0% em massa), respectivamente. Contudo, no estudo de Keshavarz *et al.* (2015), foram adicionadas 10 vezes a quantidade de NTC desejada na superfície da espuma, ou seja,

para a espuma com 1% de NTC, na realidade foram adicionados 10% na solução. Dessa forma, a concentração adotada para este estudo foi de 5% para todas as estruturas alotrópicas de carbono, em ambas as soluções, utilizando corpos de prova de 25 x 30 x 30 mm.

Após a adição das estruturas de carbono, a suspensão foi sonificada utilizando o mesmo sonificador com amplitude de 50% por 5 min. Finalmente, as espumas foram imersas na solução em agitação (1000 rpm) durante 30 min e secadas em uma estufa a 100°C por 2 h. A Figura 13 ilustra o processo de revestimento das espumas de PU com as formas alotrópicas de carbono.

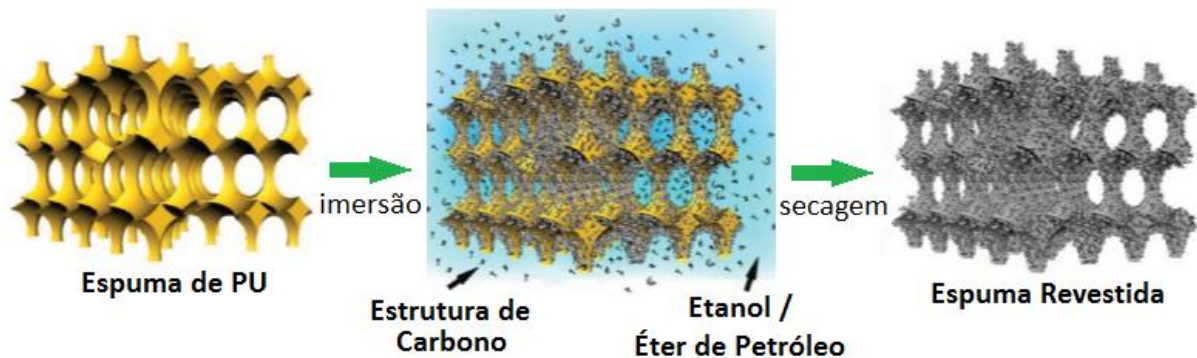


Figura 14. Revestimento das espumas de PU com estruturas alotrópicas de carbono (adaptado de CHEN *et al.*, 2015).

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Os ensaios realizados para a caracterização dos fluidos utilizados nos ensaios de sorção, das espumas de PU com diferentes massas específicas, estruturas de carbono e espumas de PU revestidas estão detalhados na sequência deste trabalho.

4.3.1 Viscosidade e massa específica dos fluidos de ensaio de sorção

Os fluidos utilizados nos ensaios de sorção foram: querosene, óleo de soja, óleo SAE20W50 e petróleo. A viscosidade e a massa específica destes fluidos foram determinadas para classificá-los conforme a norma ASTM F726-12, a qual apresenta três classificações: leve, médio e pesado (Tabela 10). O tipo do fluido influencia no tempo de escoamento (dessorção) do fluido entre o término do ensaio de sorção e a pesagem final das amostras após o ensaio, o qual varia de 30 segundos (leve e médio) a 120 segundos (pesado).

Tabela 10. Classificação de fluidos para ensaio de sorção (adaptado de ASTM F726-12).

Tipo	Viscosidade (cP)	Massa específica (g.cm⁻³)
Leve	1 – 10	0,820 – 0,870
Médio	200 – 400	0,860 – 0,970
Pesado	1.500 – 2.500	0,930 – 1,000

A viscosidade dos fluidos foi determinada com auxílio de um viscosímetro Anton Paar (Austria) e do *software* Rheoplus, o qual faz 120 medições por amostra. Para a determinação da massa específica dos fluidos foi utilizado um picnômetro de vidro, o qual foi previamente calibrado com água deionizada à temperatura controlada de $20 \pm 3^\circ\text{C}$. Tendo a massa específica da água conhecida e a massa de cada um dos picnômetros, foi possível verificar o volume dos mesmos pela da Equação 6.

$$v_p = \frac{m_{pa} - m_p}{\rho_{H_2O}} \quad (6)$$

Onde, v_p é o volume do picnômetro (m^3), m_{pa} é a massa do picnômetro com água deionizada (kg), m_p é a massa do picnômetro (kg) e ρ_{H_2O} é a massa específica da água deionizada à 20°C ($\rho_{H_2O, 20^\circ\text{C}} = 998,16 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$) (SMITH; NESS; ABBOTT, 2000). Os volumes dos fluidos de acordo com os picnômetros utilizados estão disponibilizados na Tabela 11.

Tabela 11. Calibração dos picnômetros para determinação da massa específica dos fluidos utilizados nos ensaios de sorção.

Fluido	m_{pic} (g)	m_{pic+H_2O} (g)	v (m^3)
Querosene	30,296	55,388	2,5138E-05
Óleo de soja	32,455	59,156	2,6750E-05
Óleo SAE20W50	31,128	56,639	2,5558E-05
Petróleo	30,323	54,769	2,4491E-05

Posteriormente, foi adicionado o volume de fluido nos respectivos picnômetros e calculada massa específica de cada um pela Equação 7.

$$\rho_f = \frac{m_{pf} - m_p}{v_p} \quad (7)$$

Onde, ρ_f é a massa específica do fluido à 20°C (kg.m^{-3}), m_{pf} é a massa do picnômetro com fluido (kg), m_p é a massa do picnômetro (kg), v_p é o volume do picnômetro (m^3).

4.3.2 Massa específica das espumas de PU

As massas específicas das espumas foram calculadas utilizando a Equação 8, como descrito na norma ASTM D3574-11(A), sendo as dimensões dos corpos de prova de 25 x 30 x 30 mm.

$$\rho_e = \frac{m_e}{v_e} \times 10^6 \quad (8)$$

Onde, ρ_e é a massa específica (kg.m^{-3}), m_e é a massa (g) e v_e é o volume (mm^3) do corpo de prova. Este ensaio foi realizado para as espumas com e sem revestimento.

4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura de Emissão de Campo

A microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (MEV/FEG) foi utilizada para analisar a morfologia das espumas PU de diferentes massas específicas, das estruturas de carbono e das espumas de PU revestidas. O equipamento utilizado para a análise morfológica foi um Tescan, modelo FEG Mira 3, com uma tensão de 15 kV localizado no Laboratório Central de Microscopia da UCS. As amostras de PU foram previamente revestidas com ouro.

4.3.4 Termogravimetria

A termogravimetria (TG) foi utilizada para avaliar o comportamento térmico das espumas PU revestidas, bem como a influência das estruturas de carbono na espuma de PU. Essa análise foi realizada com um equipamento Shimadzu, modelo TGA-50, com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C.min}^{-1}$ e rampa de aquecimento de 23 a 700°C , sob atmosfera de nitrogênio (N_2), (50 mL.min^{-1}) (KESHAVARZ *et al.*, 2015). Foram utilizadas, aproximadamente, 10 mg de amostra para a realização do ensaio. Por meio deste, foram identificadas as principais temperaturas T_{onset} , T_{endset} e T_{max} dos eventos identificados nas amostras estudadas. O T_{onset} se refere à temperatura do início de perda de massa, o T_{endset} se refere à temperatura do fim de perda de massa, ambas determinadas a partir da extrapolação na curva TG e T_{max} se refere à

temperatura onde ocorre a reação de degradação mais rapidamente, determinada a partir da derivada da TG (DTG) (DE PAOLI, 2008).

4.3.5 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

A análise de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para caracterizar os óxidos de grafeno produzidos a partir de grafite em flocos e grafite micronizado, e das espumas de PU revestidas. O equipamento utilizado foi o Thermo Scientific, modelo Nicolet iS10, localizado no LPOL da UCS. As amostras foram conduzidas, com varredura, na região de 3980 a 625 cm^{-1} , e resolução de 4 cm^{-1} . Para as estruturas de carbono alotrópicas foi utilizada a técnica de pastilha de KBr e para as amostras de espumas revestidas foi utilizada a técnica de refletância total atenuada (ATR).

4.3.6 Resistência à compressão

O ensaio de resistência à compressão foi realizado em triplicata em um equipamento universal de ensaios EMIC modelo DL 2000 com velocidade de compressão de 50 $\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$. Foram produzidos corpos de prova com dimensões de 25 x 50 x 50 mm para a definição da fórmula ótima e de 25 x 30 x 30 mm para as amostras revestidas. Foi avaliada a tensão necessária para reduzir a espessura do corpo de prova em até 80% da sua espessura inicial, conforme norma ASTM D3574-11(C). As amostras ensaiadas foram as espumas de PU sem revestimento e as espumas de PU revestidas com melhores resultados no ensaio de sorção.

4.3.7 Deformação Permanente à Compressão

A metodologia do ensaio de deformação permanente à compressão foi baseada na norma ASTM D3574-11(D) e foi realizado nas temperaturas de 23 e $70 \pm 2^\circ\text{C}$. Este ensaio foi utilizado para caracterizar as espumas de PU sem revestimento e as espumas de PU revestidas com melhores resultados no ensaio de sorção, avaliando a influência da temperatura sobre as amostras após um esforço de compressão. Os corpos de prova com dimensões de 25 x 30 x 30 mm foram submetidos à compressão de 62% em relação a sua altura original (25 mm) com o dispositivo ilustrado na Figura 15.

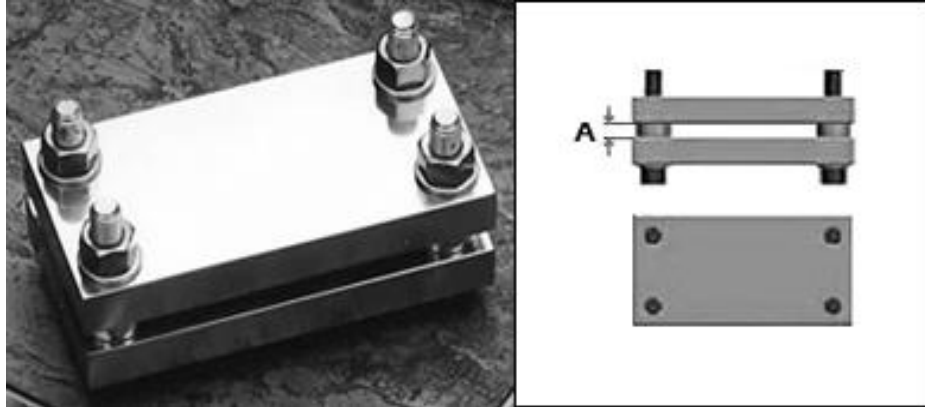


Figura 15. Dispositivo para ensaio de deformação permanente à compressão (adaptado de CTB⁴).

Após conformação, o dispositivo com os corpos de prova foi mantido na temperatura determinada (23 ou 70°C, com auxílio de estufa quando necessário) por 24 h. Após este período, realizou-se a medição das dimensões das amostras depois de 30 min da retirada das amostras do dispositivo. A deformação permanente à compressão foi calculada com auxílio da Equação 9.

$$DPC = \frac{e_i - e_f}{e_i} \times 100 \quad (9)$$

Onde, DPC é a deformação permanente à compressão (%), e_i é a espessura inicial (mm) e e_f é a espessura final (mm) do corpo de prova.

4.3.8 Capacidade de Sorção Máxima

4.3.8.1 Teórica

Considerando o volume disponível na fração de vazios no interior de espumas com diferentes massas específicas, é possível prever a capacidade de sorção máxima teórica, ou seja, o volume disponível para preenchimento com óleo dentro da estrutura porosa da espuma, desconsiderando fenômenos externos envolvidos (dessorção do óleo após a retirada do sistema, óleo na superfície da espuma e viscosidade do óleo). A Equação 10 é proposta de acordo com a dedução feita por Zimmermann (2016).

⁴ Disponível em: http://ctborracha.com/?page_id=1592. Acesso em: 11 maio 2017.

$$\text{CSMT} = \frac{\left[v_e \times \rho_o \times \left(1 - \frac{\rho_e}{\rho_{ps}} \right) \right] - m_e}{m_e} \quad (10)$$

Onde, CSMT é a capacidade de sorção máxima teórica (g.g^{-1}), ρ_o é a massa específica do óleo (g.cm^{-3}), v_e é o volume da espuma (cm^3), m_e é a massa da espuma (g), ρ_e é a massa específica da espuma (g.cm^{-3}) e ρ_{ps} é a massa específica do polímero sólido (g.cm^{-3}). O valor da massa específica do polímero sólido é tabelado e, conforme disponibilizado por Oertel (1993), para o PU é igual a $1,05 \text{ g.cm}^{-3}$.

4.3.8.2 Experimental

A capacidade de sorção máxima experimental é obtida por meio de um ensaio de sorção estático em meio homogêneo com um determinado fluido, o qual é determinante para a seleção da fórmula ótima de espuma. A metodologia adotada para este ensaio foi baseada na norma ASTM F726-12, onde o corpo de prova, previamente pesado, foi encharcado no fluido para remover a tensão superficial existente, sendo comprimido posteriormente para a remoção do fluido. Em seguida, o corpo de prova foi adicionado ao fluido por um período de 15 min. Após, a amostra foi retirada, suspensa por 30 s para escoar o óleo em excesso (dessorção) e novamente pesada. Esse ensaio é determinante para a seleção da formulação de espuma PU na qual será aplicado os revestimentos à base de estruturas de carbono. Os fluidos utilizados foram querosene, óleo de soja, óleo SAE 20W50 e petróleo. As amostras foram testadas em triplicata com corpos de prova com dimensões de $10 \times 13 \times 13 \text{ mm}$, e a capacidade de sorção máxima é determinada através da Equação 11.

$$\text{Capacidade de sorção} = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \quad (11)$$

Onde, m_0 é massa do sorvente seco (g) e m_1 se refere à massa do sorvente mais o sorvato (g), ou seja, a massa após o ensaio de sorção.

4.3.9 Capacidade de Sorção

Os ensaios de capacidade de sorção em sistema estático foram baseados na norma ASTM F726-12 e o em sistema heterogêneo foi baseado no estudo realizado por Li *et al.* (2015). As amostras foram testadas em triplicata com corpos de prova de 10 x 13 x 13 mm e para a determinação da capacidade de sorção foi utilizada a Equação 11. Os ensaios em meio heterogêneo auxiliaram na avaliação da seletividade dos sorventes obtidos e foram realizados apenas para as amostras com os melhores resultados no ensaio de sorção estática em meio homogêneo.

4.3.9.1 Sistema estático em meio homogêneo

Para a determinação da capacidade de sorção estática em meio homogêneo foi adotada a mesma metodologia do ensaio de capacidade de sorção máxima, porém os corpos de prova não foram previamente molhados no fluido. Estes foram colocados no recipiente com o fluido para flutuar livremente. Os fluidos utilizados neste ensaio foram querosene, óleo de soja, óleo SAE 20W50 e petróleo.

4.3.9.2 Sistema estático em meio heterogêneo

No ensaio de capacidade de sorção estática em meio heterogêneo, foram adicionados 100 mL de água deionizada e 10 mL de petróleo em um béquer de 250 mL. O corpo de prova, previamente pesado, foi adicionado ao fluido por um período de 15 min. Após, a amostra foi retirada, suspensa por 30 s para escoar o óleo em excesso e novamente pesada. Ao final do ensaio, os corpos de prova foram comprimidos, removendo o sorvato do sorvente para avaliação visual do sorvato com o objetivo de avaliar a existência de água sorvida pelas amostras.

4.3.9.3 Sistema dinâmico em meio heterogêneo

O ensaio de sorção dinâmica em meio heterogêneo foi realizado com auxílio de um *shaker* com agitação horizontal modelo Certomat U e uma câmara com controle de temperatura Certomat H da empresa Sartorius (Alemanha) apresentado na Figura 16. O corpo de prova, previamente pesado, foi adicionado a um béquer de 250 mL com 100 mL de água e 10 mL de

petróleo por um período de 15 min com agitação contínua com uma velocidade de 100 rpm e temperatura de 23 ± 2 °C. Após, a amostra foi retirada, suspensa por 30 s para escoar o óleo em excesso e novamente pesada.



Figura 16. Shaker com agitação horizontal e câmara com controle de temperatura Certomat H.

4.3.10 Ângulo de Contato

Para avaliar as características hidrofóbicas das espumas revestidas foi utilizado o ensaio de ângulo de contato. Os corpos de prova com dimensões aproximadas de 2 x 20 x 60 mm foram acondicionadas em um ambiente a 25 ± 2 °C e umidade relativa de 60 ± 5 %. Após, as amostras foram colocadas sob uma lâmina de vidro e foi adicionada, com auxílio de uma seringa de vidro, uma gota de água deionizada sobre as mesmas em cinco pontos diferentes nas mesmas condições de acondicionamento. As imagens foram feitas com uma câmara fotográfica digital Lumix FZ40 logo após a gota ser aplicada na superfície da amostra, as quais foram analisadas pelo programa *Surftens 3.0* (Figura 17). Este ensaio foi realizado no Laboratório de Pesquisa de Química dos Materiais (LPQM) da UCS.

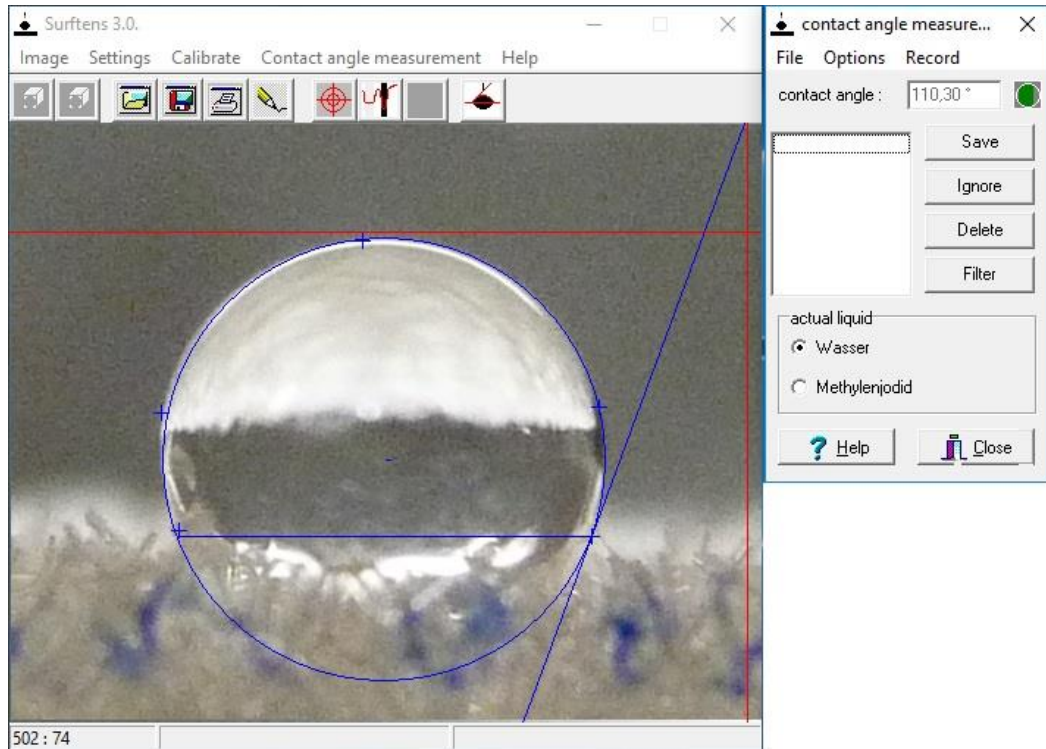


Figura 17. Obtenção do ângulo de contato através do programa *Surftens 3.0*.

4.3.11 Coeficiente de partição

O ensaio de coeficiente de partição foi realizado nas espumas de PU revestidas, as quais foram adicionadas à um sistema heterogêneo, constituído de uma fase polar (água) e outra apolar (heptano), com agitação contínua. As amostras de 10 x 13 x 13 mm foram adicionadas em triplicada em um béquer de 50 mL em agitação, contendo 20 mL de água e 20 mL de heptano, por 5 min e, em seguida, permaneceram em repouso por 5 min. Posteriormente, foram registradas imagens para análise qualitativa do resultado, avaliando a fase na qual a espuma ficou depositada.

4.3.12 Reutilização do sorvente

O ensaio de reutilização foi baseado na metodologia proposta pela norma ASTM F726-12 e foi utilizado para verificar a capacidade de sorção e saturação das amostras, bem como para avaliar possíveis danos causados no processo de compressão. O sorvente foi submetido a 100 ciclos de sorção (conforme descrito no item 4.3.9.1), nos quais foram mensuradas a capacidade de sorção e a quantidade de óleo retida no sorvente após um processo de compressão para a remoção do sorvato em cada ciclo (saturação). O sorvato foi extraído do sorvente com

auxílio de dois rolos lisos girando em sentido complementar (calandra) com 1,5 mm de distância entre os dois, sofrendo assim, um esforço de compressão conforme esquematizado na Figura 16.

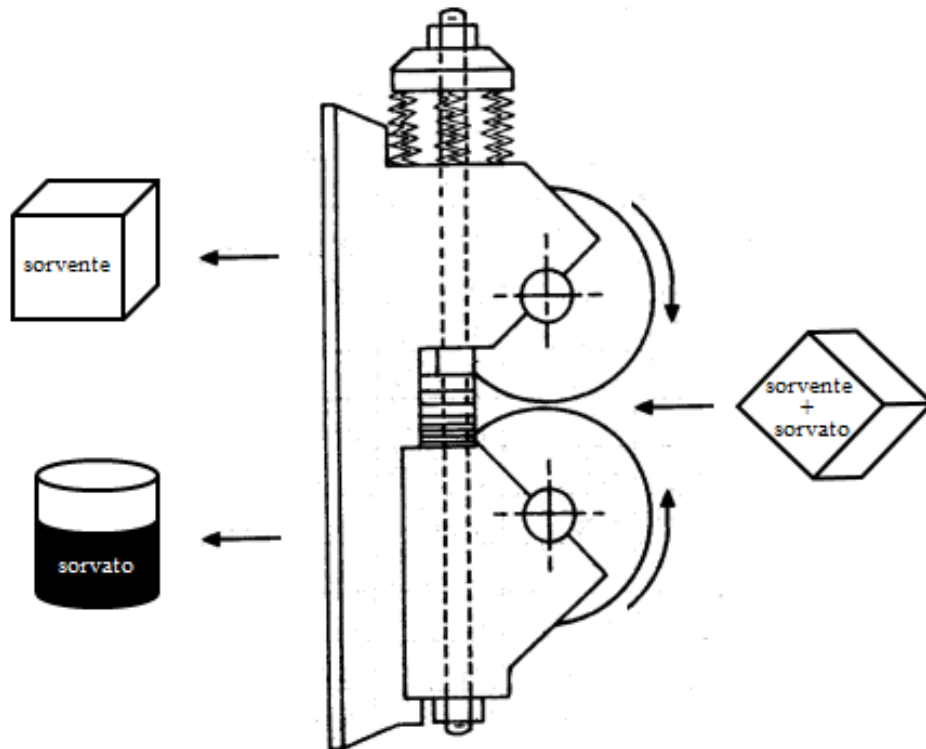


Figura 18. Esquema da extração do sorvato após ensaio de sorção (adaptado de FIGUEIRA; ALMEIDA; LUZ, 2004).

As amostras com dimensões de 25 x 30 x 30 mm foram testadas em triplicatas e foi utilizado o óleo SAE 20W50 para melhor avaliação das amostras durante o ensaio. A capacidade de sorção foi determinada através da Equação 11 e a saturação, ou seja, quantidade de sorvente retido na amostra após a remoção do sorvato, através da Equação 12 em gramas de fluido por gramas de sorvente ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$).

$$\text{Saturação} = \frac{m_r - m_0}{m_0} \quad (12)$$

Onde, m_0 é massa do sorvente seco e m_r é a massa do sorvente mais o sorvato retido, ou seja, a massa após a remoção do sorvato coletado pelo sorvente no ensaio de sorção.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

No decorrer deste capítulo são apresentados e discutidos os resultados deste estudo referentes a caracterização dos fluidos utilizados no ensaio de sorção, espumas de PU, estruturas alotrópicas de carbono e espumas de PU revestidas.

5.1 FLUIDOS DE ENSAIO DE SORÇÃO

A Tabela 12 apresenta os valores de massa específica e viscosidade dinâmica dos fluidos utilizados no ensaio de sorção. Por meio desses resultados, foi possível estabelecer os tempos de escorrimento (dessorção) para os ensaios de sorção.

Tabela 12. Massa específica, viscosidade e tempo de dessorção dos fluidos utilizados nos ensaios de sorção.

Fluido	Massa específica (g.m⁻³)	Viscosidade dinâmica (cP)	Tempo de dessorção (s)
Querosene	0,784	0,76	30
Óleo de soja	0,918	45,65	30
Óleo SAE20W50	0,864	244,06	30
Petróleo	0,891	61,99	30

O tempo de dessorção foi de 30 s para todos os fluidos utilizados por se enquadrarem na classificação de fluido leve ou médio de acordo com os parâmetros estipulados pela norma ASTM F726-12 (Tabela 10).

5.2 DEFINIÇÃO DA FÓRMULA ÓTIMA DA ESPUMA DE PU

Para a determinação da fórmula ótima da espuma PU dentre as cinco formulações teóricas, foram realizados ensaios de massa específica, MEV/FEG, resistência à compressão, deformação permanente à compressão, termogravimetria, capacidade de sorção máxima teórica e experimental. As fotografias das amostras com diferentes densidades teóricas obtidas são apresentadas na Figura 19.

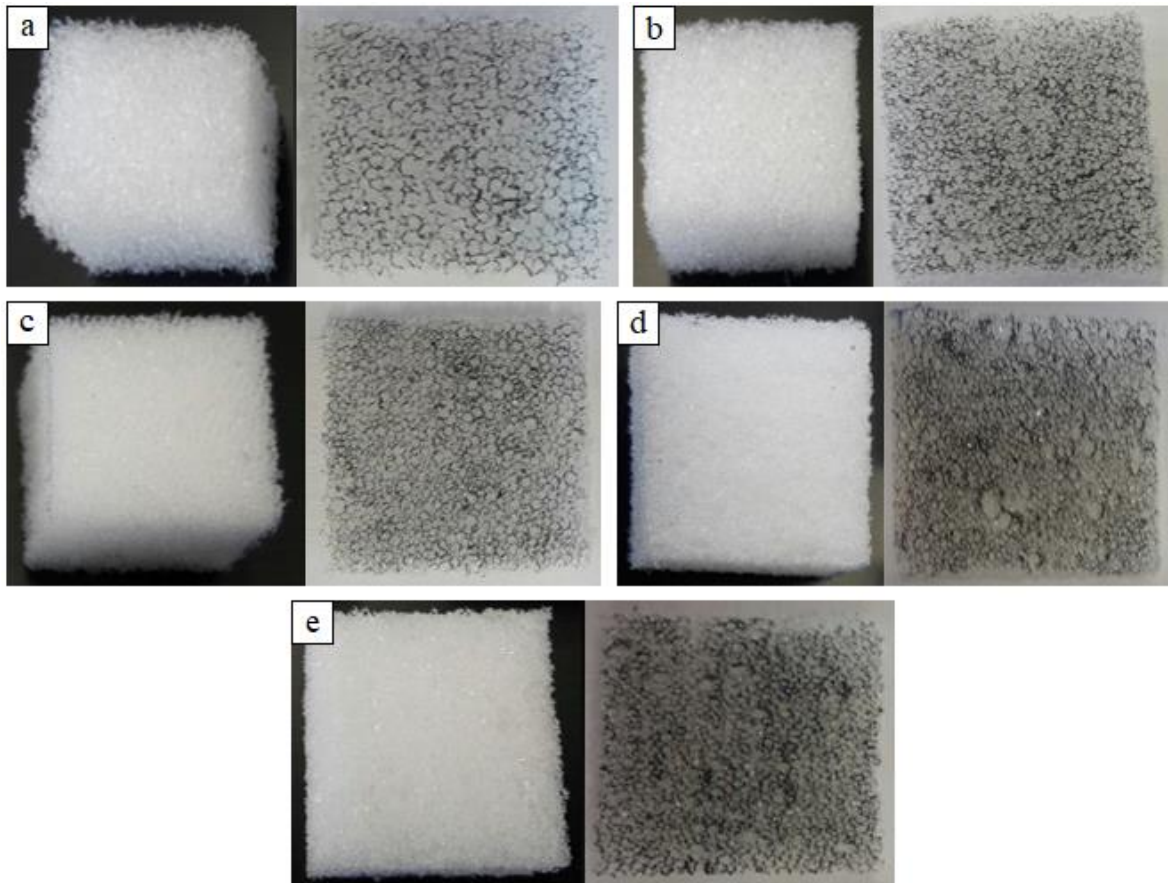


Figura 19. Fotografias das amostras: (a) PU8; (b) PU14; (c) PU20; (d) PU35 e (e) PU50.

Legenda: PU8 (espuma de PU com massa específica teórica de 8 kg.m^{-3}); PU14 (espuma de PU com massa específica teórica de 14 kg.m^{-3}); PU20 (espuma de PU com massa específica teórica de 20 kg.m^{-3}); PU35 (espuma de PU com massa específica teórica de 35 kg.m^{-3}); e PU50 (espuma de PU com massa específica teórica de 50 kg.m^{-3}).

5.2.1 Massa específica

A Tabela 13 apresenta os valores de massa específica para as espumas desenvolvidas. Todas as amostras apresentaram uma massa específica similar a massa específica teórica na qual foi baseada a formulação de cada espuma. Isso indica que o método utilizado para a formulação pode ser considerado eficiente, uma vez que o resultado experimental foi aproximado ao definido no método adotado.

Tabela 13. Massa específica das espumas de PU desenvolvidas.

Amostra	PU8	PU14	PU20	PU35	PU50
Massa específica (kg.m^{-3})	$10,2 \pm 0,6$	$13,8 \pm 1,3$	$22,2 \pm 1,1$	$36,4 \pm 1,3$	$47,3 \pm 1,4$

Legenda: PU8 (espuma de PU com massa específica teórica de 8 kg.m^{-3}); PU14 (espuma de PU com massa específica teórica de 14 kg.m^{-3}); PU20 (espuma de PU com massa específica teórica de 20 kg.m^{-3}); PU35 (espuma de PU com massa específica teórica de 35 kg.m^{-3}); e PU50 (espuma de PU com massa específica teórica de 50 kg.m^{-3}).

A variação entre a massa específica teórica e a prática, possivelmente, se deve às variações de medição dos reagentes, tempos estabelecidos nas etapas do processo de desenvolvimento e agitação da mistura. Os valores da massa específica experimentais dos fluidos e das espumas foram utilizados para calcular a capacidade de sorção máxima teórica.

5.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo

A Figura 20 apresenta as micrografias das espumas de PU, no qual pode-se verificar que a massa específica da espuma influencia diretamente na morfologia das mesmas. Com o aumento da massa específica ocorreu uma diminuição no tamanho de poros e células, e um aumento na quantidade de células por área, o que também pode ser observado na Figura 19. Na amostra PU35 o tamanho das células é similar ao tamanho das células da PU50 (Figura 20 d,e), porém há uma mistura de células maiores na PU35, o que justifica sua massa específica ser inferior à da PU50.

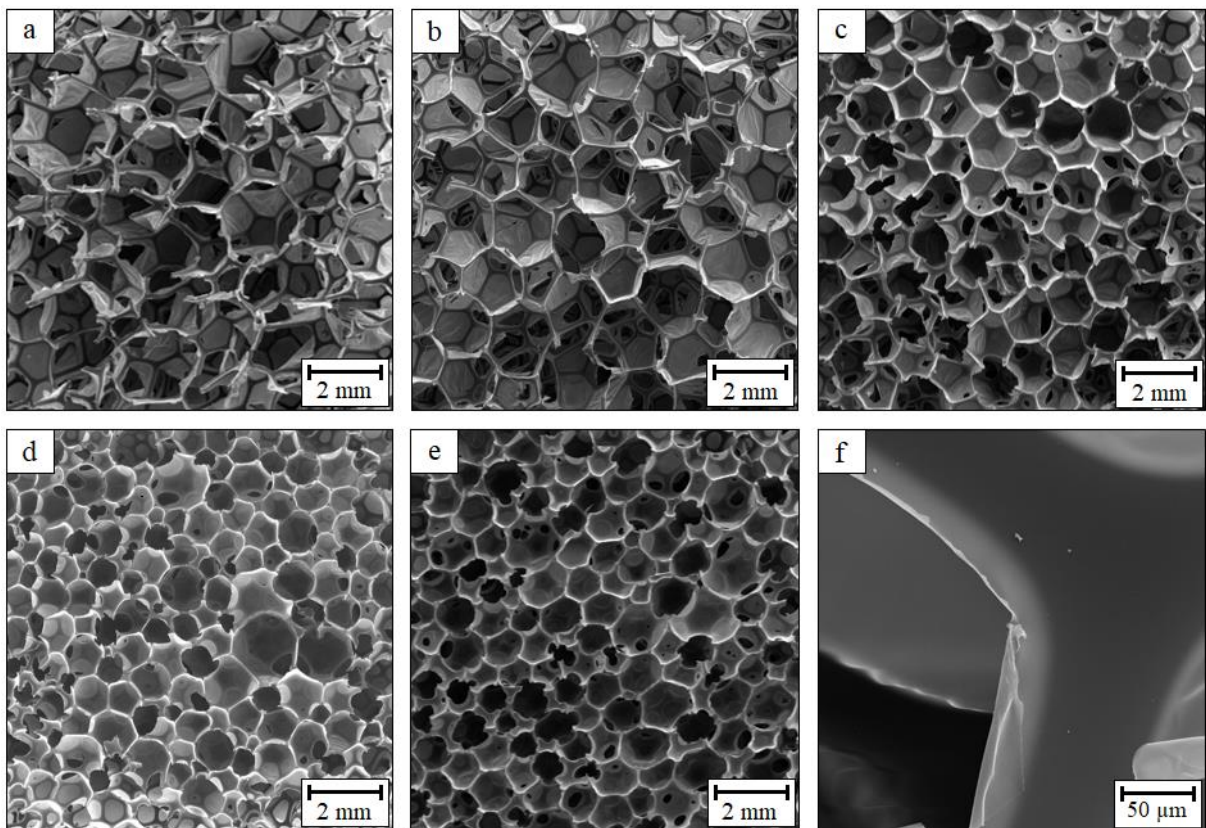


Figura 20. Micrografias no MEG-FEG das amostras: (a) PU8; (b) PU14; (c) PU20; (d) PU35; (e) PU50; (f) superfície aproximada das espumas.

Legenda: PU8 (espuma de PU com massa específica teórica de 8 kg.m^{-3}); PU14 (espuma de PU com massa específica teórica de 14 kg.m^{-3}); PU20 (espuma de PU com massa específica teórica de 20 kg.m^{-3}); PU35 (espuma de PU com massa específica teórica de 35 kg.m^{-3}); e PU50 (espuma de PU com massa específica teórica de 50 kg.m^{-3}).

Além disso, pode-se observar que todas as amostras apresentam uma mistura de células abertas e fechadas, o que influencia diretamente na capacidade de sorção das mesmas, e todas as amostras apresentaram uma superfície lisa, conforme visualizado na Figura 20(f). Resultados similares foram encontrados no estudo de Namviriyachote, Manosittisak e Ritthidej (2016), no qual a espuma de poliuretano sem adição de polímero natural apresentou uma superfície lisa e a estrutura composta por mistura de células abertas e fechadas, porém quanto o tamanho das células não foi homogêneo.

5.2.3 Capacidade de Sorção Máxima

5.2.3.1 Experimental

Os resultados de sorção máxima estão apresentados na Figura 21 e Tabela 14, nos quais é possível observar que com o acréscimo da massa específica da espuma foi possível observar que a quantidade de fluido sorvida diminuiu, o que é explicado pela redução de espaços vazios e aumento da fração sólida das espumas. Também pode-se notar que para todas as amostras a variação da viscosidade do fluido influenciou na capacidade de sorção, onde fluidos com viscosidades altas sua difusão para dentro do sorvente é afetada negativamente, porém o processo de escoamento do excesso de óleo ser mais rápido para fluidos de menor viscosidade, como o querosene que possui maior facilidade de escorrer do interior dos poros do sorvente (TANOBE, 2007).

Além disso, é possível observar que com o aumento da massa específica das espumas a variação da quantidade sorvida dos óleos diminuiu pela dificuldade do mesmo de escorrer do interior da espuma com a diminuição do tamanho das células.

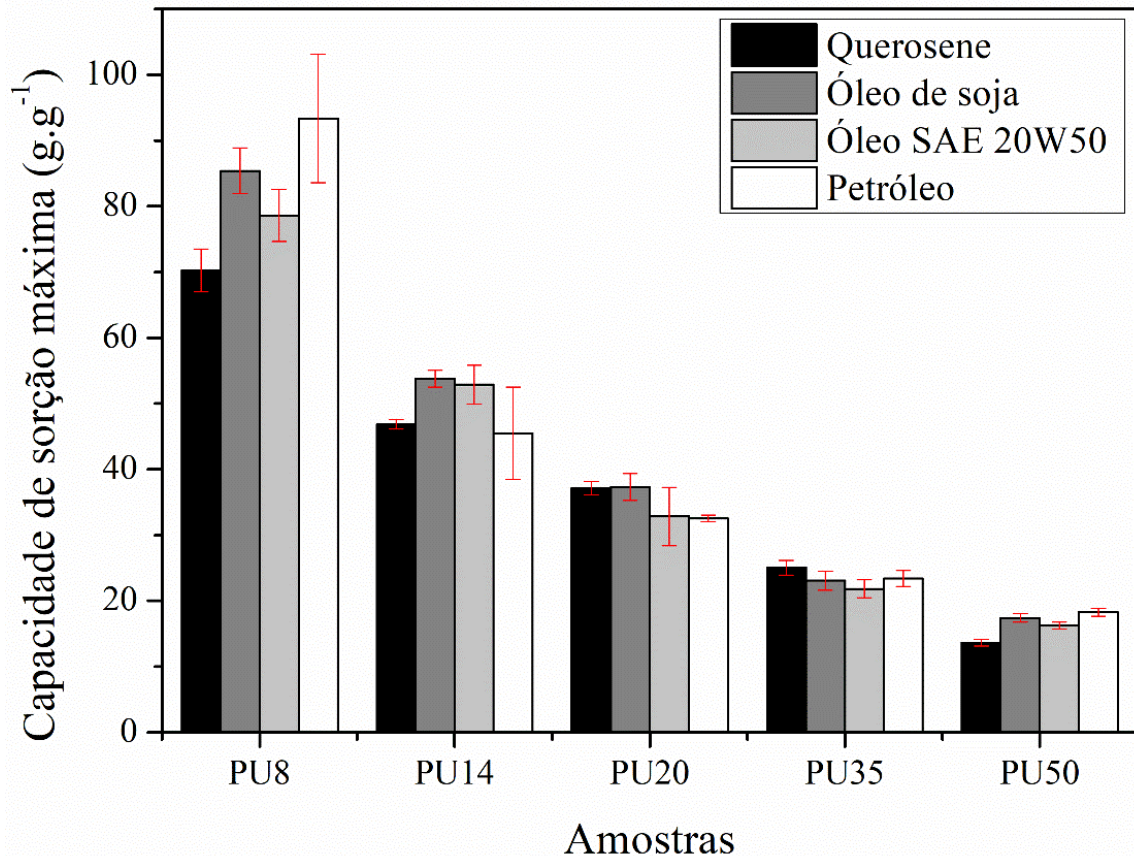


Figura 21. Capacidade de sorção máxima em querosene, óleo de soja, óleo SAE 20W50 e petróleo para as amostras: PU8, PU14, PU20, PU35 e PU50.

Legenda: PU8 (espuma de PU com massa específica teórica de 8 kg.m^{-3}); PU14 (espuma de PU com massa específica teórica de 14 kg.m^{-3}); PU20 (espuma de PU com massa específica teórica de 20 kg.m^{-3}); PU35 (espuma de PU com massa específica teórica de 35 kg.m^{-3}); e PU50 (espuma de PU com massa específica teórica de 50 kg.m^{-3}).

Tabela 14. Capacidade de sorção máxima experimental para as amostras PU8, PU14, PU20, PU35 e PU50.

Fluido	Capacidade de sorção máxima experimental (g.g^{-1})				
	PU8	PU14	PU20	PU35	PU50
Querosene	$70,26 \pm 3,24$	$46,86 \pm 0,71$	$37,13 \pm 1,02$	$25,05 \pm 1,11$	$13,63 \pm 0,52$
Óleo de soja	$85,40 \pm 3,48$	$53,81 \pm 1,27$	$37,33 \pm 2,06$	$23,06 \pm 1,45$	$17,43 \pm 0,64$
Óleo SAE 20W50	$78,61 \pm 3,96$	$52,89 \pm 2,95$	$32,83 \pm 4,44$	$21,84 \pm 1,38$	$16,27 \pm 0,52$
Petróleo	$93,36 \pm 9,78$	$45,47 \pm 7,03$	$32,53 \pm 0,50$	$23,40 \pm 1,22$	$18,29 \pm 0,60$

Legenda: PU8 (espuma de PU com massa específica teórica de 8 kg.m^{-3}); PU14 (espuma de PU com massa específica teórica de 14 kg.m^{-3}); PU20 (espuma de PU com massa específica teórica de 20 kg.m^{-3}); PU35 (espuma de PU com massa específica teórica de 35 kg.m^{-3}); e PU50 (espuma de PU com massa específica teórica de 50 kg.m^{-3}).

As amostras PU14, PU20, PU35 e PU50 apresentaram valores inferiores de capacidade de sorção máxima experimental de aproximadamente 39, 57, 71 e 80% em relação a PU8, respectivamente. Os resultados da PU8 para os fluidos querosene, óleo de soja ($85,40 \text{ g.g}^{-1}$), óleo SAE 20W50 ($78,61 \text{ g.g}^{-1}$) e petróleo ($93,36 \text{ g.g}^{-1}$) ($70,27 \text{ g.g}^{-1}$) são superiores aos obtidos

por sorventes comerciais, como o de polipropileno com capacidade de sorção de 15 – 25 g.g⁻¹ (WU *et al.*, 2014). Analisando apenas o ensaio de sorção, a amostra PU8 se mostrou mais adequada para aplicação em sorção de fluidos.

5.2.3.2 Teórica

Os resultados de capacidade de sorção máxima teórica estão apresentados na Tabela 15. Ao comparar estes resultados com os resultados de capacidade de sorção máxima experimental (Tabela 14), pôde-se verificar que os valores são próximos, apresentando uma diferença média entre eles de $4,43 \pm 4,42$ g.g⁻¹, calculada para todas as amostras e fluidos ensaiados. Esta variação se deve ao cálculo desconsiderar a dessorção do óleo após a retirada do sistema, o óleo contido na superfície da espuma após o ensaio e a viscosidade do óleo. Além disso, possivelmente a mistura de células abertas e fechadas podem ter influenciado na diferença entre os valores teóricos e experimentais. A PU14 apresentou maior diferença entre estes valores, sendo os experimentais inferiores aos teóricos, o que pode estar relacionado diretamente o com essa mistura de células abertas e fechadas.

Tabela 15. Capacidade de sorção máxima teórica das amostras: PU8, PU14, PU20, PU35 e PU50.

Fluido	CSMT ^a (g.g ⁻¹)				
	PU8	PU14	PU20	PU35	PU50
Querosene	74,82	55,15	33,65	19,78	14,81
Óleo de soja	87,77	64,74	39,57	23,33	17,52
Óleo SAE 20W50	82,55	60,88	37,18	21,90	16,43
Petróleo	85,16	62,81	38,38	22,62	16,97

^a CSMT – Capacidade de sorção máxima teórica.

Legenda: PU8 (espuma de PU com massa específica teórica de 8 kg.m⁻³); PU14 (espuma de PU com massa específica teórica de 14 kg.m⁻³); PU20 (espuma de PU com massa específica teórica de 20 kg.m⁻³); PU35 (espuma de PU com massa específica teórica de 35 kg.m⁻³); e PU50 (espuma de PU com massa específica teórica de 50 kg.m⁻³).

Com isso, mesmo com a exclusão dos fatores externos mencionados, pôde-se verificar que a metodologia para determinação da capacidade de sorção máxima teórica é adequada, uma vez que os resultados obtidos foram próximos aos experimentais, podendo ser utilizada em planejamento de formulação de espumas para sorção de fluidos, juntamente com a metodologia utilizada para formulação de espumas flexíveis de poliuretano.

5.2.4 Resistência à Compressão

A Figura 22 apresenta a curva de tensão *versus* deformação na compressão das amostras, na qual é possível verificar que quanto maior a massa específica da amostra maior será a tensão atingida em 80% de deformação. Para as amostras de PU8, PU14, PU20, PU35 e PU50 os valores aproximados obtidos foram 8,3, 8,5, 16,5, 19,0 e 21,9 kPa, respectivamente, sendo que para a PU20 foi feita uma extrapolação, uma vez que a mesa não atingiu 80% de deformação. Pôde-se verificar que a resistência mecânica das espumas está diretamente relacionada à fração sólida da mesma, uma vez que quanto maior a massa específica da espuma, maior foi sua resistência à compressão. Além disso, pode estar relacionado com a espessura das paredes da matriz polimérica, sendo que, quanto maior a massa específica, maior a espessura da parede. Até 10% de deformação as amostras apresentam deformação elástica seguida por um longo platô até 70%, no qual a espuma se deforma de forma significativa sem praticamente nenhuma tensão, iniciando a densificação das mesmas.

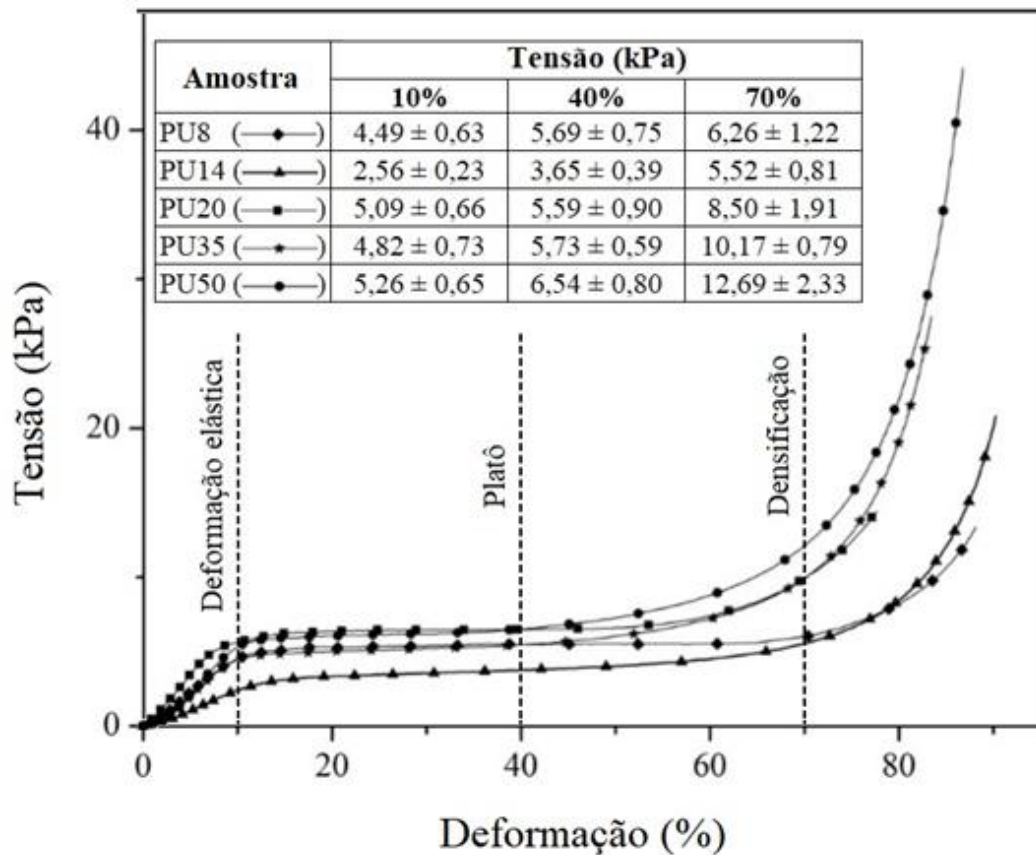


Figura 22. Curvas de compressão *versus* deformação das amostras: PU8; PU14; PU20; PU35 e PU50.

Legenda: PU8 (espuma de PU com massa específica teórica de 8 kg.m^{-3}); PU14 (espuma de PU com massa específica teórica de 14 kg.m^{-3}); PU20 (espuma de PU com massa específica teórica de 20 kg.m^{-3}); PU35 (espuma de PU com massa específica teórica de 35 kg.m^{-3}); e PU50 (espuma de PU com massa específica teórica de 50 kg.m^{-3}).

Na região de deformação elástica, as arestas das células das espumas sofrem flexão elástica, da qual se recuperam totalmente quando da retirada da carga, não ocorrendo a ruptura ou deformação da célula. Na região de platô a espuma se deforma significativamente sem praticamente nenhum aumento de tensão. Isso ocorre porque as arestas e contornos sólidos das células começam a sofrer colapso plástico; as células começam a deformar e desaparecer, enquanto os elementos individualizados e a espuma se adensam rapidamente. Na região de adensamento, a tensão aumenta rapidamente sem que haja grande incremento de deformação, uma vez que, como grande parte das células já colapsaram e deformaram, o próprio material do polímero base começa a ser comprimido, o que provoca o aumento rápido da resistência da espuma (MOURÃO, 2002).

Com base apenas no ensaio de resistência a compressão, a amostra PU50 apresentou propriedades mecânicas superiores as demais amostras, mesmo apresentando o mesmo comportamento. Porém, para aplicação como sorvente, o ensaio determinante é o de capacidade de sorção.

5.2.5 Deformação Permanente à Compressão

A Figura 23 apresenta os resultados de deformação permanente à compressão das amostras PU8, PU14, PU20, PU35 e PU50. Foi possível verificar que, tanto na temperatura de 23°C, quanto na temperatura de 70°C, a deformação foi maior nas amostras de menor massa específica. Além disso, foi possível verificar que a temperatura influenciou na deformação permanente já que todas as amostras, exceto a PU50, que não apresentou deformação em ambas as temperaturas, tiveram um aumento na deformação quando expostas a 70°C comparando com os resultados à 23°C. Nas amostras PU8 e PU14 houve um aumento considerável de, aproximadamente, 45% devido à estrutura mais frágil da matriz polimérica, apresentando uma parede mais fina em relação as demais amostras o que, possivelmente, causou a degradação da mesma a 70°C. No caso da PU8, por apresentar paredes mais espessas de polímero, não houve degradação.

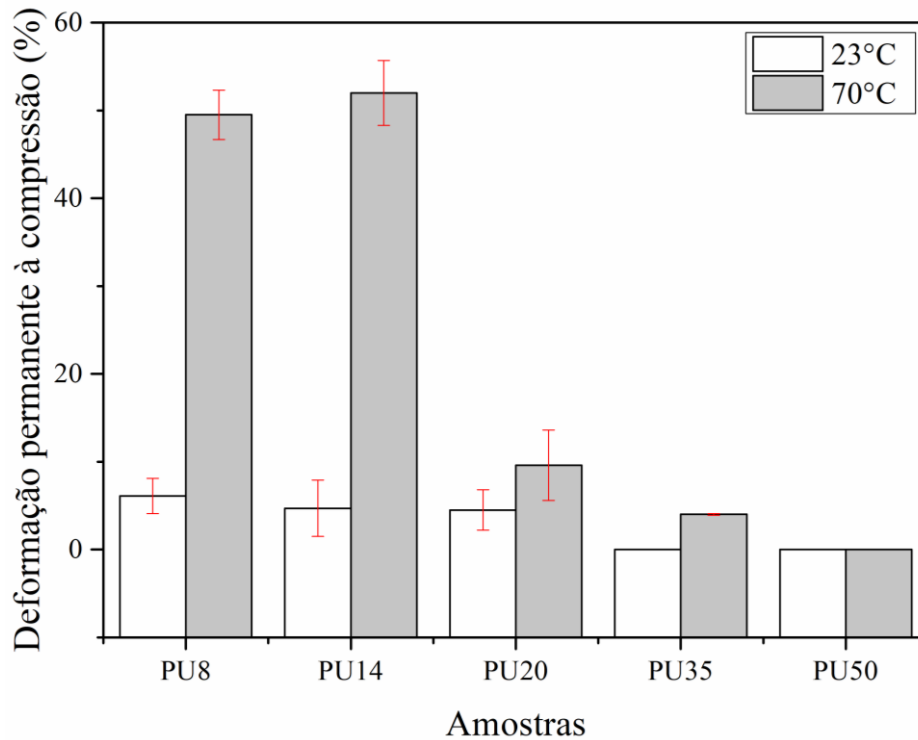


Figura 23. Deformação permanente *versus* compressão das amostras: PU8; PU14; PU20; PU35 e PU50.

Legenda: PU8 (espuma de PU com massa específica teórica de 8 kg.m^{-3}); PU14 (espuma de PU com massa específica teórica de 14 kg.m^{-3}); PU20 (espuma de PU com massa específica teórica de 20 kg.m^{-3}); PU35 (espuma de PU com massa específica teórica de 35 kg.m^{-3}); e PU50 (espuma de PU com massa específica teórica de 50 kg.m^{-3}).

No ensaio de deformação permanente a compressão, a amostra com melhor desempenho também foi a PU8, assim como no de resistência a compressão. Porém, com base no ensaio de capacidade de sorção a fórmula ótima selecionada para a aplicação dos revestimentos foi a PU8 por apresenta uma capacidade superior as demais amostras, mesmo todas tenho possibilidade de serem aplicadas como sorventes.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DAS ESTRUTURAS DE CARBONO

Para a caracterização das estruturas alotrópicas de carbono (GF, GM, OG, OGSF, OGSM, NTCPS, NTCPS–OH, NTCPS–COOH, NTCPM, NTCPM–NH₂ e NTCPM–COOH) foram realizadas microscopia eletrônica (MEV/FEG) e infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), conforme resultados e discussões na sequência.

5.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo

A Figura 24 apresenta as micrografias MEV/FEG das amostras de GF e GM. Nelas, foi possível observar que o GF possui um tamanho de partícula maior em relação GM, e conseqüentemente uma área superficial menor quando comparado a um mesmo volume de GM, o que diminui a interação com uma solução quando submetidas a uma reação como a de obtenção de óxido de grafeno sintetizado (OGSF e OGSM). Na Figura 24 (b), foi possível visualizar lâminas de grafeno sobrepostas de forma aleatória, as quais formam os flocos do GF. Já na Figura 24 (d), foi possível verificar lâminas de grafeno empilhadas uniformemente, as quais formam as partículas de GM.

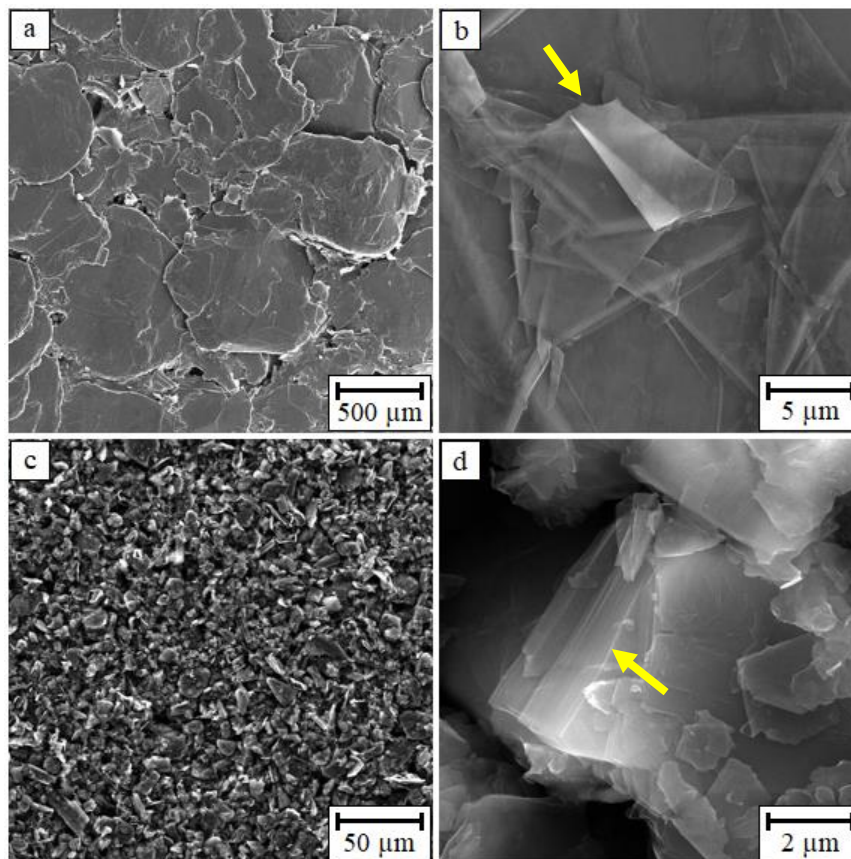


Figura 24. Micrografias no MEG-FEG das amostras: GF (a, b) e GM (c, d).

Legenda: GF (grafite em flocos) e GM (grafite micronizado).

As micrografias no MEV/FEG das amostras OGC, OGSF e OGSM estão apresentadas na Figura 25. No OGSF foi possível identificar lâminas de grafeno com um tamanho similar ao OGC, porém sua morfologia se manteve similar ao GF (Figura 24.a). Possivelmente, houve a desintegração parcial de lâminas de grafeno da estrutura inicial (GF) e grande parte se manteve empilhada. Por outro lado, no caso do OGSM, foi possível identificar lâminas de grafeno

aglomeradas de forma desordenada e com dimensões inferiores quando comparadas com o OGC e com o OGSF. A diferença entre OGSF e OGSM se deve aos grafites utilizados em cada processo de obtenção, GF e GM, respectivamente (Figura 24), o que influenciou nos óxidos obtidos. Isso pode estar relacionado com a interação entre os grafites e a solução de reação no processo de síntese do grafeno, sendo que o GF possui uma área superficial em contato com a solução consideravelmente menor do que o GM devido ao tamanho das partículas, o que pode ter prejudicado a reação no caso do GF.

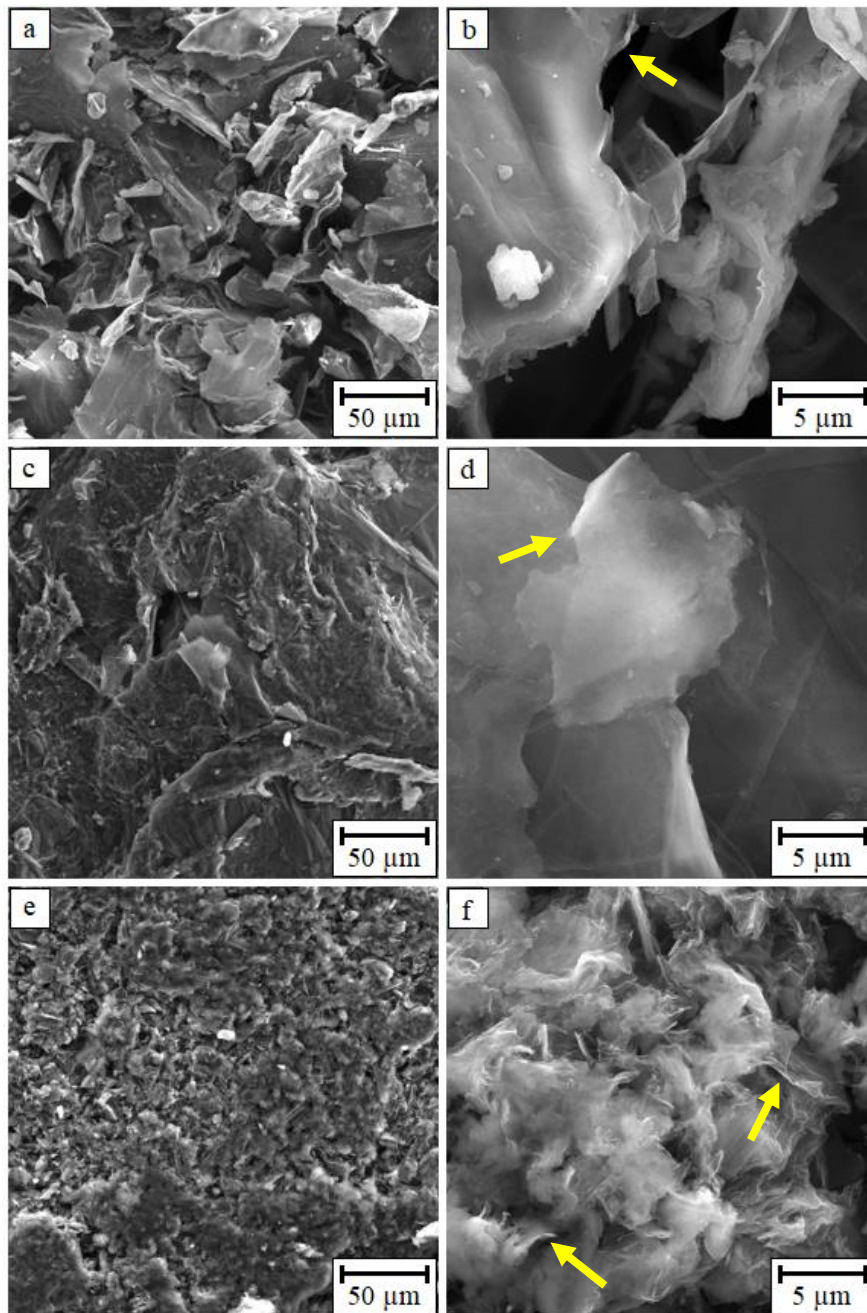


Figura 25. Micrografias no MEG-FEG das amostras: OGC (a, b); OGSF (c, d) e OGSM (e, f).

Legenda: OGC (OG comercial); OGSF (OG sintetizado a partir do grafite em flocos); e OGSM (OG sintetizado a partir do grafite micronizado).

A Figura 26 apresenta as micrografias MEV/FEG das amostras NTCPS, NTCPS–OH e NTCPS–COOH. Todas as amostras apresentam uma estrutura similar, formando emaranhados de nanotubos com o menor diâmetro encontrado de 1,5 nm, corroborando com os resultados de Costa et al. (2008) para TNC de parede simples que variaram de 0,8 a 1,5 nm pelo ensaio de Raman. Pode-se verificar que esses emaranhados estão organizados de forma compacta, o que dificulta sua utilização por serem difíceis de dispersarem, conforme mostrado por Susin (2010) no seu estudo sobre dispersão de NTC de parede múltipla em resina epóxi.

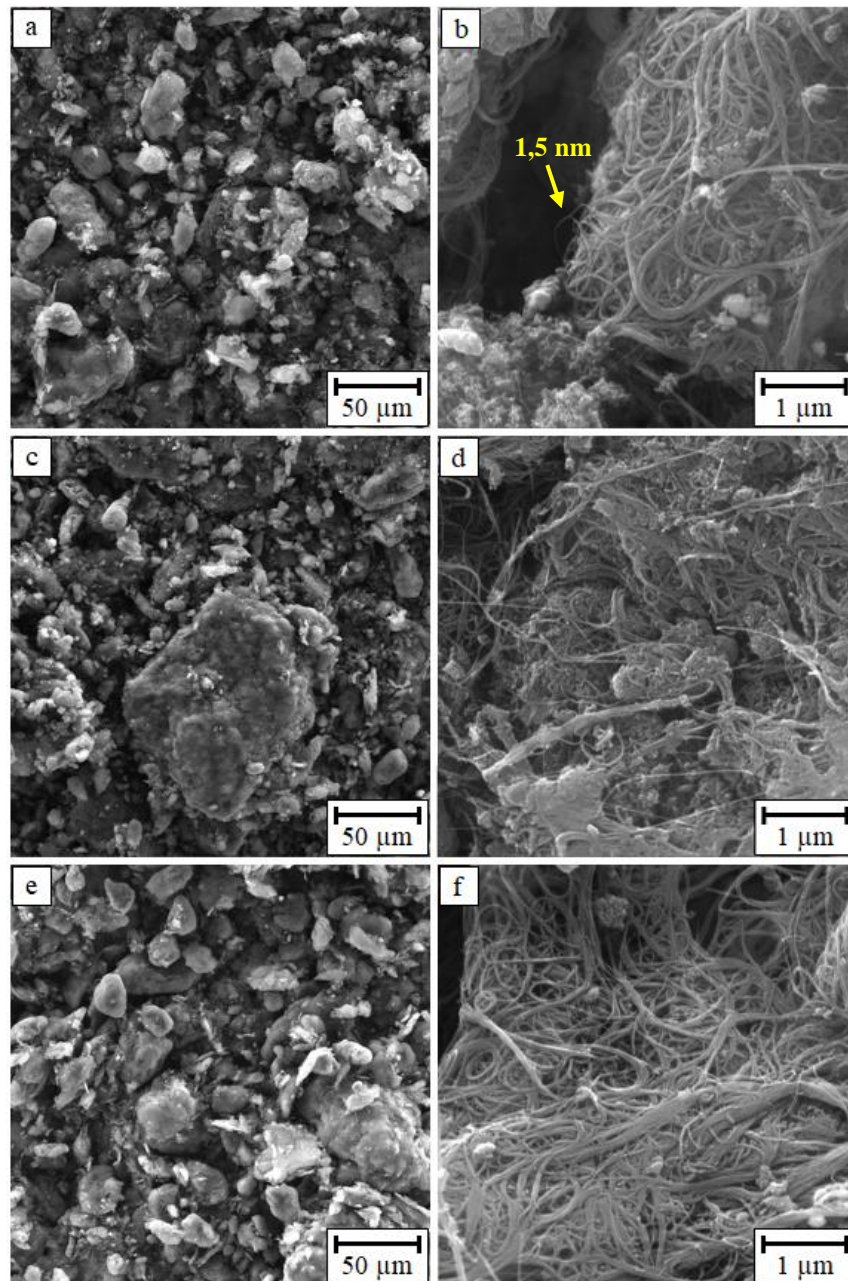


Figura 26. Micrografias no MEG-FEG das amostras: NTCPS (a, b); NTCPS–OH (c, d) e NTCPS–COOH (e, f).

Legenda: NTCPS (NTC de parede simples); NTCPS–OH (NTC de parede simples funcionalizado com –OH); e NTCPS–COOH (NTC de parede simples funcionalizado com –COOH).

Os nanotubos de parede múltipla apresentam um diâmetro superior aos nanotubos de parede simples, podendo essa espessura variar de acordo com a quantidade de camadas de tubos (COSTA *et al.*, 2008). As micrografias das amostras NTCPM, NTCPM-COOH e NTCPM-NH₂ são apresentadas na Figura 27, com o menor diâmetro encontrado de 9,5 nm, sendo que Dresselhaus *et al.*, 2005 encontrou diâmetros inferiores a 2 nm para NTC de parede múltipla pelo ensaio de Raman.

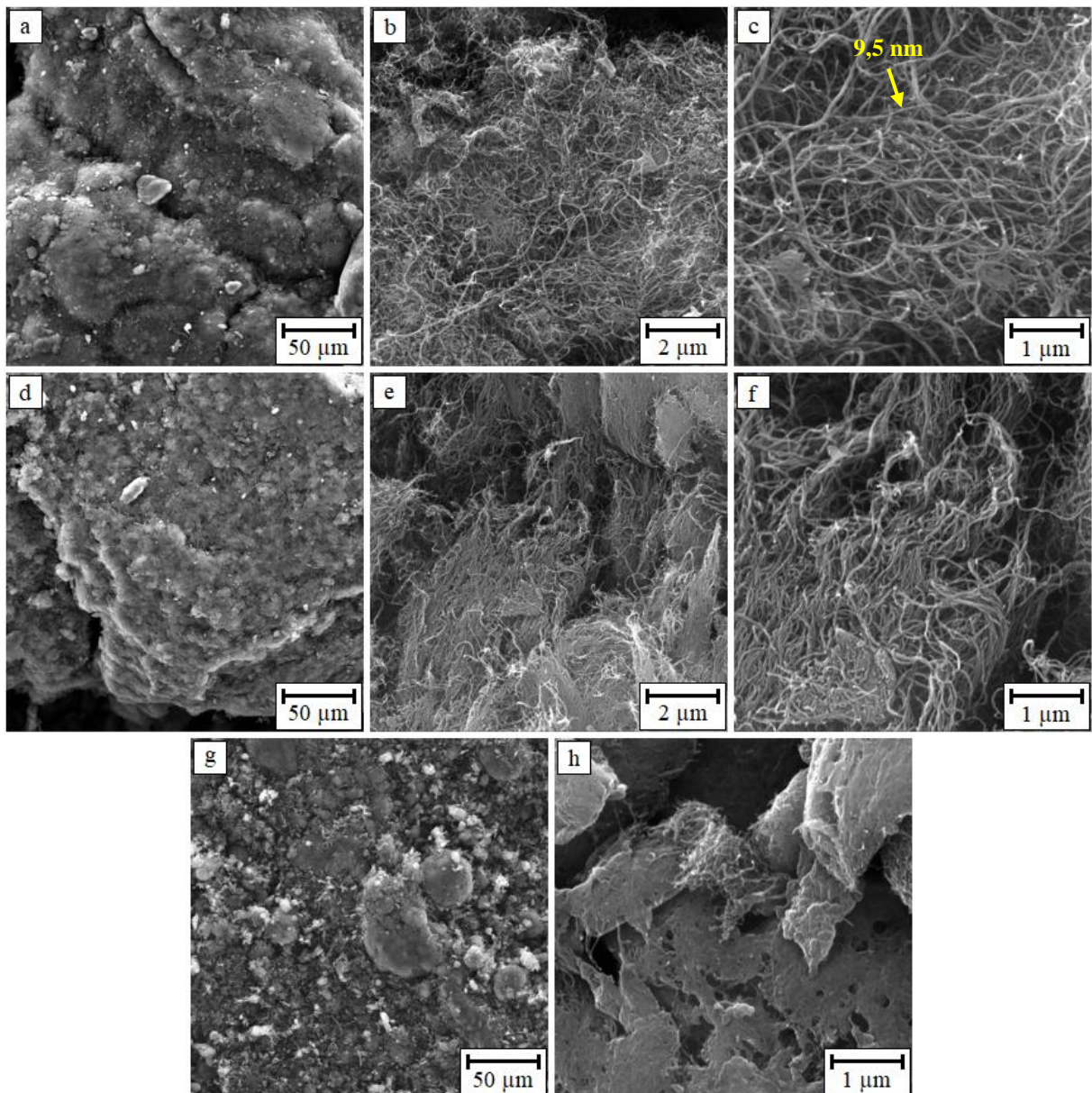


Figura 27. Micrografias no MEG-FEG das amostras: NTCPM (a, b, c); NTCPM-COOH (d, e, f) e NTCPM-NH₂ (g, h).

Legenda: NTCPM (NTC de parede múltipla); NTCPM-NH₂ (NTC de parede múltipla funcionalizado com -NH₂); e NTCPM-COOH (NTC de parede múltipla funcionalizado com -COOH).

Pode-se verificar que as amostras de NTCPM e NTCPM-COOH apresentam aglomerados assim como os nanotubos de parede simples (Figura 26), porém estão menos compactados, o que pode contribuir para sua dispersão em solução para a aplicação dos revestimentos nas espumas. Por outro lado, nas imagens do NTCPM-NH₂ foi difícil localizar os nanotubos devido à sua organização, a qual está aglomerada e compacta, provavelmente tendo um impacto negativo na sua dispersão em solução.

5.3.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

Os espectros de FTIR das amostras OGSF, OGSM e OGC estão apresentados na Figura 28.

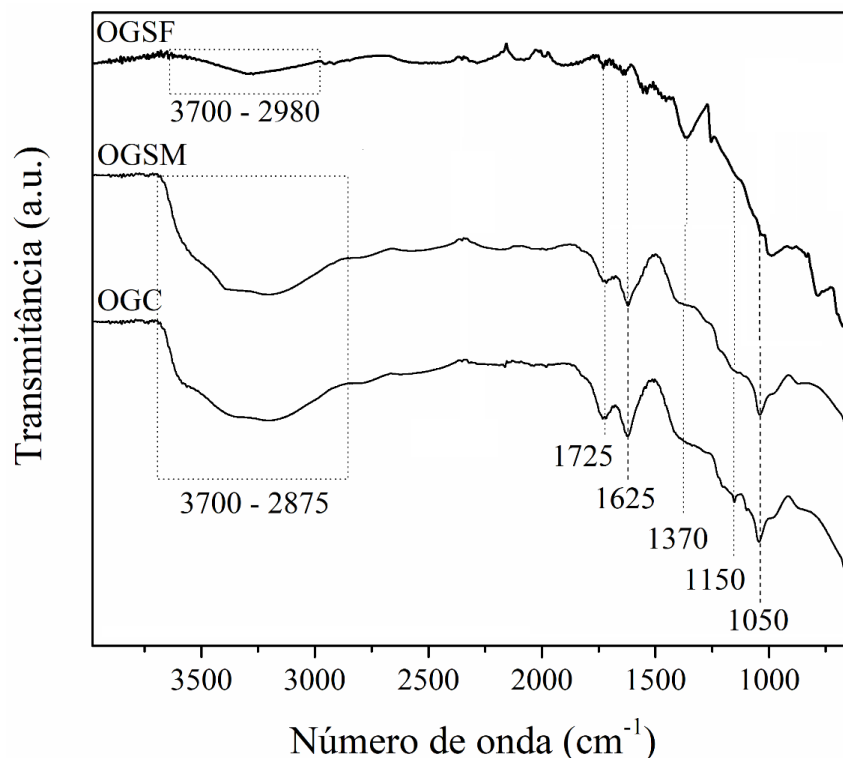


Figura 28. Espectro de FTIR das amostras de OGSM e OGC.

Legenda: OGSF (OG sintetizado a partir do grafite em flocos); OGSM (OG sintetizado a partir do grafite micronizado); e OGC (OG comercial).

Em OGSM, as bandas de absorção em 3700-2875 e 1370 cm⁻¹ correspondem à presença de grupos -OH na superfície do OG, relacionados ao estiramento e a deformação da ligação -OH, respectivamente. A banda de absorção em 1625 cm⁻¹ está associada às vibrações de dupla ligação (C=C) (ZHU *et al.*, 2010; SILVA *et al.*, 2015; SILVERSTEIN *et al.*, 2015).

As vibrações axiais relacionadas as ligações –OH, C=O e C–O ocorrem em grupos carboxílicos (–COOH) identificados pelas bandas de absorção em 1375, 1725, 1150 e 1050 cm^{-1} , respectivamente, as quais estão de acordo com os estudos de Kathi e Rhee (2008), Lü *et al.*, (2016), Ramanathan *et al.*, (2005), Bag *et al.* (2004) e Liu *et al.* (2013). Um comportamento similar foi obtido no estudo de síntese de grafeno realizado por Marcano *et al.* (2010). Para OGC as bandas identificadas foram similares as bandas do OGSM e o OGSF apresenta bandas em números de onda próximos aos da amostra de OGSM por serem o mesmo material, porém com tamanhos distintos.

Ao comparar os dois óxidos sintetizados, pode-se verificar semelhança entre os espectros, contudo, a banda de absorção relacionada ao estiramento de C–O em 1150 cm^{-1} não foi perceptível. As principais vibrações e atribuições das amostras de OG estão apresentadas na Tabela 16.

Tabela 16. Vibrações e atribuições de FTIR das amostras OGSM, OGSF e OGC.

Número de onda (cm^{-1})		Atribuição ^a
OGSM / OGSF	OGC	
3700-2975	3700-2975	$\nu_{\text{O-H}}$
1720	1725	$\nu_{\text{C=O}}$
1625	1625	$\nu_{\text{C=C}}$
1375	1360	$\delta_{\text{O-H}}$
1150	1160	$\nu_{\text{C-O}}$
1050	1050	$\nu_{\text{C-O}}$

ν = estiramento; δ = deformação.

^a Referências: Mai, Thuc and Thuc (2015), Kathi and Rhee (2008), Ramanathan *et al.* (2005), Bag *et al.* (2004), Liu *et al.* (2013), Lü *et al.* (2016), Zhu *et al.* (2010), Silva *et al.* (2015) e Silverstein *et al.* (2015).

Legenda: OGSM (OG sintetizado a partir do grafite micronizado); OGSF (OG sintetizado a partir do grafite em flocos); e OGC (OG comercial).

5.4 CARACTERIZAÇÃO DAS ESPUMAS DE POLIURETANO REVESTIDAS

5.4.1 Massa específica

As massas específicas das amostras de PU8, PU.GF.et, PU.GF.ep, PU.GM.et e PU.GM.ep estão apresentadas na Tabela 17, das amostras PU.OGC.et, PU.OGC.ep, PU.OGSM.et, PU.OGSM.ep, PU.OGSF.et e PU.OGSF.ep estão apresentadas na Tabela 18, das



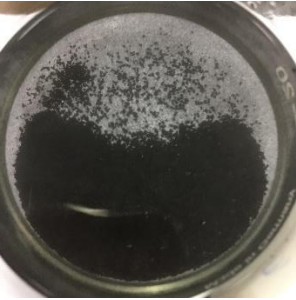
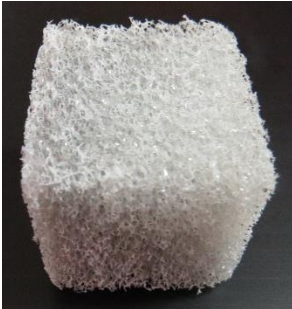
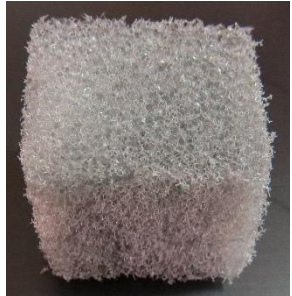
amostras PU.NTCPS.et, PU.NTCPS.ep, PU.NTCPS–OH.et, PU.NTCPS–OH.ep, PU.NTCPS–COOH.et e PU.NTCPS–COOH.ep estão apresentadas na Tabela 19, e das amostras PU.NTCPM.et, PU.NTCPM.ep, PU.NTCPM–NH₂.et, PU.NTCPM–NH₂.ep, PU.NTCPM–COOH.et, e PU.NTCPM–COOH.ep estão apresentadas nas Tabelas 20, juntamente com as fotografias das espumas obtidas e algumas observações em relação ao processo de revestimento das mesmas.

As amostras PU.GF.et, PU.OGSF.et, PU.GF.ep, PU.OGSF.ep, PU.OGSM.ep e PU.NTCPM–COOH.ep não foram produzidas, devido as estruturas GF e OGSF não terem dispersado em etanol e em éter de petróleo, e as estruturas OGSM e NTCPM–COOH não terem dispersado em éter de petróleo, o que impossibilitou revestir as espumas. O valor médio de massa específica obtida para as demais amostras revestidas foi de $11,97 \pm 0,77 \text{ kg.m}^{-3}$, o qual, em relação a PU8, teve acréscimo inferior a 17%. Este valor pode ser considerado satisfatório, uma vez que não teve um acréscimo elevado da massa específica e foi inferior ao sorvente de PU produzido para sorção de óleos no estudo de Santos *et al.* (2015), o qual apresentou valores entre 14,2 e 19,3 kg.m^{-3} .

As amostras PU.OGC.et, PU.NTCPS–OH.et, PU.NTCPM.et, PU.NTCPS–OH.ep e PU.NTCPM.ep apresentaram os valores de desvio padrão elevados em comparação às demais amostras (1,39 – 1,74 kg.m^{-3}). Considerando que o desvio obtido para PU8 foi de 0,55 kg.m^{-3} , o restante desses valores (0,84 – 1,19 kg.m^{-3}) possivelmente está relacionado ao revestimento, indicando uma deficiência na homogeneidade do revestimento sobre a superfície.







As amostras PU.GF.et, PU.OGSF.et, PU.GF.ep, PU.OGSF.ep, PU.OGSM.ep e PU.NTCPM–COOH.ep foram excluídas das etapas seguintes deste estudo.

Tabela 17. Massas específicas e fotografias das amostras: PU8; PU.GF.et; PU.GF.ep; PU.GM.et; e PU.GM.ep.

Amostra	Massa específica (kg.m^{-3})	Fotografia	Observações
PU8	$10,24 \pm 0,55$		-
PU.GF.et	-		Revestimento não foi aplicado na espuma devido ao fato do mesmo não dispersar na solução de etanol.
PU.GF.ep	-		Revestimento não foi aplicado na espuma devido ao fato do mesmo não dispersar na solução de etanol.
PU.GM.et	$12,40 \pm 0,81$		-
PU.GM.ep	$11,50 \pm 0,28$		-

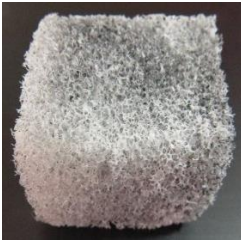
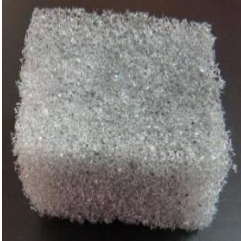


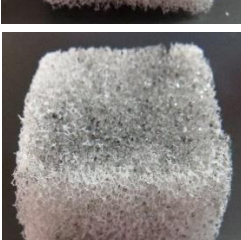

Legenda: PU8 (espuma de PU com massa específica teórica de 8 kg.m^{-3}); PU.GF.et (espuma de PU revestida com grafite em flocos em etanol); PU.GF.ep (espuma de PU revestida com grafite em flocos em éter de petróleo); PU.GM.et (espuma de PU revestida com grafite micronizado em etanol); e PU.GM.ep (espuma de PU revestida com grafite micronizado em éter de petróleo).

Tabela 18. Massas específicas e fotografias das amostras: PU.OGC.et; PU.OGC.ep; PU.OGSF.et; PU.OGSF.ep; PU.OGSM.et; e PU.OGSM.ep.

Amostra	Massa específica (kg.m^{-3})	Fotografia	Observações
PU.OGC.et	$12,59 \pm 1,39$		-
PU.OGC.ep	$11,39 \pm 0,60$		-
PU.OGSF.et	-		Revestimento não foi aplicado na espuma devido ao fato do mesmo não dispersar na solução de etanol.
PU.OGSF.ep	-		Revestimento não foi aplicado na espuma devido ao fato do mesmo não dispersar na solução de etanol.
PU.OGSM.et	$13,34 \pm 1,29$		-
PU.OGSM.ep	-		Revestimento não foi aplicado na espuma devido ao fato do mesmo não dispersar na solução de etanol.




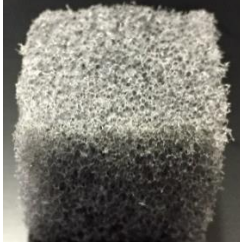

Legenda: PU.OGC.et (espuma de PU revestida com OG comercial em etanol); PU.OGC.ep (espuma de PU revestida com óxido de OG em éter de petróleo); PU.OGSF.et (espuma de PU revestida com OG sintetizado a partir do grafite em flocos em etanol); PU.OGSF.ep (espuma de PU revestida com OG sintetizado a partir do grafite em flocos em éter de petróleo); PU.OGSM.et (espuma de PU revestida com OG sintetizado a partir do grafite micronizado em etanol); e PU.OGSM.ep (espuma de PU revestida com OG sintetizado a partir do grafite micronizado em éter de petróleo).

Tabela 19. Massas específicas e fotografias das amostras: PU.NTCPS.et; PU.NTCPS.ep; PU.NTCPS–OH.et; PU.NTCPS–OH.ep; PU.NTCPS–COOH.et; e PU.NTCPS–COOH.ep.

Amostra	Massa específica (kg.m^{-3})	Fotografia	Observações
PU.NTCPS.et	$12,80 \pm 1,24$		Visualmente não apresentou distribuição homogênea dos NTCPS na superfície da espuma.
PU.NTCPS.ep	$12,21 \pm 0,98$		-
PU.NTCPS–OH.et	$13,13 \pm 1,46$		Visualmente não apresentou distribuição homogênea dos NTCPS–OH na superfície da espuma.
PU.NTCPS–OH.ep	$11,99 \pm 1,65$		-
PU.NTCPS–COOH.et	$11,37 \pm 0,75$		Visualmente não apresentou distribuição homogênea dos NTCPS–COOH na superfície da espuma.
PU.NTCPS–COOH.ep	$10,82 \pm 0,36$		-

Legenda: PU.NTCPS.et (espuma de PU revestida com NTC de parede simples em etanol); PU.NTCPS.ep (espuma de PU revestida com NTC de parede simples em éter de petróleo); PU.NTCPS–OH.et (espuma de PU revestida com NTC de parede simples funcionalizado com –OH em etanol); PU.NTCPS–OH.ep (espuma de PU revestida com NTC de parede simples funcionalizado com –OH em éter de petróleo); PU.NTCPS–COOH.et (espuma de PU revestida com NTC de parede simples funcionalizado com –COOH em etanol); e PU.NTCPS–COOH.ep (espuma de PU revestida com NTC de parede simples funcionalizado com –COOH em éter de petróleo).

Tabela 20. Massas específicas e fotografias das amostras: PU.NTCPM.et; PU.NTCPM.ep; PU.NTCPM-NH₂.et; PU.NTCPM-NH₂.ep; PU.NTCPM-COOH.et; e PU.NTCPM-COOH.ep.

Amostra	Massa específica (kg.m ⁻³)	Fotografia	Observações
PU.NTCPM.et	11,95 ± 1,69		-
PU.NTCPM.ep	12,99 ± 1,74		-
PU.NTCPM-NH ₂ .et	11,63 ± 0,45		Visualmente não apresentou distribuição homogênea dos NTCPM-NH ₂ na superfície da espuma.
PU.NTCPM-NH ₂ .ep	11,02 ± 0,53		-
PU.NTCPM-COOH.et	11,52 ± 1,10		-
PU.NTCPM-COOH.ep	-		Revestimento não foi aplicado na espuma devido ao mesmo não dispersar na solução de éter de petróleo.

Legenda: PU.NTCPM.et (espuma de PU revestida com NTC de parede múltipla em etanol); PU.NTCPM.ep (espuma de PU revestida com NTC de parede múltipla em éter de petróleo); PU.NTCPM-NH₂.et (espuma de PU revestida com NTC de parede múltipla funcionalizado com -NH₂ em etanol); PU.NTCPM-NH₂.ep (espuma de PU revestida com NTC de parede múltipla funcionalizado com -NH₂ em éter de petróleo); PU.NTCPM-COOH.et (espuma de PU revestida com NTC de parede múltipla funcionalizado com -COOH em etanol); e PU.NTCPM-COOH.ep (espuma de PU revestida com NTC de parede múltipla funcionalizado com -COOH em éter de petróleo).

A Figura 28 apresenta um esquema representando uma dispersão ideal das estruturas de carbono na solução, bem como a obtenção de uma espuma revestida de forma adequada. Como exemplo de um sistema ideal, foi selecionada a amostra PU.NTCPM-COOH.et.

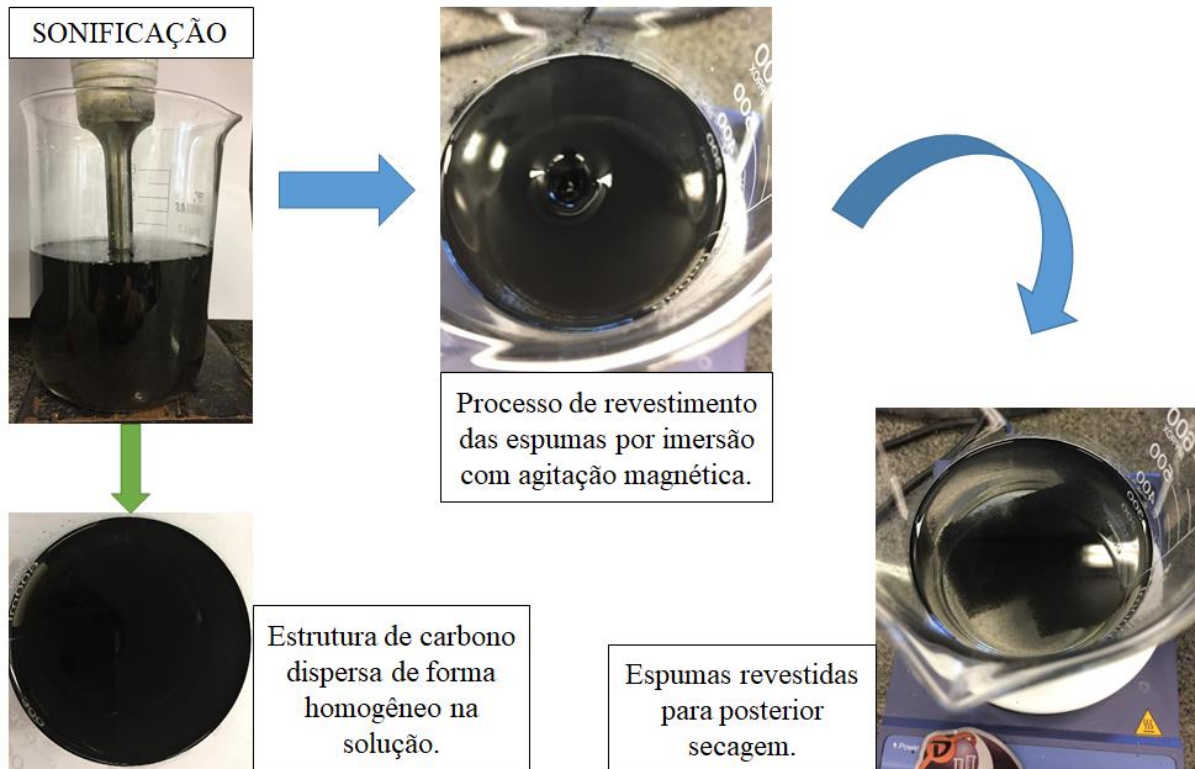


Figura 29. Dispersão da estrutura de carbono e revestimento homogêneo da amostra PU.NTCPM-COOH.et.

Legenda: PU.NTCPM-COOH.et (espuma de PU revestida com NTC de parede múltipla funcionalizado com -COOH em etanol).

Pode-se verificar que ao sonificar a solução com a estrutura de carbono, a mesma se torna uma suspensão homogênea. Após colocar as espumas ao sistema com agitação magnética e revesti-las, a solução se torna incolor, indicando que as estruturas de carbono estão, na sua grande maioria, depositadas na superfície das espumas.

5.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo

As micrografias das amostras PU.GM.et e PU.GM.ep estão apresentadas na Figura 29. Pode-se verificar que a estrutura da espuma não foi alterada após a aplicação do GM em sua superfície, porém apresentou um aumento da rugosidade superficial da espuma, visto que sem revestimento, apresenta uma superfície lisa, conforme visualizado nas imagens sem revestimento da Figura 20.

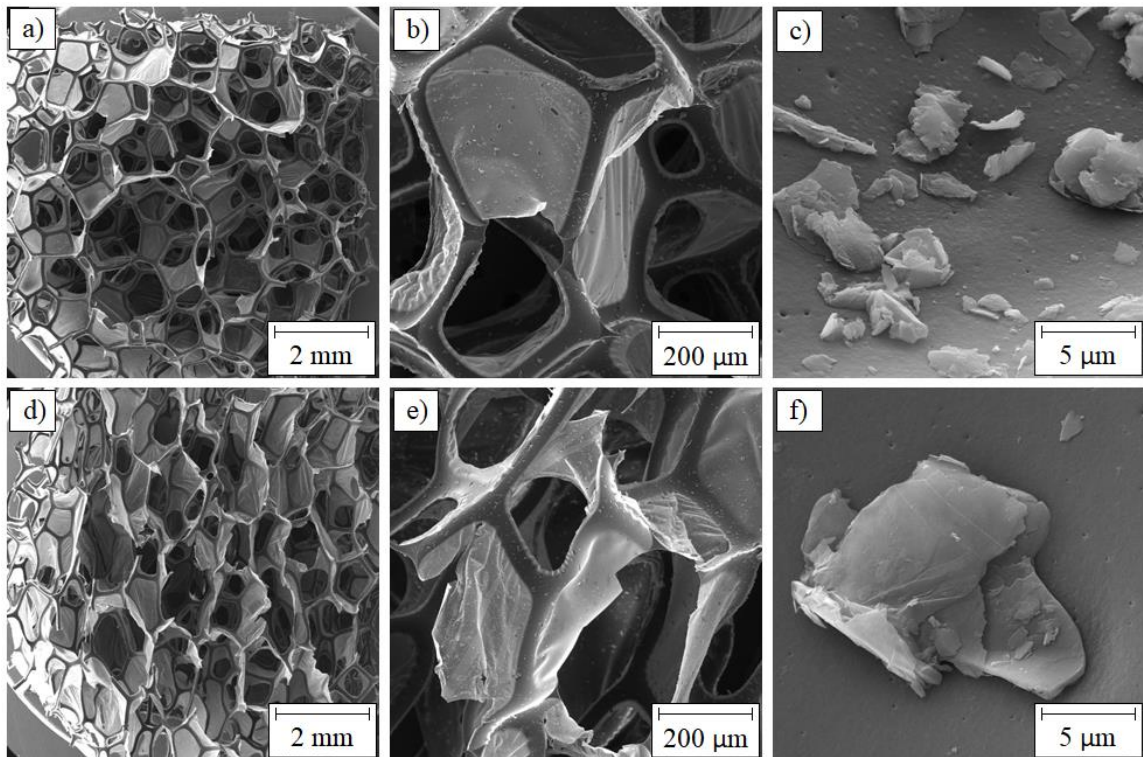


Figura 30. Micrografias das amostras: PU.GM.et (a, b, c) e PU.GM.ep (d, e, f).

Legenda: PU.GM.et (espuma de PU revestida com grafite micronizado em etanol) e PU.GM.ep (espuma de PU revestida com grafite micronizado em éter de petróleo).

Quando comparadas as amostras PU.GM.et e PU.GM.ep, pode-se verificar que ambas apresentaram uma distribuição homogênea de GM na superfície da espuma e, visualmente, a quantidade presente de grafite em uma mesma área superficial avaliada, foi superior em PU.GM.et. Isso indica que houve uma melhor interação entre o GM e o etanol do que GM com éter de petróleo, dispersando melhor o GM. Durante o processo de sonificação, pode ter ocorrido a diminuição das partículas de grafite, devido a essa interação entre GM e etanol, uma vez que a sonificação foi utilizada também para a esfoliação do grafite na obtenção de grafeno.

As micrografias da amostra PU.GOSM.et estão apresentadas na Figura 30. Assim como espumas revestidas com GM, a PU.OGSM.et não apresentou alteração na estrutura da espuma.

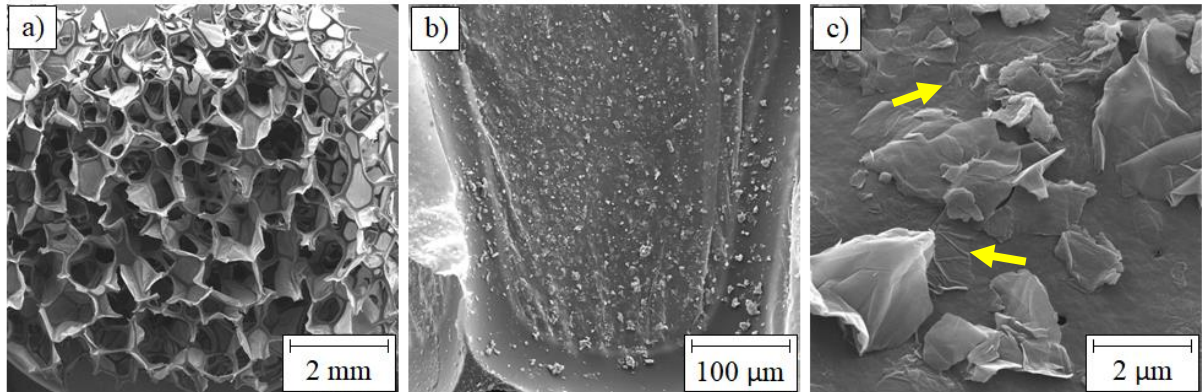


Figura 31. Micrografias no MEG-FEG da amostra PU.OGSM.et (a, b, c).

Legenda: PU.OGSM.et (espuma de PU revestida com OG sintetizado a partir do grafite micronizado em etanol).

Foi possível observar grande quantidade de OGSM distribuída de forma homogênea sobre a superfície da espuma de PU, bem como uma adesão satisfatória das lâminas de grafeno. A homogeneidade do revestimento na superfície da espuma também pode ser visualizada na fotografia apresentada na Tabela 17 para a amostra PU.OGSM.et.

Na Figura 31 são apresentadas as micrografias das amostras PU.OGC.et e PU.OGC.ep, nas quais pode-se verificar que para ambas as amostras a estrutura da espuma sem revestimento foi mantida.

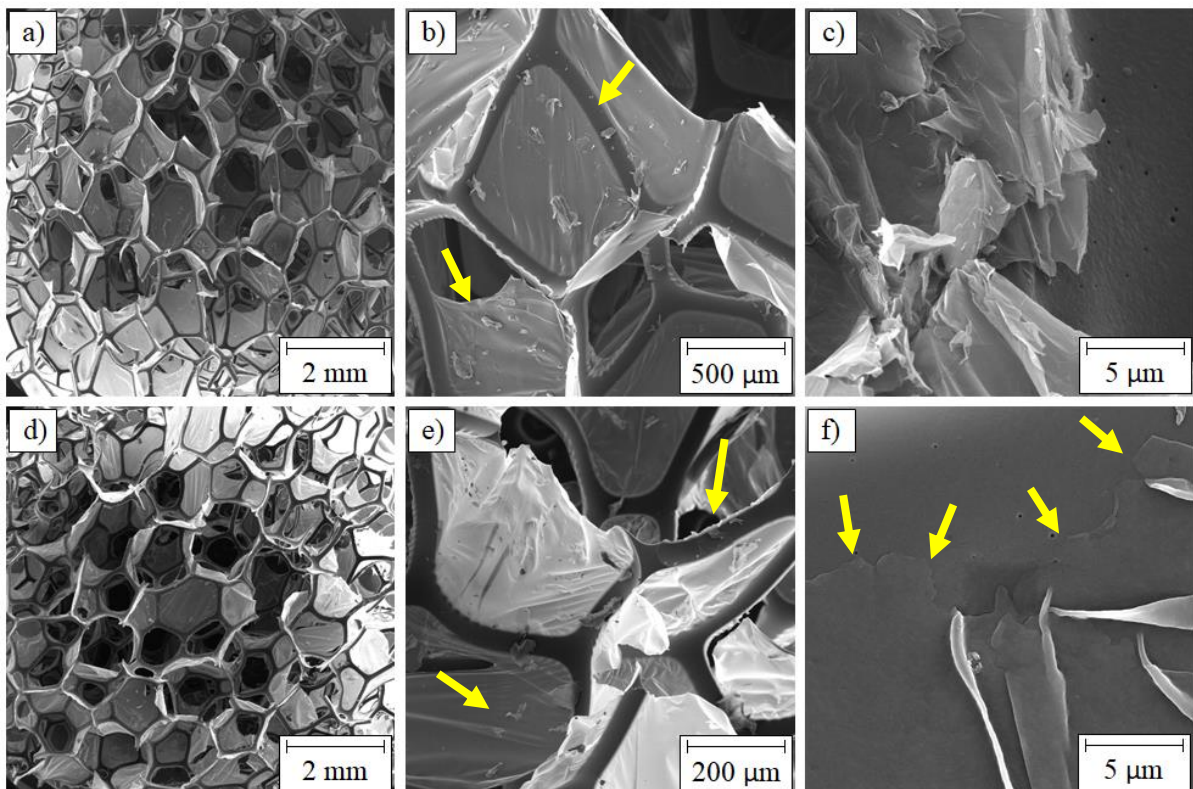


Figura 32. Micrografias no MEG-FEG das amostras: PU.OGC.et (a, b, c) e PU.OGC.ep (d, e, f).

Legenda: PU.OGC.et (espuma de PU revestida com OG comercial em etanol) e PU.OGC.ep (espuma de PU revestida com óxido de OG em éter de petróleo).

Pode-se verificar que a quantidade de OG em ambas as amostras foi inferior a quantidade depositada na amostra PU.OGSM.et. Além disso, a Figura 31(f) indica que as lâminas de grafeno apresentaram uma melhor adesão para a amostras processadas em éter de petróleo, o que não foi visualizado nas regiões analisadas da amostra PU.OGC.et, conforme Figura 31(c).

A Figura 32 apresenta as micrografias das amostras PU.NTCPS.et e PU.NTCPS.ep, nas quais é possível observar que após a aplicação do revestimento não houve alteração na estrutura da espuma.

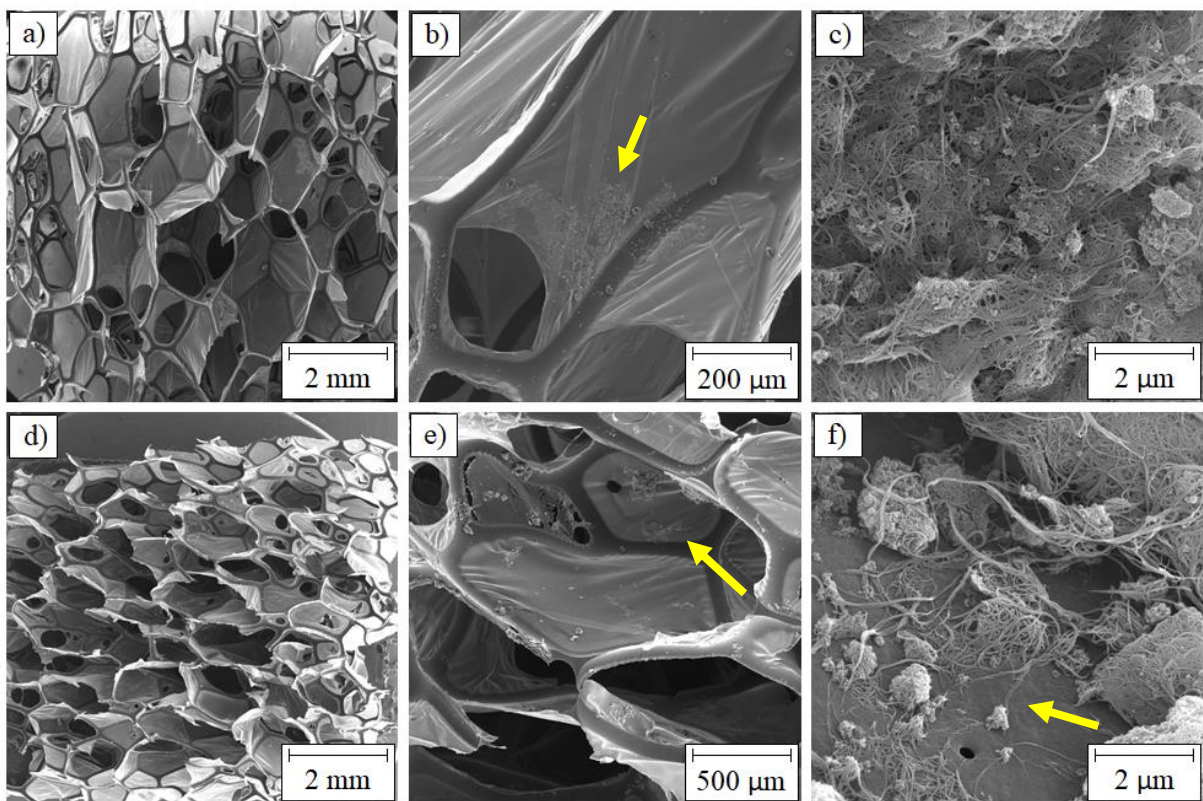


Figura 33. Micrografias no MEG-FEG das amostras: PU.NTCPS.et (a, b, c) e PU.NTCPS.ep (d, e, f).

Legenda: PU.NTCPS.et (espuma de PU revestida com NTC de parede simples em etanol) e PU.NTCPS.ep (espuma de PU revestida com NTC de parede simples em éter de petróleo).

Além disso, pode-se verificar a presença de NTC na superfície de ambas as amostras, sendo que na processada com etanol há regiões específicas com aglomeração da estrutura de carbono, e para a espuma processada com éter há uma quantidade bem inferior de material na área analisada. Através da imagem com maior aumento, (Figura 32.c,f) pode-se confirmar a aglomeração dos NTC, o que indica que os mesmos não foram dispersados completamente em

nenhuma das soluções. Na região onde os NTCs estão mais soltos, pode-se notar uma interação satisfatória entre a espuma e o mesmo (Figura 32.f).

Na Figura 33 são apresentadas as micrografias das amostras PU.NTCPS–OH.et e PU.NTCPS–OH.ep, os quais apresentaram um comportamento bem similar às amostras PU.NTCPS.et e PU.NTCPS.ep.

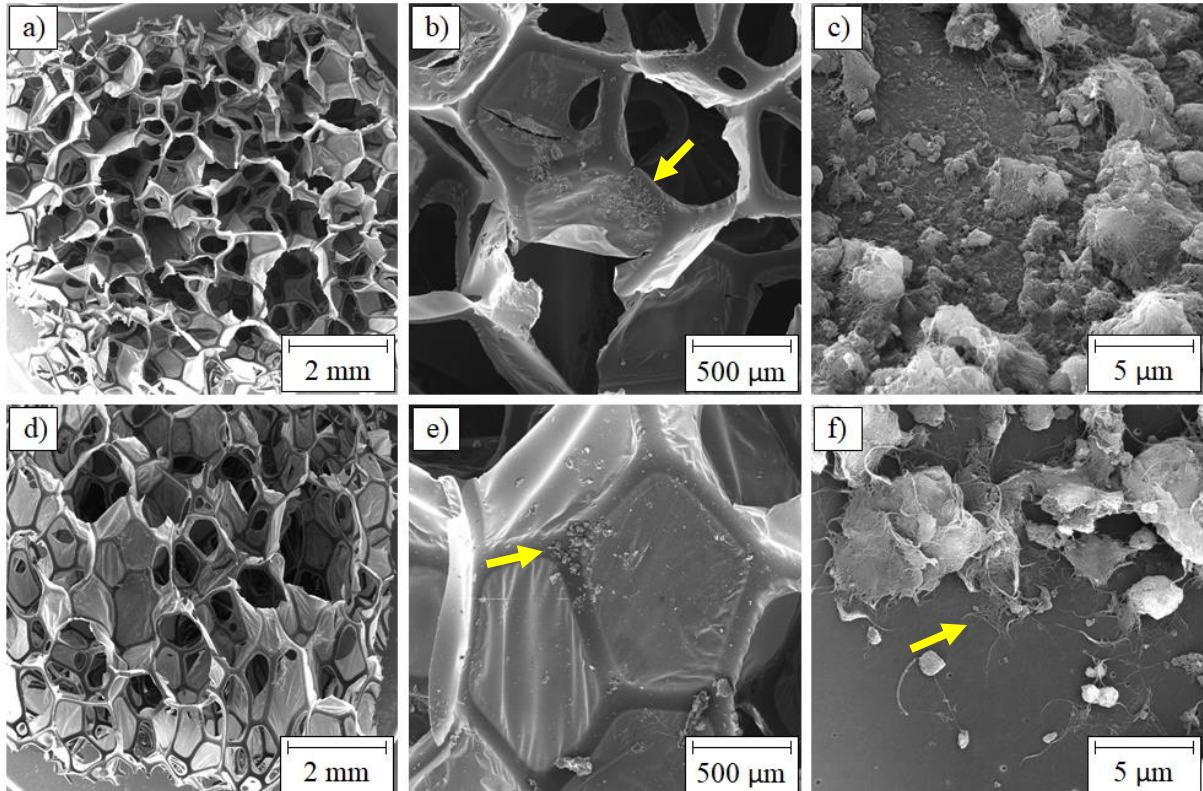


Figura 34. Micrografias no MEG-FEG das amostras: PU.NTCPS–OH.et (a, b, c) e PU.NTCPS–OH.ep (d, e, f).

Legenda: PU.NTCPS–OH.et (espuma de PU revestida com NTC de parede simples funcionalizado com –OH em etanol) e PU.NTCPS–OH.ep (espuma de PU revestida com NTC de parede simples funcionalizado com –OH em éter de petróleo).

Pode-se verificar a presença dos NTCPM–OH em ambas as amostras, porém de forma aglomerada e a distribuição não aparenta ser homogênea. Essas características também podem ser observadas nas fotografias das amostras apresentadas na Tabela 17.

A Figura 34 apresenta as micrografias das amostras PU.NTCPS–COOH.et e PU.NTCPS–COOH.ep, as quais foi possível observar que há pontos localizados com aglomerados de NTC para ambas as amostras.

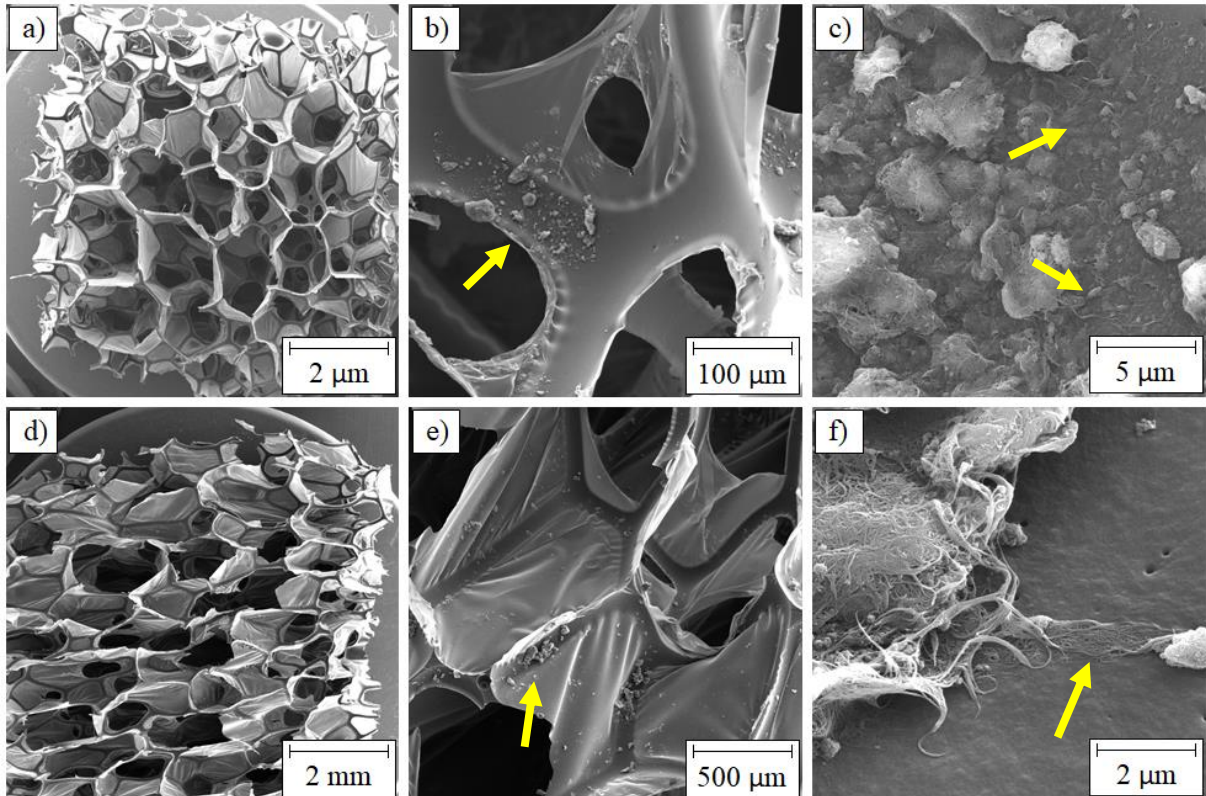


Figura 35. Micrografias no MEG-FEG das amostras: PU.NTCPS–COOH.et (a, b, c) e PU.NTCPS–COOH.ep (d, e, f).

Legenda: PU.NTCPS–COOH.et (espuma de PU revestida com NTC de parede simples funcionalizado com –COOH em etanol) e PU.NTCPS–COOH.ep (espuma de PU revestida com NTC de parede simples funcionalizado com –COOH em éter de petróleo).

Não há uma distribuição uniforme dos NTCs, porém pode-se verificar que nas regiões onde os NTC não estão tão aglomerados, ocorre uma boa interação entre essa estrutura de carbono e a espuma PU. Além disso, observou-se que a estrutura original da espuma PU foi mantida após aplicação do revestimento.

Diferente dos resultados encontrados para os NTCs de parede simples neste estudo, Mao, Kawazoe e Chen (2015) obtiveram uma distribuição uniforme de NTCPS (embebidos previamente com colágeno) e de forma intercalada na superfície de uma espuma de colágeno. De acordo com os resultados obtidos, possivelmente com uma dispersão eficiente dos NTCs em solução possibilitaria resultados melhores, uma vez que os NTCs apresentaram uma boa interação com a matriz de PU nos locais onde não estavam aglomerados (Figura 32.f, 33.f e 34.f).

A Figura 35 apresenta as micrografias das amostras PU.NTCPM.et e PU.NTCPM.ep, nas quais foi possível observar a mesma estrutura original da amostra PU8 para ambas as amostras.

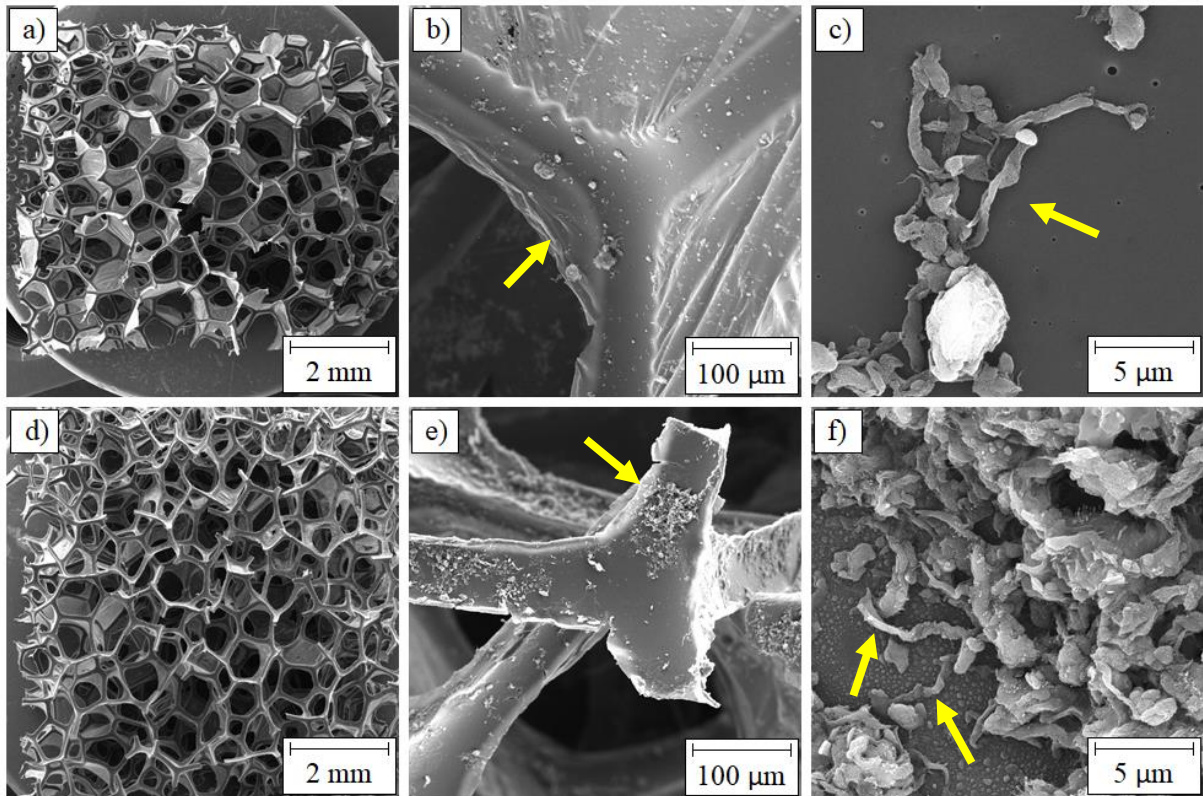


Figura 36. Micrografias no MEG-FEG das amostras: PU.NTCPM.et (a, b, c) e PU.NTCPM.ep (d, e, f).

Legenda: PU.NTCPM.et (espuma de PU revestida com NTC de parede múltipla em etanol) e PU.NTCPM.ep (espuma de PU revestida com NTC de parede múltipla em éter de petróleo).

A amostra PU.NTCPM.et apresentou uma distribuição uniforme dos aglomerados de NTCs na superfície com pontos de aglomerados, conforme visualizado na Figura 37(b). Já na amostra PU.NTCPM.ep, foram encontradas regiões com aglomerados, conforme indicado na Figura 37(e). Em ambas as amostras há uma distribuição homogênea dos aglomerados de NTC pela superfície, porém não foi observada uma interação com a superfície da matriz polimérica como observado nas amostras anteriores, conforme indicado na Figura 37(c,f).

Na Figura 36 estão apresentadas as micrografias das amostras PU.NTCPM-NH₂.et e PU.NTCPM-NH₂.ep, as quais mantiveram a estrutura original da espuma PU. Pode-se verificar que, nas áreas analisadas, o revestimento feito com éter de petróleo apresentou uma distribuição de aglomerados uniforme, enquanto a amostra produzida com etanol apresenta poucos pontos aglomerados em sua superfície. Além disso, pode-se verificar uma área maior em torno da aglomeração de NTC, a qual aparenta ter uma boa interação com a matriz de PU (Figura 36.f). Isso não foi observado na amostra com etanol (Figura 36.c), na qual há um aglomerado, porém houve uma interação bem inferior com a matriz.

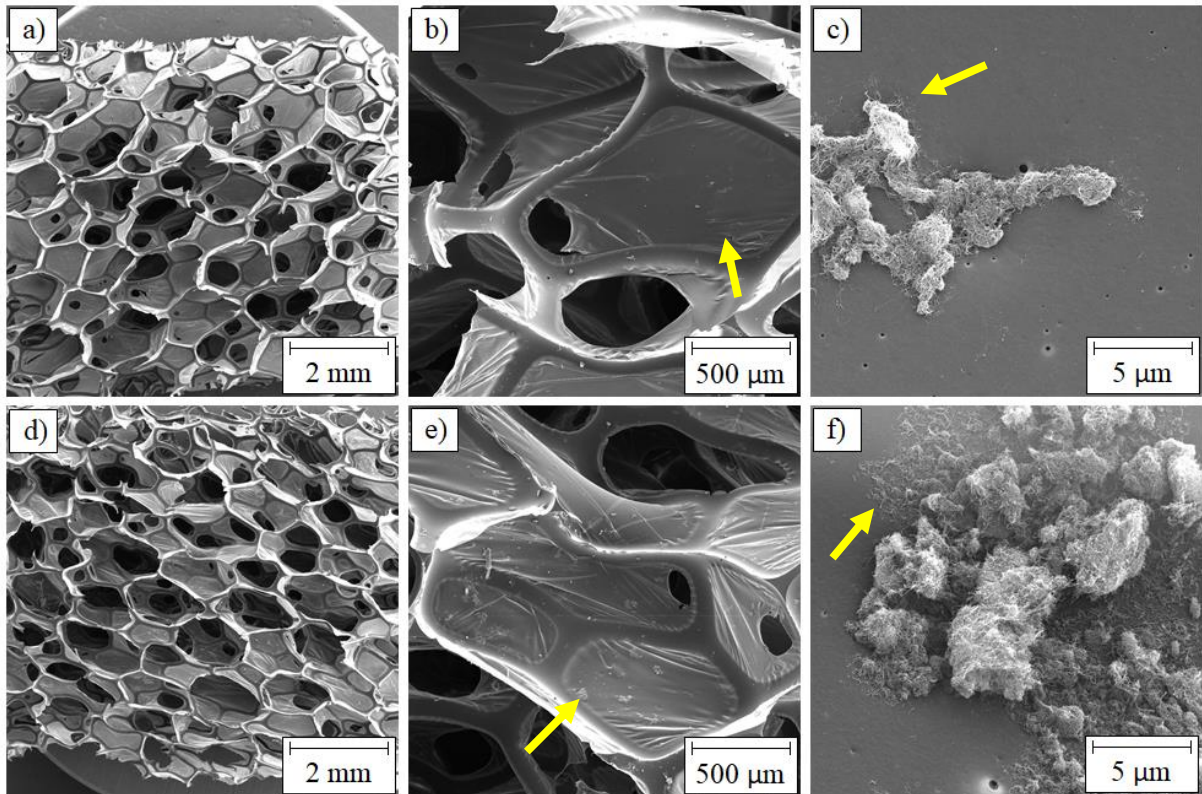


Figura 37. Micrografias no MEG-FEG das amostras: PU.NTCPM-NH₂.et (a, b, c) e PU.NTCPM-NH₂.ep (d, e, f).

Legenda: PU.NTCPM-NH₂.et (espuma de PU revestida com NTC de parede múltipla funcionalizado com -NH₂ em etanol) e PU.NTCPM-NH₂.ep (espuma de PU revestida com NTC de parede múltipla funcionalizado com -NH₂ em éter de petróleo).

A Figura 37 apresenta as micrografias das amostras de PU.NTCPM-COOH.et.

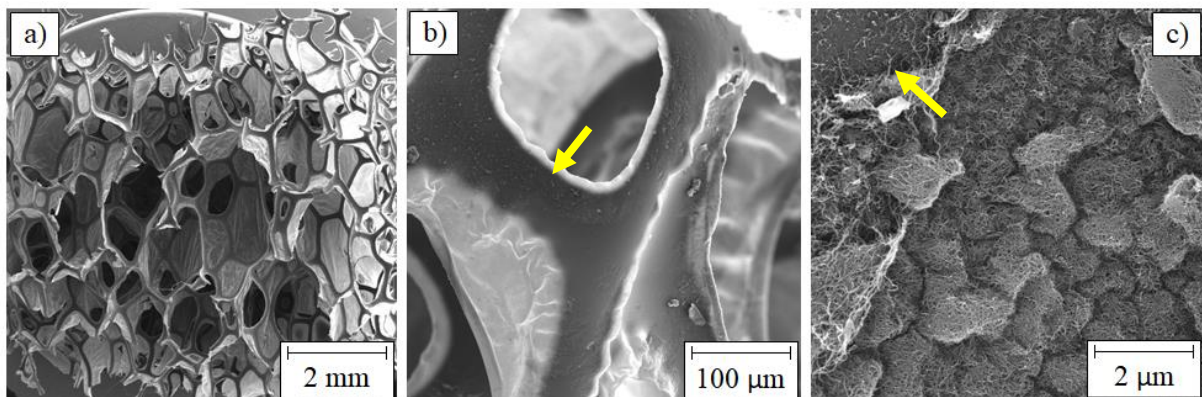


Figura 38. Micrografias no MEG-FEG das amostras: PU.NTCPM-COOH.et (a, b, c).

Legenda: PU.NTCPM-COOH.et (espuma de PU revestida com NTC de parede múltipla funcionalizado com -COOH em etanol).

Após a aplicação do revestimento, a amostra apresentou estrutura igual a estrutura original da espuma de PU. Além disso, apresentou regiões com aglomerado, porém foram observadas regiões sem revestimento nas áreas avaliadas.

Desta forma, para todas as amostras foi possível observar que a estrutura da espuma não foi alterada com a aplicação dos revestimentos, o que é positivo devido a este tipo de estrutura ser favorável em aplicações envolvendo sorção. Além disso, foi confirmada a presença das estruturas de carbono alotrópicas na superfície das espumas.

5.4.3 Ângulo de contato




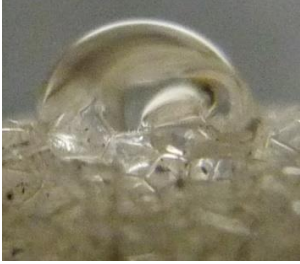


A Tabela 21 apresenta os resultados de ângulo de contato das amostras PU8, PU.GM.et, PU.GM.ep, PU.OGC.et, PU.OGC.ep e PU.OGSM.et. A Tabela 22 apresenta os resultados de ângulo de contato das amostras PU.NTCPS.et, PU.NTCPS.ep, PU.NTCPS-OH.et, PU.NTCPS-OH.ep, PU.NTCPS-COOH.et e PU.NTCPS-COOH.ep. A Tabela 23 apresenta os resultados de ângulo de contato das amostras PU.NTCPM.et, PU.NTCPM.ep, PU.NTCPM-NH₂.et, PU.NTCPM-NH₂.ep e PU.NTCPM-COOH.et.

O ângulo de contato médio das espumas revestidas foi de $111,5^\circ \pm 7,5$, sendo que o ângulo de contato para a PU8 foi de $66,1^\circ \pm 2,1$. Dessa forma, com a aplicação dos revestimentos, obteve-se um aumento de aproximadamente 70% de ângulo de contato.

O menor valor de ângulo de contato obtido entre as espumas revestidas foi para PU.OGC.et com $95,0^\circ \pm 24,9$, além de o desvio ser elevado em relação as demais amostras, o que possivelmente pode ser atribuído ao OGC não ter aderido na superfície da espuma de forma homogênea. Dentre a famílias de estruturas de carbono (grafite, óxido de grafeno, NTC de parede simples e paredes múltiplas) foram selecionados os melhores resultados, sendo eles: PU.GM.et ($114,0^\circ \pm 0,1$); PU.OGSM.et ($127,4^\circ \pm 1,3$); PU.NTCPS-COOH.et ($118,2^\circ \pm 0,6$); e PU.NTCPM-COOH.et ($117,4^\circ \pm 7,7$). Com base nisso, também foi possível observar que de forma geral o processo de revestimento com etanol apresentou valor maiores de ângulo de contato com o processo realizado com éter de petróleo.


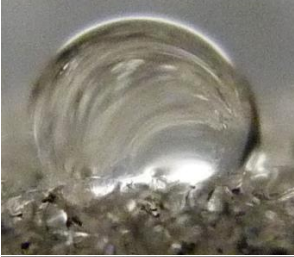




Liu *et al.* (2013) apresentou um ângulo de contato de 127° para a espuma de PU revestido com óxido de grafeno reduzido, o que está bem próximo ao encontrado no presente estudo. Li *et al.* (2015) apresentou valores de ângulo de contato entre $100,2$ e $156,1^\circ$ variando as concentrações de grafeno adicionadas na superfície da espuma. Com base nos resultados de ângulo de contato, foi verificado que todas as amostras desenvolvidas são hidrofóbicas, uma vez que um material é considerado hidrofóbico quando apresentar ângulo de contato superior a 90° (CUNHA *et al.*, 2010; FENG *et al.*, 2002). A partir do ensaio de ângulo de contato, pode-se verificar que todas as amostras estudadas são hidrofóbicas.

Tabela 21. Ângulo de contato das amostras: PU8; PU.GM.et; PU.GM.ep; PU.OGC.et; PU.OGC.ep; e PU.OGSM.et.

Amostra	Teste de fotografia	WCA
PU8		$66,1^\circ \pm 2,1$
PU.GM.et		$114,0^\circ \pm 0,1$
PU.GM.ep		$109,7^\circ \pm 9,5$
PU.OGC.et		$95,0^\circ \pm 24,9$
PU.OGC.ep		$113,4^\circ \pm 12,2$
PU.OGSM.et		$127,4^\circ \pm 1,3$


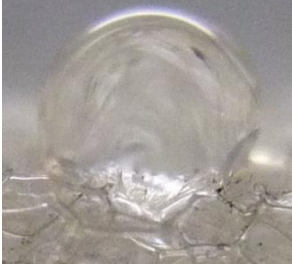



Legenda: PU8 (espuma de PU com massa específica teórica de 8 kg.m^{-3}); PU.GM.et (espuma de PU revestida com grafite micronizado em etanol); PU.GM.ep (espuma de PU revestida com grafite micronizado em éter de petróleo); PU.OGC.et (espuma de PU revestida com OG comercial em etanol); PU.OGC.ep (espuma de PU revestida com óxido de OG em éter de petróleo) e PU.OGSM.et (espuma de PU revestida com OG sintetizado a partir do grafite micronizado em etanol).

Tabela 22. Ângulo de contato das amostras: PU.NTCPS.et; PU.NTCPS.ep; PU.NTCPS–OH.et; PU.NTCPS–OH.ep; PU.NTCPS–COOH.et; e PU.NTCPS–COOH.ep.

Amostra	Teste de fotografia	WCA
PU.NTCPS.et		$108,7^\circ \pm 3,9$
PU.NTCPS.ep		$111,2^\circ \pm 0,5$
PU.NTCPS–OH.et		$114,5^\circ \pm 5,9$
PU.NTCPS–OH.ep		$111,8^\circ \pm 17,0$
PU.NTCPS–COOH.et		$118,2^\circ \pm 0,6$
PU.NTCPS–COOH.ep		$113,9^\circ \pm 18,5$

Legenda: PU.NTCPS.et (espuma de PU revestida com NTC de parede simples em etanol); PU.NTCPS.ep (espuma de PU revestida com NTC de parede simples em éter de petróleo); PU.NTCPS–OH.et (espuma de PU revestida com NTC de parede simples funcionalizado com –OH em etanol); PU.NTCPS–OH.ep (espuma de PU revestida com NTC de parede simples funcionalizado com –OH em éter de petróleo); PU.NTCPS–COOH.et (espuma de PU revestida com NTC de parede simples funcionalizado com –COOH em etanol); e PU.NTCPS–COOH.ep (espuma de PU revestida com NTC de parede simples funcionalizado com –COOH em éter de petróleo).

Tabela 23. Ângulo de contato das amostras: PU.NTCPM.et; PU.NTCPM.ep; PU.NTCPM-NH₂.et; PU.NTCPM-NH₂.ep; e PU.NTCPM-COOH.et.

Amostra	Teste de fotografia	WCA
PU.NTCPM.et		109,4° ± 3,3
PU.NTCPM.ep		110,2° ± 10,8
PU.NTCPM-NH ₂ .et		96,9° ± 16,6
PU.NTCPM-NH ₂ .ep		103,2° ± 5,1
PU.NTCPM-COOH.et		117,4° ± 7,7

Legenda: PU.NTCPM.et (espuma de PU revestida com NTC de parede múltipla em etanol); PU.NTCPM.ep (espuma de PU revestida com NTC de parede múltipla em éter de petróleo); PU.NTCPM-NH₂.et (espuma de PU revestida com NTC de parede múltipla funcionalizado com -NH₂ em etanol); PU.NTCPM-NH₂.ep (espuma de PU revestida com NTC de parede múltipla funcionalizado com -NH₂ em éter de petróleo); e PU.NTCPM-COOH.et (espuma de PU revestida com NTC de parede múltipla funcionalizado com -COOH em etanol).

5.4.4 Capacidade de sorção

5.4.4.1 Sorção estática em meio homogêneo

Para melhor entendimento dos resultados de sorção, a Figura 39 apresenta as fotografias da PU8 durante o ensaio de sorção estático nos fluidos testados em meio homogêneo (querosene, óleo de soja, óleo SAE 20W50 e petróleo) e da PU.OGSM.et como exemplo em comparação a espuma sem revestimento.

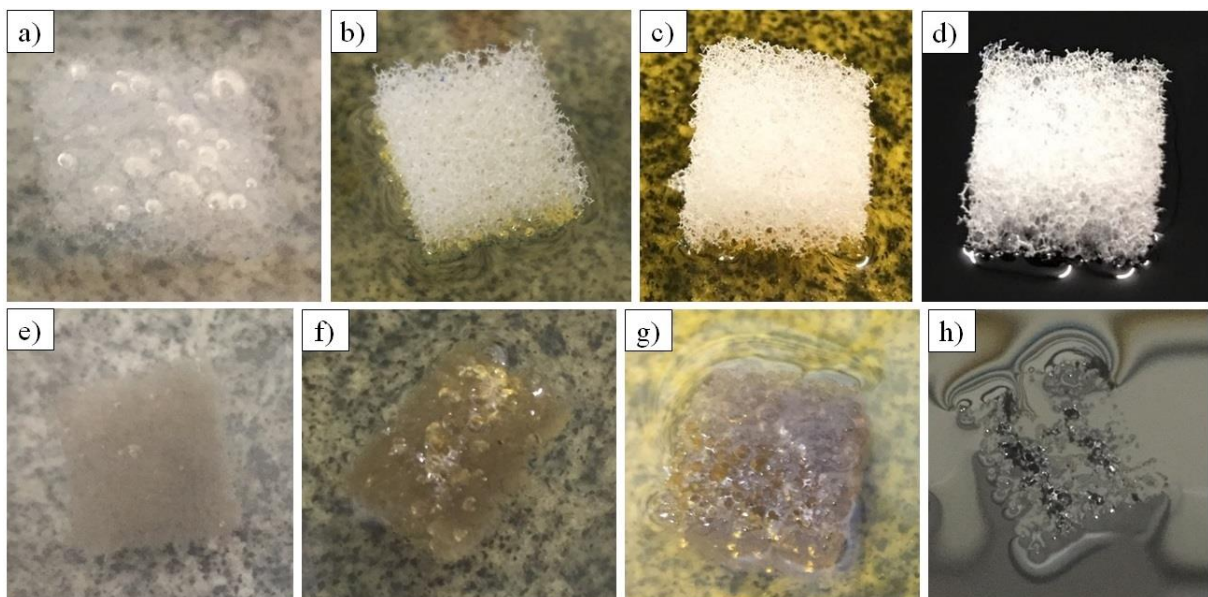


Figura 39. Fotografias das amostras PU8 (a, b, c, d) e PU8.OGSM.et (e, f, g, h) durante o ensaio de sorção estático em meio homogêneo nos fluidos: querosene (a, e), óleo de soja (b, f), óleo SAE 20W50 (c, g) e petróleo (d, h).

Legenda: PU8 (espuma de PU com massa específica teórica de 8 kg.m^{-3}) e PU.OGSM.et (espuma de PU revestida com OG sintetizado a partir do grafite micronizado em etanol).

Foi possível observar que a espuma sem revestimento se manteve na superfície dos fluidos durante todos o ensaio, exceto quando submetida ao querosene. Isso se deve a tensão superficial existente entre a espuma e os fluidos óleo de soja, óleo SAE 20W50 e petróleo, o que não ocorre com o querosene.

Pode-se notar que a PU.OGSM.et submergiu em todos os fluidos, o que demonstra que com a aplicação do revestimento, essa tensão entre a espuma e os fluidos foi removida (ocorreu para todos os fluidos). Dessa forma, quando avaliados os valores de capacidade de sorção das amostras com revestimento comparando com a PU8 em querosene, houve uma redução da capacidade, o que pode ser devido ao revestimento aumentar a fração sólida das espumas.

A Figura 40 apresenta os resultados de capacidade de sorção estática em meio homogêneo das amostras com óxido grafeno (PU8, PU.GM.et, PU.GM.ep, PU.OGSM.et, PU.OGC.et e PU.OGC.ep) no querosene, óleo de soja, óleo SAE 20W50 e petróleo.

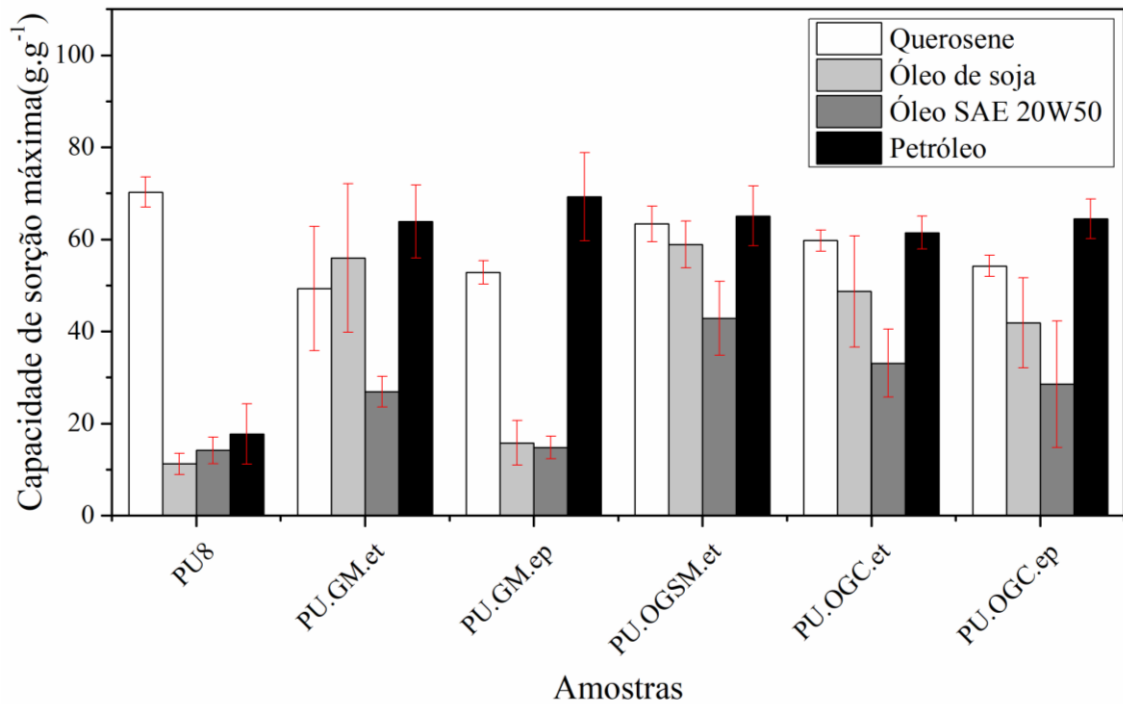


Figura 40. Capacidade de sorção estática em meio homogêneo (querosene, óleo de soja, óleo SAE 20W50 e petróleo) para as amostras: PU8; PU.GM.et; PU.GM.ep; PU.OGSM.et; PU.OGC.et; e PU.OGC.ep.

Legenda: PU8 (espuma de PU com massa específica teórica de 8 kg.m^{-3}); PU.GM.et (espuma de PU revestida com grafite micronizado em etanol); PU.GM.ep (espuma de PU revestida com grafite micronizado em éter de petróleo); PU.OGSM.et (espuma de PU revestida com OG sintetizado a partir do grafite micronizado em etanol); PU.OGC.et (espuma de PU revestida com OG comercial em etanol); e PU.OGC.ep (espuma de PU revestida com óxido de OG em éter de petróleo).

Com base nestes resultados, foi possível observar que para todos os fluidos a capacidade de sorção aumentou com a aplicação do revestimento com grafite e óxido de grafeno na superfície da espuma PU, exceto para o sistema com querosene, no qual houve uma diminuição da mesma. Possivelmente, isso ocorreu devido as forças capilares serem insuficientes para superar as forças gravitacionais do óleo nos poros, conforme Rengasamy, Das e Karan (2011). Nos demais fluidos, a PU8 não submergiu durante o período de flutuação livre, impossibilitando a sorção dos mesmos, o que se deve a essa tensão superficial entre o fluido e o sorvente, além da baixa densidade da espuma PU.

Para as amostras revestidas, a tensão superficial entre o sorvente e os fluidos foi eliminada, conforme já comentado, e a capacidade de sorção foi aumentada. Avaliando o comportamento das amostras revestidas, todas apresentaram um aumento considerável na

capacidade de sorção em todos os fluidos, exceto a PU.GM.ep com valores próximos a PU8 para óleo de soja e óleo SAE 20W50. Isso ocorreu devido aos corpos de prova não terem submergido no fluido como a PU8, possivelmente pela quantidade de grafite na superfície da espuma. Comparando-a com a espuma revestida com grafite em etanol, a PU.GM.et sorveu em torno de três vezes e duas vezes a quantidade sorvida pela PU.GM.ep de óleo de soja e óleo SAE 20W50, respectivamente, e em relação a querosene e petróleo, os valores foram próximos.

As amostras revestidas com óxido de grafeno (PU.OGSM.et, PU.OGC.et e PU.OGC.ep) apresentaram o mesmo comportamento referente aos óleos sorvidos. Pode-se observar que, em geral, o desvio das medidas foi inferior para PU.OGSM.et, o que sugere que o revestimento foi distribuído de forma homogênea na superfície da espuma quando comparado com os demais óxidos, como evidenciado na micrografia (Figura 30.e) e visualmente na Tabela 18. No caso da PU.OGC.ep, sua capacidade de sorção de óleo SAE teve um erro próximo ao valor de capacidade de sorção da PU8 neste fluido, o que indica que o revestimento não foi aplicado de forma homogênea na superfície dos corpos de prova, o que corroborou para que nem todas as amostras submergissem no óleo SAE.

A Figura 41 apresenta a capacidade de sorção das amostras PU8, PU.NTCPS.et, PU.NTCPS.ep, PU.NTCPS-OH.et, PU.NTCPS-OH.ep, PU.NTCPS-COOH.et e PU.NTCPS-COOH.ep, a qual foi aumentada para todas as amostras revestidas com NTC de parede simples. Contudo, as amostras PU.NTCPS-OH.ep e PU.NTCPS-COOH.ep tiveram valores próximos a PU8 em óleo de soja, o que significa que essas amostras não submergiram e, portanto, o revestimento não foi efetivo. O mesmo aconteceu com PU.NTCPS-OH.ep em óleo SAE 20W50 e, para a amostra PU.NTCPS.ep e NTCPS-COOH a média foi acima da PU8, porém o desvio ficou próximo ao valor de PU8, o que indica que o revestimento não foi aplicado de forma homogênea, uma vez que alguns corpos de prova submergiram e outros flutuaram.

Foi possível observar que, para as amostras produzidas com éter de petróleo (PU.NTCPS.ep, PU.NTCPS-OH.ep e PU.NTCPS-COOH.ep), a capacidade de sorção para os óleos de soja e SAE 20W50 foi inferior a capacidade de sorção das amostras produzidas com etanol. Isso pode ser explicado pela distribuição das estruturas na superfície da espuma, o que pode ser visualizado nas micrografias das amostras (Figuras 33, 34 e 35).

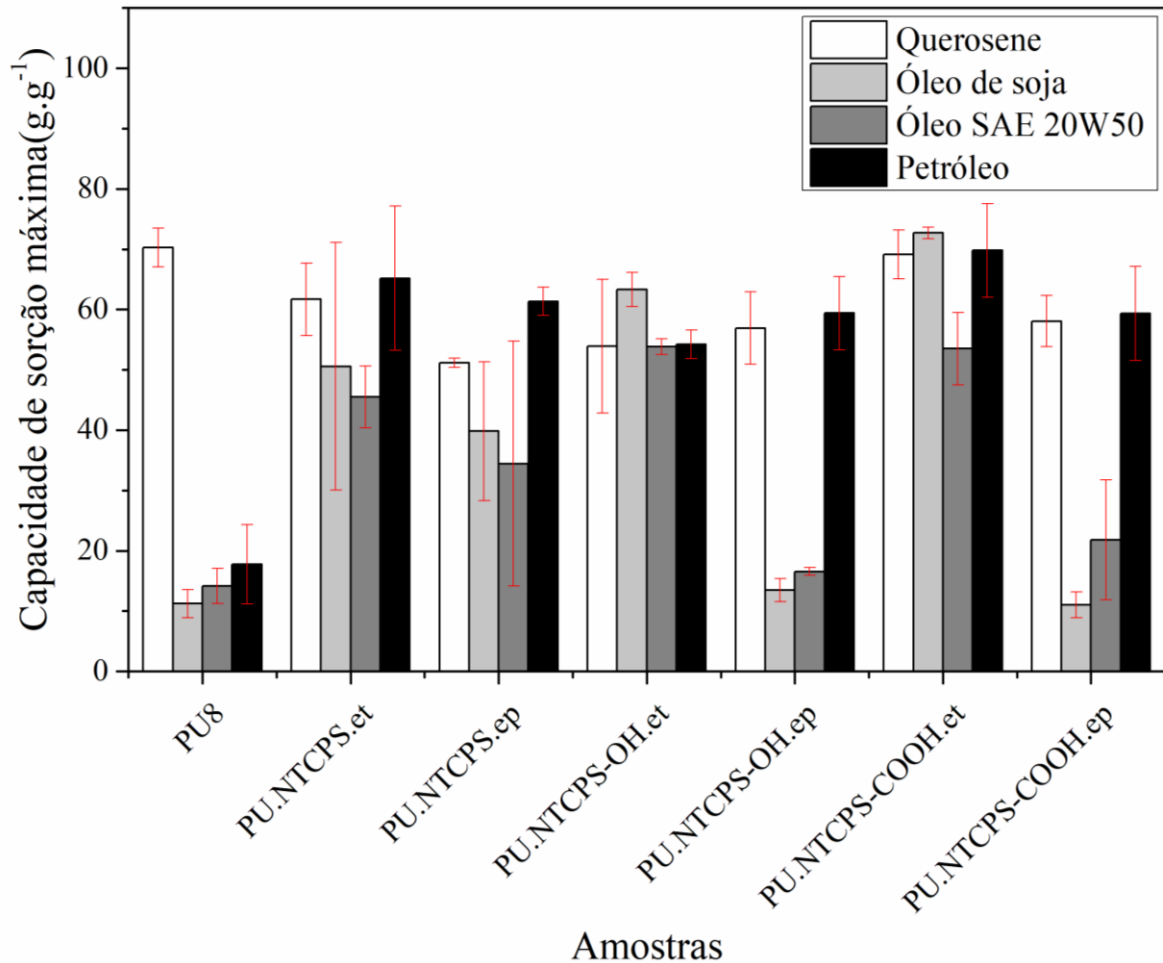


Figura 41. Capacidade de sorção estática em meio homogêneo (querosene, óleo de soja, óleo SAE 20W50 e petróleo) para as amostras: PU8; PU.NTCPS.et; PU.NTCPS.ep; PU.NTCPS-OH.et; PU.NTCPS-OH.ep; PU.NTCPS-COOH.et; e PU.NTCPS-COOH.ep.

Legenda: PU8 (espuma de PU com massa específica teórica de 8 kg.m^{-3}); PU.NTCPS.et (espuma de PU revestida com NTC de parede simples em etanol); PU.NTCPS.ep (espuma de PU revestida com NTC de parede simples em éter de petróleo); PU.NTCPS-OH.et (espuma de PU revestida com NTC de parede simples funcionalizado com -OH em etanol); PU.NTCPS-OH.ep (espuma de PU revestida com NTC de parede simples funcionalizado com -OH em éter de petróleo); PU.NTCPS-COOH.et (espuma de PU revestida com NTC de parede simples funcionalizado com -COOH em etanol); e PU.NTCPS-COOH.ep (espuma de PU revestida com NTC de parede simples funcionalizado com -COOH em éter de petróleo).

Além disso, as amostras revestidas com NTCPS-OH e NTCPS-COOH em éter de petróleo apresentaram um acréscimo inferior de densidade após a aplicação do revestimento, o que indica uma quantidade inferior de estrutura de carbono na superfície da espuma. Isso pode ser visualizado nas fotografias da Tabela 19, nas quais para os sorventes produzidos com éter foi possível verificar que há pouco material na superfície das espumas, contendo pontos visíveis de aglomeração.

De modo geral, os melhores resultados de capacidade de sorção para os quatro fluidos foi a PU.NTCPS-COOH.et.

A Figura 42 apresenta a capacidade de sorção das amostras PU8, PU.NTCPM.et, PU.NTCPM.ep, PU.NTCPM-NH₂.et, PU.NTCPM-NH₂.ep e PU.NTCPS-COOH.et, das quais apenas a PU.NTCPM.ep não apresentou aumento de capacidade de sorção nos óleos de soja e SAE 20W50, e a PU.NTCPM.et possui o desvio nestes fluidos próximo ao valor de capacidade de sorção da PU8. As demais amostras apresentaram um aumento considerável para os fluidos, exceto em querosene, porém em relação a PU.NTCPM-COOH os desvios obtidos foram elevados em óleo de soja e SAE para PU.NTCPM-NH₂.et, e em óleo SAE e petróleo para PU.NTCPM-NH₂.ep.

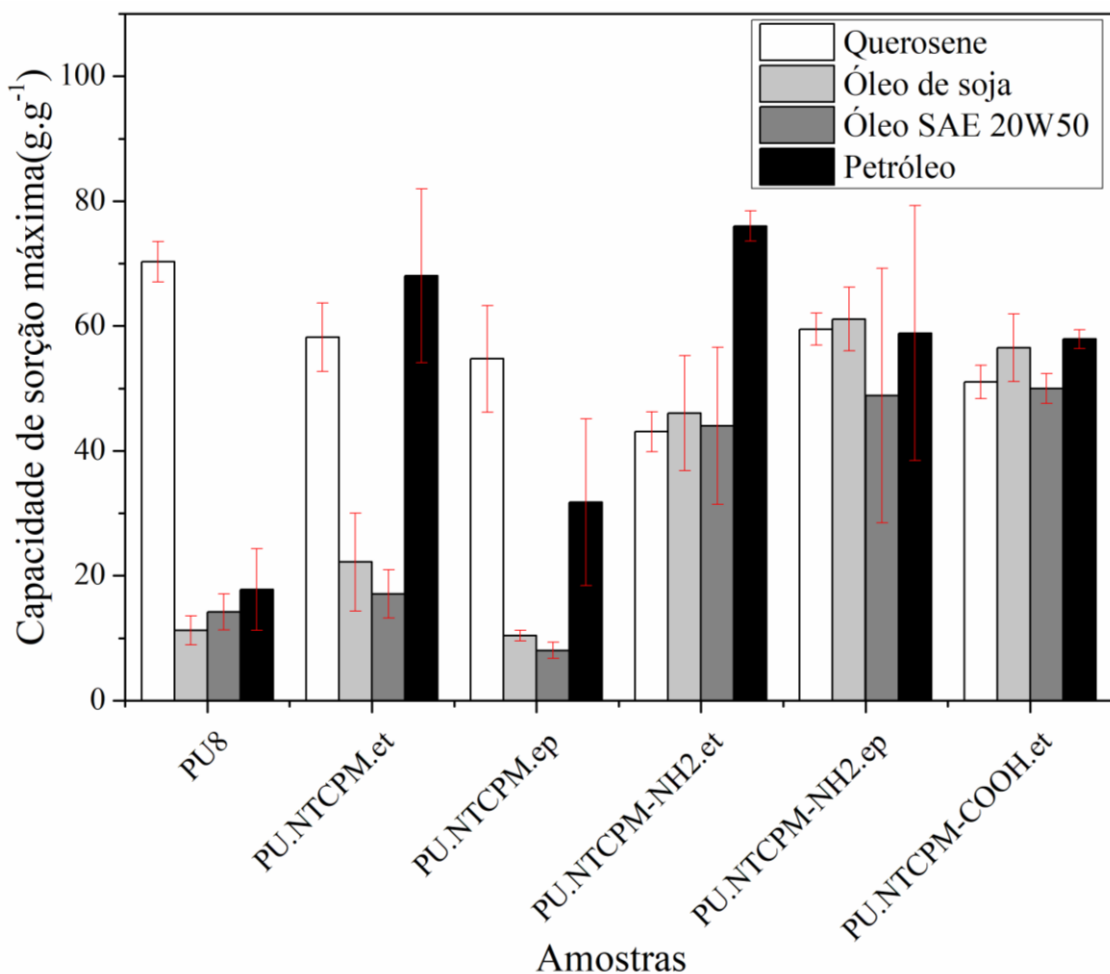


Figura 42. Capacidade de sorção estática em meio homogêneo (querosene, óleo de soja, óleo SAE 20W50 e petróleo) para as amostras: PU8; PU.NTCPM.et; PU. NTCPM.ep; PU. NTCPM-NH₂.et; PU. NTCPM-NH₂.ep; e PU. NTCPS-COOH.et.

Legenda: PU8 (espuma de PU com massa específica teórica de 8 kg.m⁻³); PU.NTCPM.et (espuma de PU revestida com NTC de parede múltipla em etanol); PU.NTCPM.ep (espuma de PU revestida com NTC de parede múltipla em éter de petróleo); PU.NTCPM-NH₂.et (espuma de PU revestida com NTC de parede múltipla funcionalizado com -NH₂ em etanol); PU.NTCPM-NH₂.ep (espuma de PU revestida com NTC de parede múltipla funcionalizado com -NH₂ em éter de petróleo); e PU.NTCPM-COOH.et (espuma de PU revestida com NTC de parede múltipla funcionalizado com -COOH em etanol).

De cada família de estrutura de carbono (grafites, grafenos, NTC de parede simples e de paredes múltiplas) foi selecionada a amostra com melhor desempenho relacionado com sua capacidade de sorção dos diferentes fluidos e em relação com o desvio padrão, o que está diretamente relacionado com a homogeneidade do revestimento depositado na superfície da espuma. As amostras selecionadas foram: PU.GM.et, PU.OGSM.et, PU.NTCPS–COOH.et e PU.NTCPM–COOH.et, as quais também apresentaram os melhores resultados de ângulo de contato, sendo $114,0 \pm 0,1^\circ$, $127,4 \pm 1,3^\circ$, $118,2 \pm 0,6^\circ$ e $117,4 \pm 7,7^\circ$ respectivamente. Apesar da capacidade de sorção da PU.NTCPM–NH₂.et em petróleo eleva, a mesma não foi testada nos demais ensaios devido a capacidade nos demais óleos testados serem inferior as demais amostras do grupo de NTC de parede simples. Dessa forma, os ensaios de capacidade de sorção estática e dinâmica em meio heterogêneo foram avaliadas as seguintes amostras. Os valores de capacidade de sorção estática em meio homogêneo estão apresentados na Tabela 24 destas amostras e da PU8.

Tabela 24. Capacidade de sorção estática em meio homogêneo das amostras: PU8; PU.GM.et; PU.OGSM.et; PU.NTCPS–COOH.et; e PU.NTCPM–COOH.et.

Amostra	Capacidade de sorção estática em meio homogêneo (g.g ⁻¹)			
	Querosene	Óleo de soja	Óleo SAE 20W50	Petróleo
PU8	70,27 ± 3,24	11,23 ± 2,32	14,17 ± 2,89	17,76 ± 5,55
PU.GM.et	49,30 ± 13,50	55,92 ± 16,13	26,89 ± 3,34	63,87 ± 7,91
PU.OGSM.et	63,36 ± 3,68	58,87 ± 5,05	42,87 ± 8,03	65,08 ± 6,50
PU.NTCPS–COOH.et	69,14 ± 4,07	72,68 ± 0,94	53,50 ± 6,03	69,78 ± 7,74
PU.NTCPM–COOH.et	51,03 ± 2,68	56,51 ± 5,42	49,95 ± 2,39	57,88 ± 1,49

Legenda: PU8 (espuma de PU com massa específica teórica de 8 kg.m⁻³); PU.GM.et (espuma de PU revestida com grafite micronizado em etanol); PU.OGSM.et (espuma de PU revestida com OG sintetizado a partir do grafite micronizado em etanol); PU.NTCPS–COOH.et (espuma de PU revestida com NTC de parede simples funcionalizado com –COOH em etanol); e PU.NTCPM–COOH.et (espuma de PU revestida com NTC de parede múltipla funcionalizado com –COOH em etanol).

5.4.4.2 Sorção estática em meio heterogêneo

Os resultados e fotografias do ensaio de sorção estática em meio heterogêneo petróleo/água das amostras PU8, PU.GM.et, PU.OGSM.et, PU.NTCPS–COOH.et e PU.NTCPM–COOH.et estão apresentados na Tabela 25.

Tabela 25. Sorção estática em meio heterogêneo (petróleo/água) das amostras: PU8; PU.GM.et; PU.OGSM.et; PU.NTCPS-COOH.et; e PU.NTCPM-COOH.et.

Amostra	Capacidade de sorção estática ($\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Sorvato coletado
PU8	$16,97 \pm 3,32$	
PU.GM.et	$55,22 \pm 6,76$	
PU.OGSM.et	$40,49 \pm 1,40$	
PU.NTCPS-COOH	$60,83 \pm 8,54$	
PU.NTCPM-COOH	$52,79 \pm 4,29$	

Legenda: PU8 (espuma de PU com massa específica teórica de $8 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$); PU.GM.et (espuma de PU revestida com grafite micronizado em etanol); PU.OGSM.et (espuma de PU revestida com OG sintetizado a partir do grafite micronizado em etanol); PU.NTCPS-COOH.et (espuma de PU revestida com NTC de parede simples funcionalizado com -COOH em etanol); e PU.NTCPM-COOH.et (espuma de PU revestida com NTC de parede múltipla funcionalizado com -COOH em etanol).

Foi possível observar que todas as amostras revestidas apresentaram um aumento considerável de capacidade de sorção em relação a capacidade de sorção da PU8. Além disso, para a quantidade de óleo sorvida houve um volume considerável de água contida no sorvato da espuma sem revestimento, o que é observado em menor quantidade nas demais amostras com revestimento. Possivelmente a água contida no sorvato coletado se deve à área superficial externa da espuma que entrou em contato com a água durante o ensaio e ficou aderida na superfície da mesma, sem escoar para o interior da espuma.

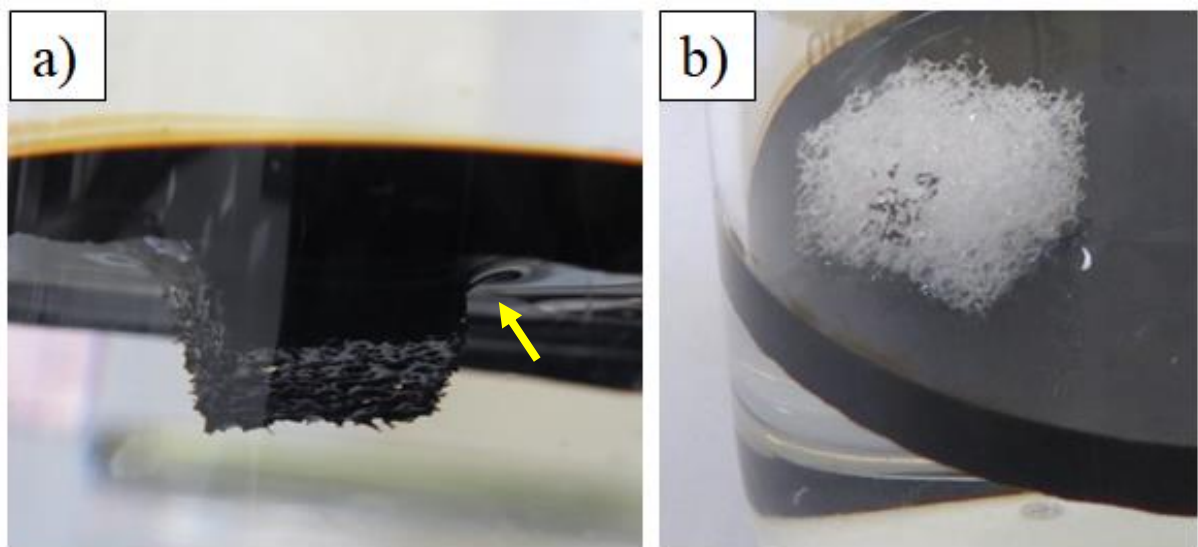


Figura 43. Ensaio de sorção estático em meio heterogêneo das amostras: (a) PU.OGSM.et e (b) PU8.


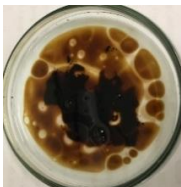








Legenda: PU8 (espuma de PU com massa específica teórica de 8 kg.m^{-3}); PU.OGSM.et (espuma de PU revestida com OG sintetizado a partir do grafite micronizado em etanol).

Apesar de os valores serem consideravelmente superiores ao da PU8, todos os valores de capacidade de sorção em meio heterogêneo foram inferiores aos atingidos no ensaio em meio homogêneo. Possivelmente isso está relacionado com a quantidade de óleo limitada, considerando a espessura da camada de óleo sobre a água, e com o sistema composto por dois fluidos de polaridades distintas (água/petróleo), o que pode ter gerado uma barreira contra a espuma impedindo que a mesma afundasse mais e, conseqüentemente, coletasse a sua capacidade total de sorção. Essa tensão pode ser visualizada na Figura 42(a).

5.4.4.3 Sorção dinâmica em meio heterogêneo

A capacidade de sorção dinâmica em meio heterogêneo, fotografias das amostras após o ensaio e do sorvato estão apresentados na Tabela 26.

Tabela 26. Sorção dinâmica em meio heterogêneo e fotografias das amostras: PU8; PU.GM.et; PU.OGSM.et; PU.NTCPS-COOH.et; e PU.NTCPM-COOH.et.

Amostra	Capacidade de sorção (g.g^{-1})	Fotografias	
		Amostras após ensaio	Sorvato
PU8	$25,11 \pm 1,18$		
PU.GM.et	$57,87 \pm 9,96$		
PU.OGSM.et	$61,27 \pm 1,90$		
PU.NTCPS-COOH.et	$69,45 \pm 2,91$		
PU.NTCPM-COOH.et	$52,64 \pm 0,72$		

Legenda: PU8 (espuma de PU com massa específica teórica de 8 kg.m^{-3}); PU.GM.et (espuma de PU revestida com grafite micronizado em etanol); PU.OGSM.et (espuma de PU revestida com OG sintetizado a partir do grafite micronizado em etanol); PU.NTCPS-COOH.et (espuma de PU revestida com NTC de parede simples funcionalizado com -COOH em etanol); e PU.NTCPM-COOH.et (espuma de PU revestida com NTC de parede múltipla funcionalizado com -COOH em etanol).

Para a PU8, houve um aumento da capacidade de sorção de, aproximadamente, 40% em relação ao sistema estático em meio homogêneo e heterogêneo. Possivelmente isso se deve a movimentação horizontal da mesa agitadora, o que permitiu que o petróleo entrasse em contato com as demais faces da espuma, aderindo-se na superfície da mesma, conforme ilustrado na fotografia após o ensaio. Pode-se observar para a PU8 uma quantidade elevada de água presente no sorvato em relação ao petróleo sorvido, o que não é observado nesta proporção nas amostras de espumas revestidas. Isso confirma que, apesar da molécula do PU continuar

bifuncional, houve uma alteração na polaridade superficial das espumas com a aplicação do revestimento, uma vez que o PU possui segmentos polares e apolares originalmente.

As amostras revestidas apresentaram uma quantidade de água desprezível no sorvato, a qual pode ser explicada pela interface petróleo/água, uma vez que, como visto na Figura 43 aparentemente não há contato direto da espuma com a água. A amostra PU.GM.et apresentou um desvio elevado, pois uma das amostras não submergiu completamente como mostra a fotografia.

Com base neste ensaio, foi possível comprovar a seletividade dos sorventes desenvolvidos. Nos três ensaios de sorção realizados a PU.NTCPS-COOH.et apresentou os maiores valores de capacidade de sorção em todos os fluidos quando comparada com as demais espumas revestidas.

5.4.5 Reutilização

A Figura 44 apresenta a capacidade de sorção por ciclo e a Tabela 27 apresentam os dados da capacidade de sorção por ciclo das amostras PU8, PU.GM.et, PU.OGSM.et, PU.NTCPS-COOH.et e PU.NTCPM-COOH.et.

Todas as amostras apresentaram um comportamento similar ao da espuma sem revestimento. Foi verificado que, ao início do ensaio (ciclo 1), a capacidade de sorção é similar à capacidade de sorção estática em meio homogêneo e até um determinado ciclo, variando de amostra para amostra, o sorvente chega a uma capacidade de sorção máxima, a qual é superior a capacidade de sorção estática em meio homogêneo. Possivelmente isso ocorreu por se tratar de uma espuma com mistura de células abertas e fechadas, ao forçar a remoção do óleo por compressão, a película existente no poro da célula se parte aumentando o número de células conectadas, favorecendo assim a passagem do óleo pela estrutura da mesma, bem como seu preenchimento com óleo.

A PU8 chegou a sua capacidade máxima no ciclo 6, a PU.NTCPS-COOH.et no ciclo 4 e para PU.GM.et, PU.OGSM.et e PU.NTCPM-COOH.et no ciclo 3. No caso da PU8, após a interação completa da sua área superficial com o óleo SAE, a tenção superficial entre eles foi extinta, o que ocorreu devido a passagem da amostra pela calandra que possivelmente contribuiu para a transferência forçada do óleo para o interior da espuma. Outro fenômeno atuante pode ser o fato que a superfície fica umectada com o óleo, mesmo após a compressão, o que auxilia da interação com o meio após o uso.

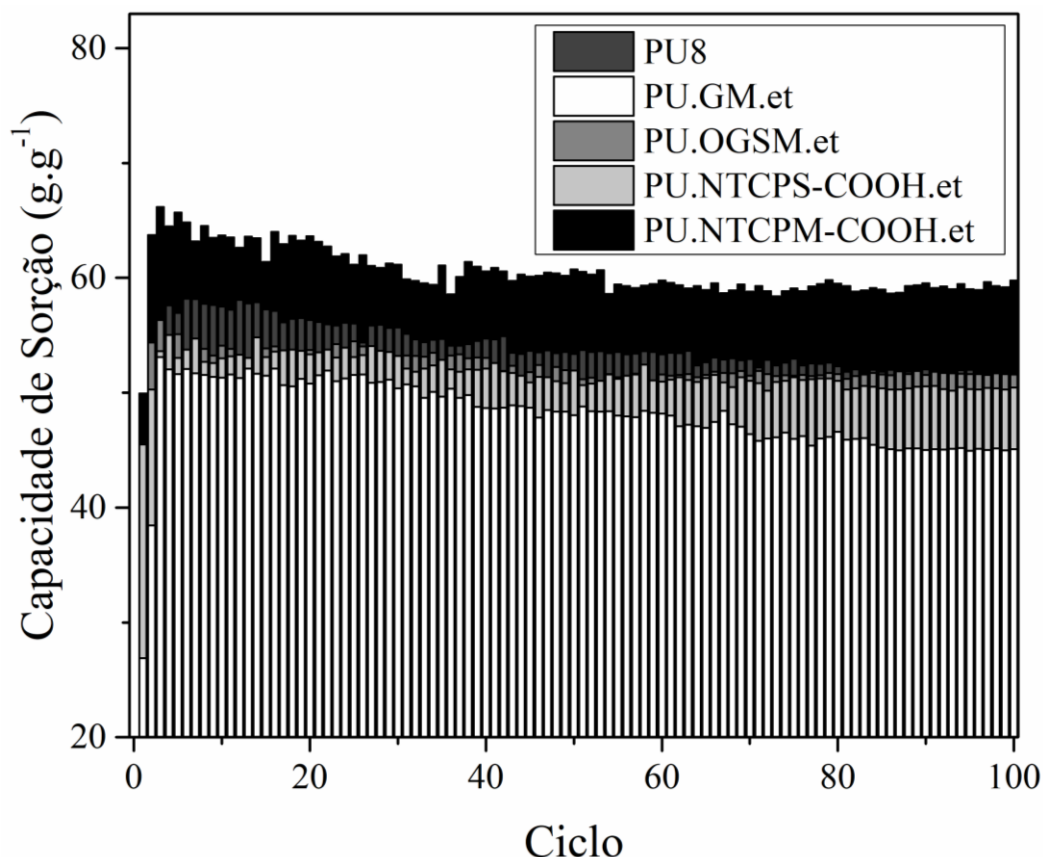


Figura 44. Capacidade de sorção por ciclo das amostras: PU8; PU.GM.et; PU.OGSM.et; PU.NTCPS–COOH.et; e PU.NTCPM–COOH.et.

Legenda: PU8 (espuma de PU com massa específica teórica de 8 kg.m^{-3}); PU.GM.et (espuma de PU revestida com grafite micronizado em etanol); PU.OGSM.et (espuma de PU revestida com OG sintetizado a partir do grafite micronizado em etanol); PU.NTCPS–COOH.et (espuma de PU revestida com NTC de parede simples funcionalizado com –COOH em etanol); e PU.NTCPM–COOH.et (espuma de PU revestida com NTC de parede múltipla funcionalizado com –COOH em etanol).

Tabela 27. Dados de capacidade de sorção por ciclo das amostras: PU8; PU.GM.et; PU.OGSM.et; PU.NTCPS–COOH.et; e PU.NTCPM–COOH.et.

Amostra	Capacidade de sorção (g.g^{-1})								
	1	2	3	4	5	6	7 – 99	100	
PU8	13,93	32,80	47,97	57,60	56,95	58,18	$53,52 \pm 1,88$	51,22	
PU.GM.et	27,21	38,45	53,08	52,03	51,62	52,06	$48,35 \pm 2,32$	45,10	
PU.OGSM.et	43,12	54,36	56,34	54,23	55,10	52,74	$51,78 \pm 0,93$	51,57	
PU.NTCPS–COOH	44,38	50,29	53,60	55,03	53,02	53,74	$51,34 \pm 1,21$	50,46	
PU.NTCPM–COOH	48,79	63,72	66,19	64,50	65,69	64,81	$59,64 \pm 1,60$	59,78	

Legenda: PU8 (espuma de PU com massa específica teórica de 8 kg.m^{-3}); PU.GM.et (espuma de PU revestida com grafite micronizado em etanol); PU.OGSM.et (espuma de PU revestida com OG sintetizado a partir do grafite micronizado em etanol); PU.NTCPS–COOH.et (espuma de PU revestida com NTC de parede simples funcionalizado com –COOH em etanol); e PU.NTCPM–COOH.et (espuma de PU revestida com NTC de parede múltipla funcionalizado com –COOH em etanol).

Após atingir a capacidade máxima, a capacidade de sorção começou a decrescer até a estabilização, sendo este intervalo relacionado à deformação sofrida pela espuma durante o processo de compressão para a remoção do sorvato. Os valores de capacidade de sorção ao final do ensaio (ciclo 100) apresentaram uma queda em relação aos valores mais altos encontrados durante o ensaio para cada amostra, o quais foram de 12% para PU8, 15% para PU.GM.et; 8,5% para PU.OGSM.et, 8% para PU.NTCPS-COOH.et e 10% para PU.NTCPM-COOH.et, aproximadamente. Estes valores de redução da capacidade de sorção após 100 ciclos podem ser considerados aceitáveis, uma vez que os sorventes não sofreram nenhum dano além da deformação por compressão causada pelo esforço durante o processo de remoção do óleo de sua estrutura porosa (Figura 45). Dessa forma é possível, reutilizar tanto o sorvente quando o óleo coletado.

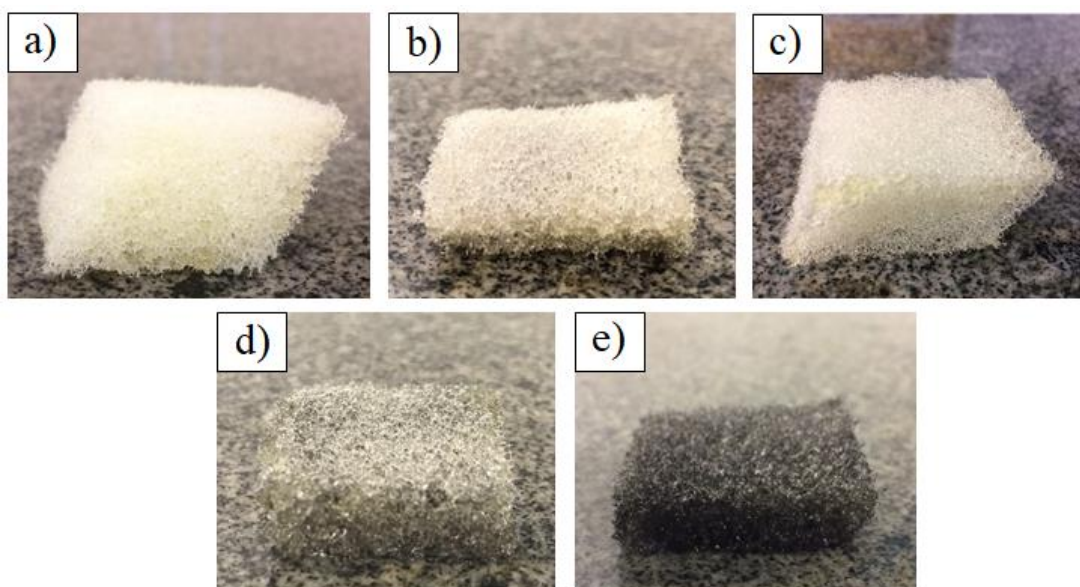


Figura 45. Fotografias após ensaio de reutilização das amostras: PU8 (a); PU.GM.et (b); PU.OGSM.et (c); PU.NTCPS-COOH.et (d); e PU.NTCPM-COOH.et (e).

Legenda: PU8 (espuma de PU com massa específica teórica de 8 kg.m^{-3}); PU.GM.et (espuma de PU revestida com grafite micronizado em etanol); PU.OGSM.et (espuma de PU revestida com OG sintetizado a partir do grafite micronizado em etanol); PU.NTCPS-COOH.et (espuma de PU revestida com NTC de parede simples funcionalizado com -COOH em etanol); e PU.NTCPM-COOH.et (espuma de PU revestida com NTC de parede múltipla funcionalizado com -COOH em etanol).

No estudo realizado por Li *et al.* (2015) de espuma de poliuretano revestida com grafeno a capacidade de sorção se manteve próxima a capacidade de sorção estática em meio homogêneo (em torno de 60 g.g^{-1} para óleo motor, 55 g.g^{-1} para óleo de soja e 50 g.g^{-1} para óleo diesel), porém quanto ao comportamento até 60 ciclos foi similar ao comportamento do presente estudo.

A Figura 46 apresenta a saturação das amostras PU8, PU.GM.et, PU.OGSM.et, PU.NTCPS-COOH.et e PU.NTCPM-COOH.et, sendo os valores médios durante os 100 ciclos de $6,83 \pm 0,27$, $3,76 \pm 0,30$, $1,63 \pm 0,15$, $3,57 \pm 0,38$ e $2,46 \pm 0,34$ g.g⁻¹ respectivamente.

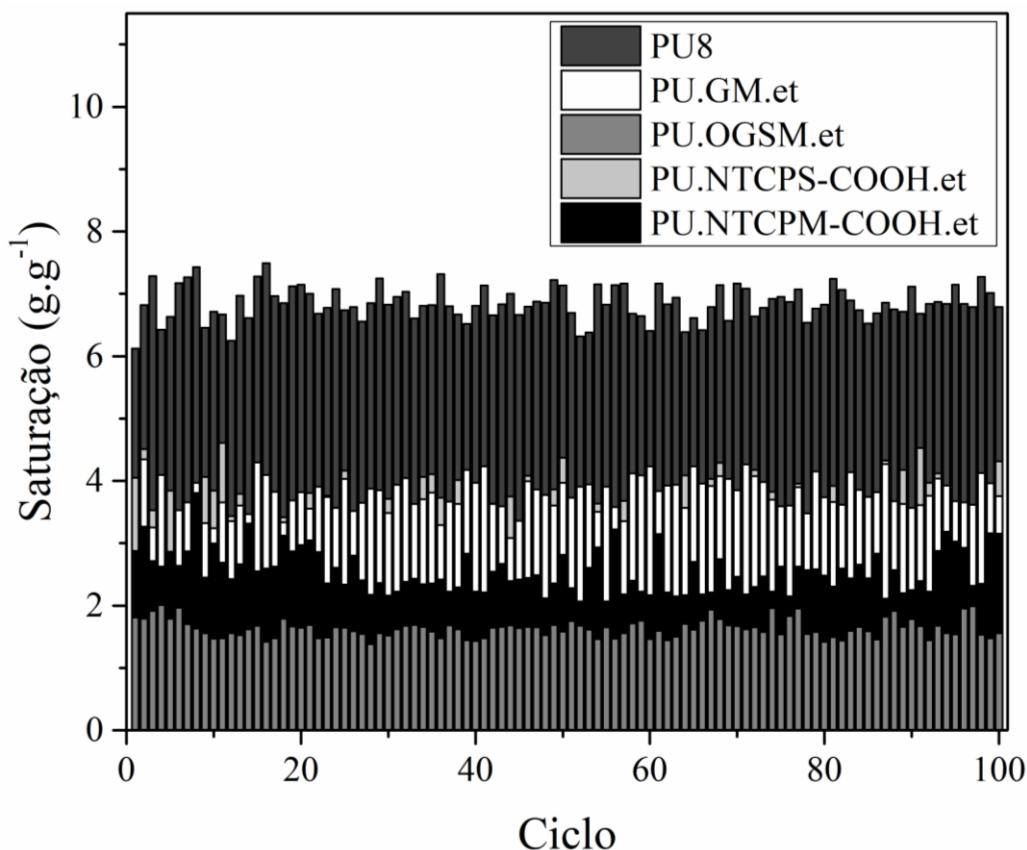


Figura 46. Saturação das amostras: PU8; PU.GM.et; PU.OGSM.et; PU.NTCPS-COOH.et; e PU.NTCPM-COOH.et.

Legenda: PU8 (espuma de PU com massa específica teórica de 8 kg.m^{-3}); PU.GM.et (espuma de PU revestida com grafite micronizado em etanol); PU.OGSM.et (espuma de PU revestida com OG sintetizado a partir do grafite micronizado em etanol); PU.NTCPS-COOH.et (espuma de PU revestida com NTC de parede simples funcionalizado com -COOH em etanol); e PU.NTCPM-COOH.et (espuma de PU revestida com NTC de parede múltipla funcionalizado com -COOH em etanol).

Em relação a PU8 as espumas revestidas apresentaram uma redução considerável da saturação de, aproximadamente, 49, 76, 48 e 64% para as amostras PU.GM.et, PU.OGSM.et, PU.NTCPS-COOH.et e PU.NTCPM-COOH.et, respectivamente. Possivelmente isso ocorre pela rugosidade na superfície da espuma, a qual foi aumentada com a aplicação do revestimento, dificultando então a adesão permanente do óleo na superfície da espuma, o que vai contra Keshavarz *et al.* (2015) que afirma que uma superfície rugosa favorece a adesão do fluido na superfície do sorvente. Pode-se verificar que as amostras PU.GM.et e PU.NTCPS-COOH.et, apresentaram valores similares.

5.4.6 Coeficiente de partição

A Figura 47 apresenta o resultado de coeficiente de partição para a amostra PU.GM.et, PU.OGSM.et, PU.NTCPS-COOH.et e PU.NTCPM-COOH.et, no qual foi possível verificar a seletividade dos sorventes desenvolvidos, conforme já evidenciada em ensaios anteriores.

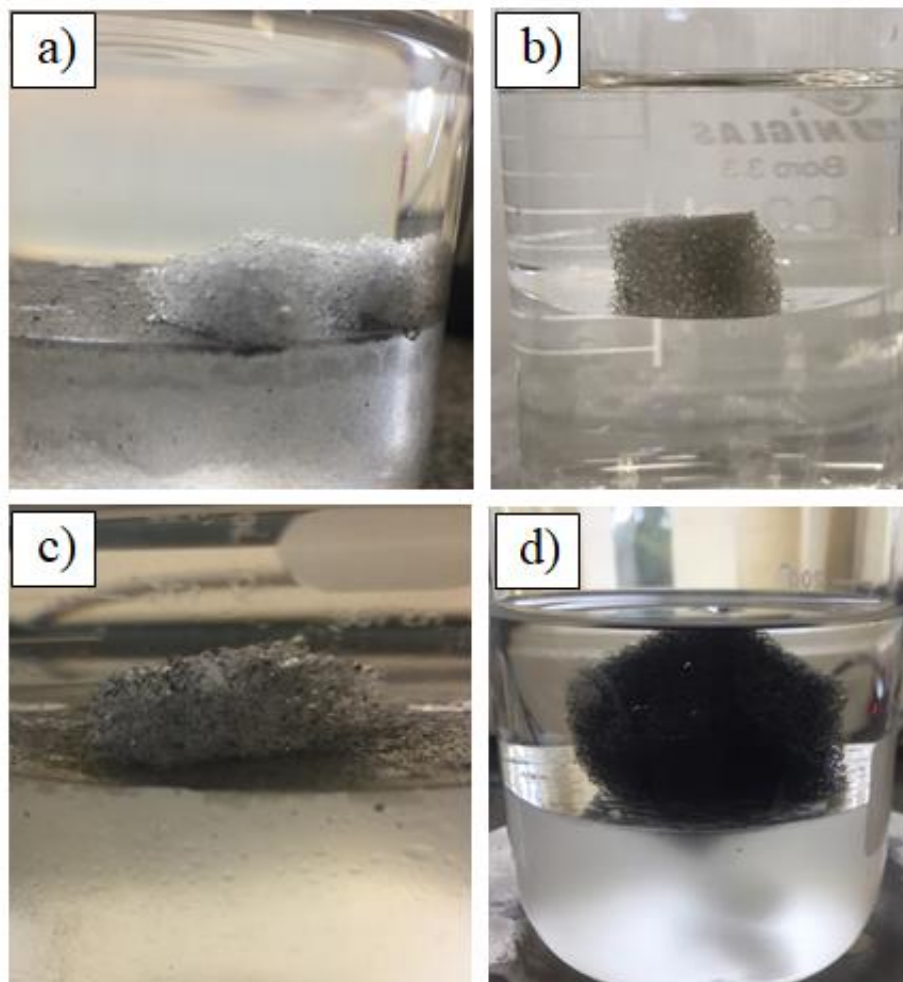


Figura 47. Fotografias do ensaio de coeficiente de sorção das amostras: PU.GM.et (a); PU.OGSM.et (b); PU.NTCPS-COOH.et (c); e PU.NTCPM-COOH.et (d).

Legenda: PU.GM.et (espuma de PU revestida com grafite micronizado em etanol); PU.OGSM.et (espuma de PU revestida com OG sintetizado a partir do grafite micronizado em etanol); PU.NTCPS-COOH.et (espuma de PU revestida com NTC de parede simples funcionalizado com -COOH em etanol); e PU.NTCPM-COOH.et (espuma de PU revestida com NTC de parede múltipla funcionalizado com -COOH em etanol).

Todas as amostras ficaram completamente depositadas na fase do heptano (solvente apolar) sem apresentar interação com o meio polar (água). Isso confirma a seletividade das espumas revestidas por fluidos apolares.

5.4.7 Resistência à compressão

Na Figura 48 estão apresentadas as curvas de compressão *versus* deformação das amostras PU8, PU.GM.et, PU.OGSM.et, PU.NTCPS-COOH.et e PU.NTCPM-COOH.et e na Tabela 28 os dados obtidos da mesma. O comportamento de todas as amostras revestidas foi similar ao comportamento da PU8, apresentando deformação elástica até 10% de deformação, seguida por um longo platô até aproximadamente 70%, onde inicia a densificação das mesmas. A PU.NTCPM-COOH.et se destaca por atingir uma tensão de aproximadamente 50 kPa em 80% de deformação, apresentando um valor mais do que três vezes maior do valor atingido pela PU.GM.et (menor valor obtido), e em relação a PU8 teve um aumento aproximado de 250% da tensão.

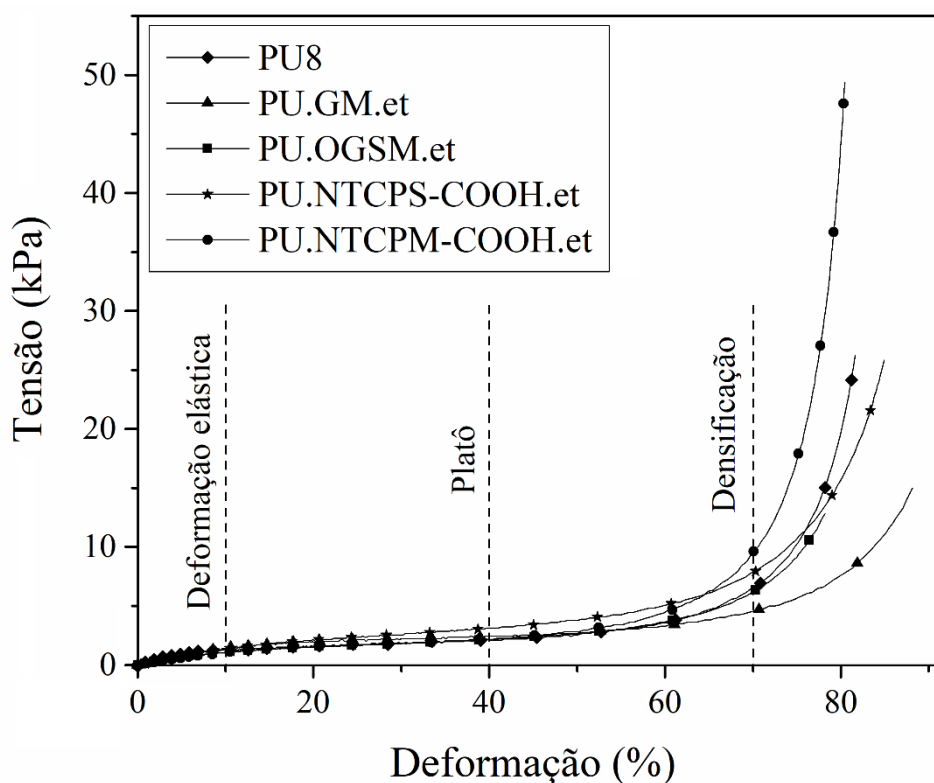


Figura 48. Curvas de compressão *versus* deformação das amostras: PU8; PU.GM.et; PU.OGSM.et; PU.NTCPS-COOH.et; e PU.NTCPM-COOH.et.

Legenda: PU8 (espuma de PU com massa específica teórica de $8 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$); PU.GM.et (espuma de PU revestida com grafite micronizado em etanol); PU.OGSM.et (espuma de PU revestida com OG sintetizado a partir do grafite micronizado em etanol); PU.NTCPS-COOH.et (espuma de PU revestida com NTC de parede simples funcionalizado com -COOH em etanol); e PU.NTCPM-COOH.et (espuma de PU revestida com NTC de parede múltipla funcionalizado com -COOH em etanol).

Tabela 28. Dados da curva de compressão *versus* deformação das amostras: PU8; PU.GM.et; PU.OGSM.et; PU.NTCPS–COOH.et; e PU.NTCPM–COOH.et.

Amostra	Tensão (kPa)		
	Def. 10%	Def. 40%	Def. 70%
PU8	2,65 ± 2,02	3,35 ± 2,09	6,47 ± 1,18
PU.GM.et	2,94 ± 1,38	3,57 ± 1,13	8,60 ± 2,52
PU.OGSM.et	2,03 ± 1,36	3,02 ± 1,17	6,10 ± 0,96
PU.NTCPS–COOH.et	1,32 ± 0,34	3,12 ± 0,96	7,76 ± 2,48
PU.NTCPM–COOH.et	1,62 ± 0,35	2,44 ± 0,17	5,36 ± 2,58

Legenda: PU8 (espuma de PU com massa específica teórica de 8 kg.m⁻³); PU.GM.et (espuma de PU revestida com grafite micronizado em etanol); PU.OGSM.et (espuma de PU revestida com OG sintetizado a partir do grafite micronizado em etanol); PU.NTCPS–COOH.et (espuma de PU revestida com NTC de parede simples funcionalizado com –COOH em etanol); e PU.NTCPM–COOH.et (espuma de PU revestida com NTC de parede múltipla funcionalizado com –COOH em etanol).

Esses resultados foram satisfatórios, uma vez que as estruturas foram adicionadas na superfície da espuma e não como carga na matriz para assumir uma função de reforço. Dessa forma, pode-se verificar que o tratamento químico não teve influência negativa na resistência a compressão.

5.4.8 Deformação permanente à compressão

A Figura 49 apresenta os resultados de deformação permanente à compressão nas temperaturas de 23 e 70°C, nos quais foi possível observar a influência da temperatura nas propriedades mecânicas de todas as espumas. Na temperatura de 23°C, a deformação permanente para todas as amostras de espumas revestidas foi superior à PU8, o que pode estar atrelado a atração química entre as moléculas de carbono, devido a ligações secundárias. Isso também explicada o aumento da deformação dessas espumas quando expostas a temperatura de 70°C. Além disso, pode-se verificar que na temperatura de 70°C as amostras PU.GM.et e PU.NTCPS–COOH.et apresentaram valores similares a PU8, e as amostras PU.OGSM.et e PU.NTCPM–COOH.et apresentaram um acréscimo na deformação de apenas 5% aproximadamente.

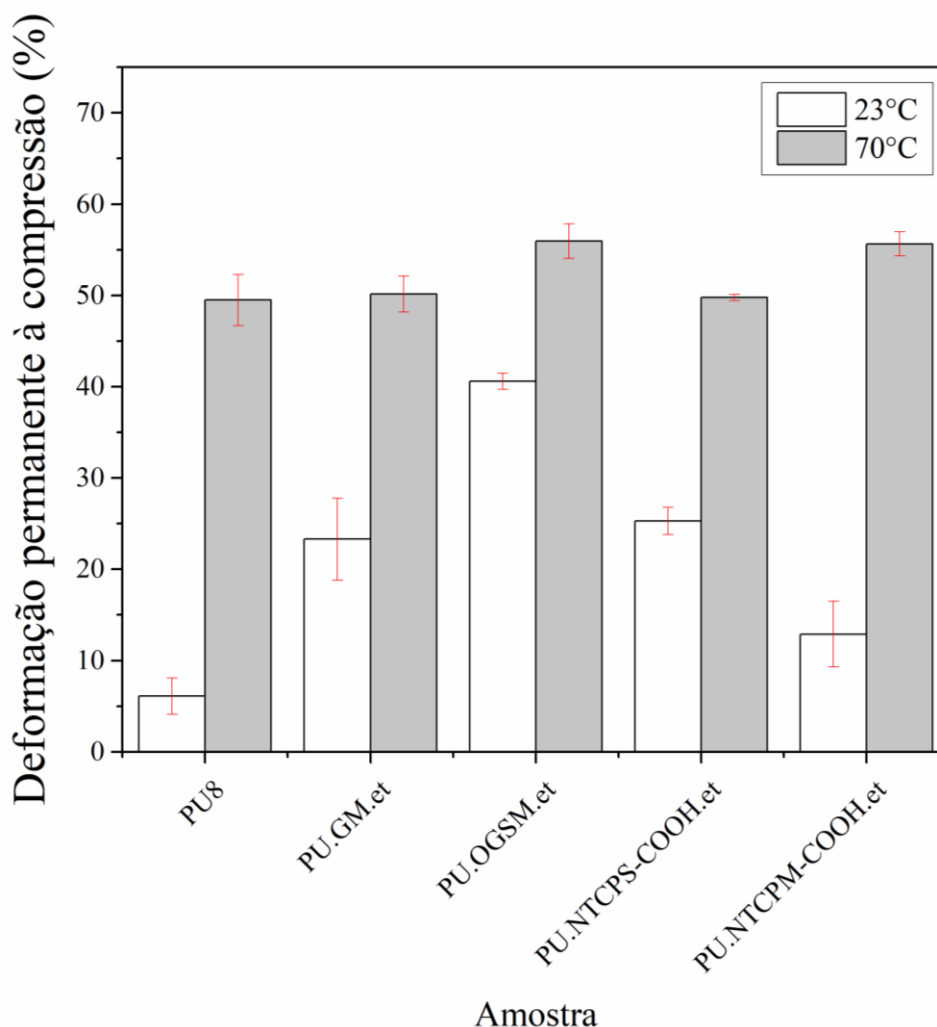


Figura 49. Deformação permanente por compressão das amostras PU8; PU.GM.et; PU.OGSM.et; PU.NTCPS-COOH.et; e PU.NTCPM-COOH.et.

Legenda: PU8 (espuma de PU com massa específica teórica de $8 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$); PU.GM.et (espuma de PU revestida com grafite micronizado em etanol); PU.OGSM.et (espuma de PU revestida com OG sintetizado a partir do grafite micronizado em etanol); PU.NTCPS-COOH.et (espuma de PU revestida com NTC de parede simples funcionalizado com -COOH em etanol); e PU.NTCPM-COOH.et (espuma de PU revestida com NTC de parede múltipla funcionalizado com -COOH em etanol).

Relacionando os resultados de deformação permanente à compressão com a resistência a compressão, pode-se verificar que a amostra PU.NTCPS-COOH.et apresentou os melhores resultados em relação as demais amostras de espumas revestidas.

5.4.9 Termogravimetria

A Figura 50 apresenta a termogravimetria das amostras PU8, PU.GM.et, PU.OGSM.et, PU.NTCPS-COOH.et e PU.NTCPM-COOH.et. e a Tabela 29 os seus respectivos valores de T_{onset} , T_{endset} , T_{max} e perda de massa.

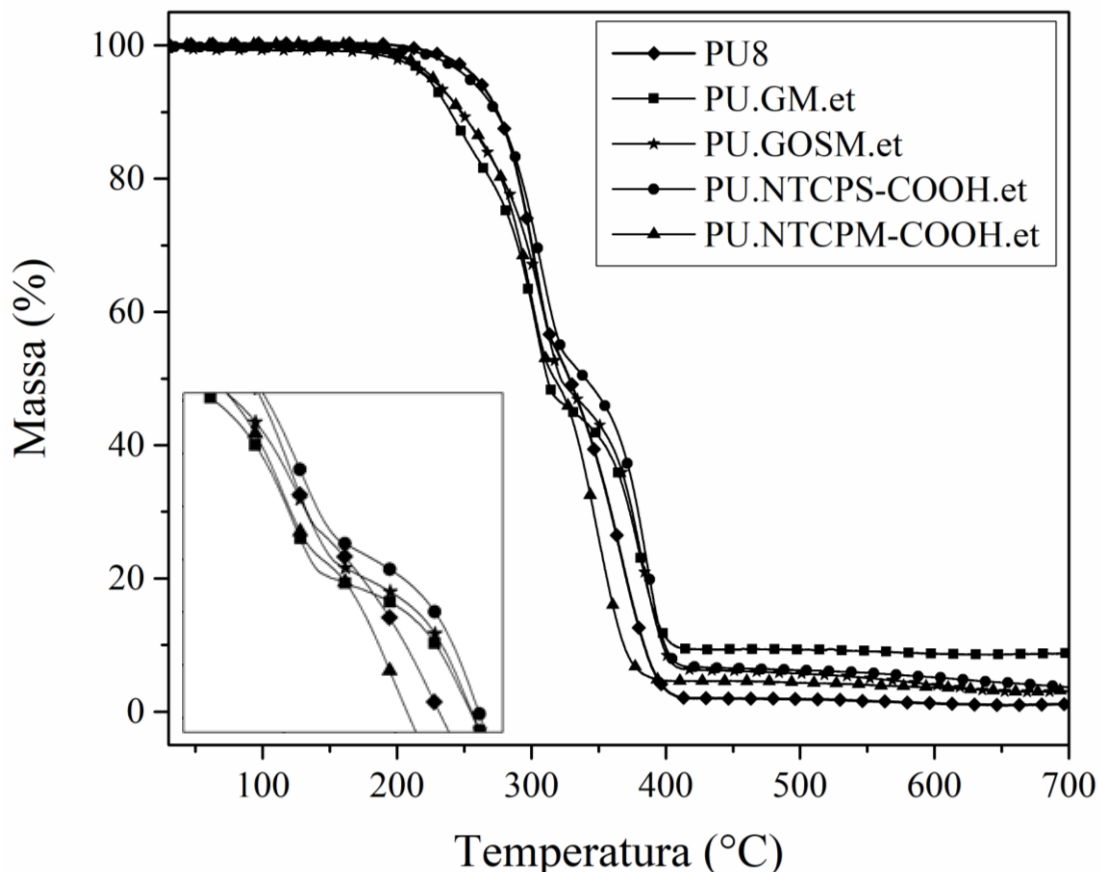


Figura 50. Curva termogravimétrica das amostras: PU8; PU.GM.et; PU.OGSM.et; PU.NTCPS-COOH.et; e PU.NTCPM-COOH.et.

Legenda: PU8 (espuma de PU com massa específica teórica de 8 kg.m^{-3}); PU.GM.et (espuma de PU revestida com grafite micronizado em etanol); PU.OGSM.et (espuma de PU revestida com OG sintetizado a partir do grafite micronizado em etanol); PU.NTCPS-COOH.et (espuma de PU revestida com NTC de parede simples funcionalizado com -COOH em etanol); e PU.NTCPM-COOH.et (espuma de PU revestida com NTC de parede múltipla funcionalizado com -COOH em etanol).

São observados dois eventos de perda de massa característicos do PU: a primeira etapa de degradação do PU ocorreu na quebra das ligações do isocianato e álcoois, já no segundo evento ocorreu a degradação dos segmentos flexíveis do polioliol, destacando-se uma maior estabilidade térmica pelo deslocamento a temperaturas maiores (GU; SAIN, 2013).

Com a aplicação dos revestimentos, não houveram mudanças significativas no comportamento térmico das espumas. A temperatura de início de degradação é uma das informações mais utilizadas, visto que, para a utilização de um material em determinada aplicação, o mesmo não pode chegar perto desta temperatura para que suas propriedades não sejam comprometidas. Dessa forma, a temperatura de início de degradação foi entre $262,44$ e $273,78^\circ\text{C}$ para as amostras de espumas com revestimento, sendo que para a PU8 foi de $273,80^\circ\text{C}$, o que sugere que o tratamento químico realizado na superfície da espuma pode ter influência nesta característica, porém não significativamente.

Tabela 29. Dados das curvas TG para as amostras: PU8; PU.GM.et; PU.OGSM.et; PU.NTCPS–COOH.et; e PU.NTCPM–COOH.et.

Dados	PU8		PU.GM.et		PU.OGSM.et		PU.NTCPS–COOH.et		PU.NTCPM–COOH.et	
	1º evento	2º evento	1º evento	2º evento	1º evento	2º evento	1º evento	2º evento	1º evento	2º evento
T _{onset} (°C)	273,80	341,72	270,84	367,49	267,81	378,69	273,78	379,15	262,44	331,27
T _{endset} (°C)	311,80	390,76	312,86	396,52	318,61	406,22	318,42	400,68	309,47	370,57
T _{max} (°C)	303,62	368,38	305,53	383,23	308,23	381,74	303,83	385,81	300,76	350,47
Perda de massa (%)	43,82	55,39	54,45	40,77	48,23	48,08	46,19	50,79	47,17	49,94
Massa residual (%)	0,79		4,78		3,66		3,02		2,90	

Legenda: PU8 (espuma de PU com massa específica teórica de 8 kg.m⁻³); PU.GM.et (espuma de PU revestida com grafite micronizado em etanol); PU.OGSM.et (espuma de PU revestida com OG sintetizado a partir do grafite micronizado em etanol); PU.NTCPS–COOH.et (espuma de PU revestida com NTC de parede simples funcionalizado com –COOH em etanol); e PU.NTCPM–COOH.et (espuma de PU revestida com NTC de parede múltipla funcionalizado com –COOH em etanol).

Quando avaliada a transição dos dois eventos característicos do PU, pode-se verificar que houve variação entre as temperaturas de fim de degradação do primeiro evento das espumas e início da degradação do segundo evento, os quais assumiram valores médios de $315,64 \pm 4,46$ e $373,09 \pm 22,57^\circ\text{C}$ respectivamente para as espumas revestidas, sendo que para PU8 essas temperaturas foram de 311,80 e 341,72°C. Isso significa que a degradação dos segmentos flexíveis do polioli iniciam, aproximadamente, 30°C para a espuma sem revestimento.

Por outro lado, pode-se verificar que os revestimentos impactaram diretamente na perda de massa das espumas revestidas quando comparadas com a espuma sem revestimento. A massa residual média das espumas revestidas foi de $3,34 \pm 0,86\%$, ou seja, apresentaram cerca de 4 vezes o valor da PU8. Isso se deve às estruturas de carbono não terem sofrido degradação no intervalo de temperatura avaliado por possuírem alta resistência térmica (KESHAVARZ, A. *et al.*, 2015). Um comportamento similar foi apresentado por Liu *et al.* (2013) em seu estudo de obtenção de espuma PU com óxido de grafeno reduzido.

5.4.10 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

Os espectros de FTIR das amostras PU8, PU8.GM.et, PU8.OGSM.et, PU8.NTCPS–COOH.et e PU8.NTCPM–COOH.et estão apresentados na Figura 51 e as atribuições na Tabela 30.

A banda de absorção identificada em 3275 cm^{-1} corresponde ao estiramento da ligação N–H, confirmando a presença do grupo de amina secundária nas espumas. Segundo Gunashekar e Zahra (2014), as bandas de absorção em 2972 e 2869 cm^{-1} foram atribuídas a vibração de estiramento de C–H no grupo CH_2 na cadeia alifática, o que corrobora com os resultados mostrados por Oka *et al.* (2006), Kraitape e Thongpin (2016).

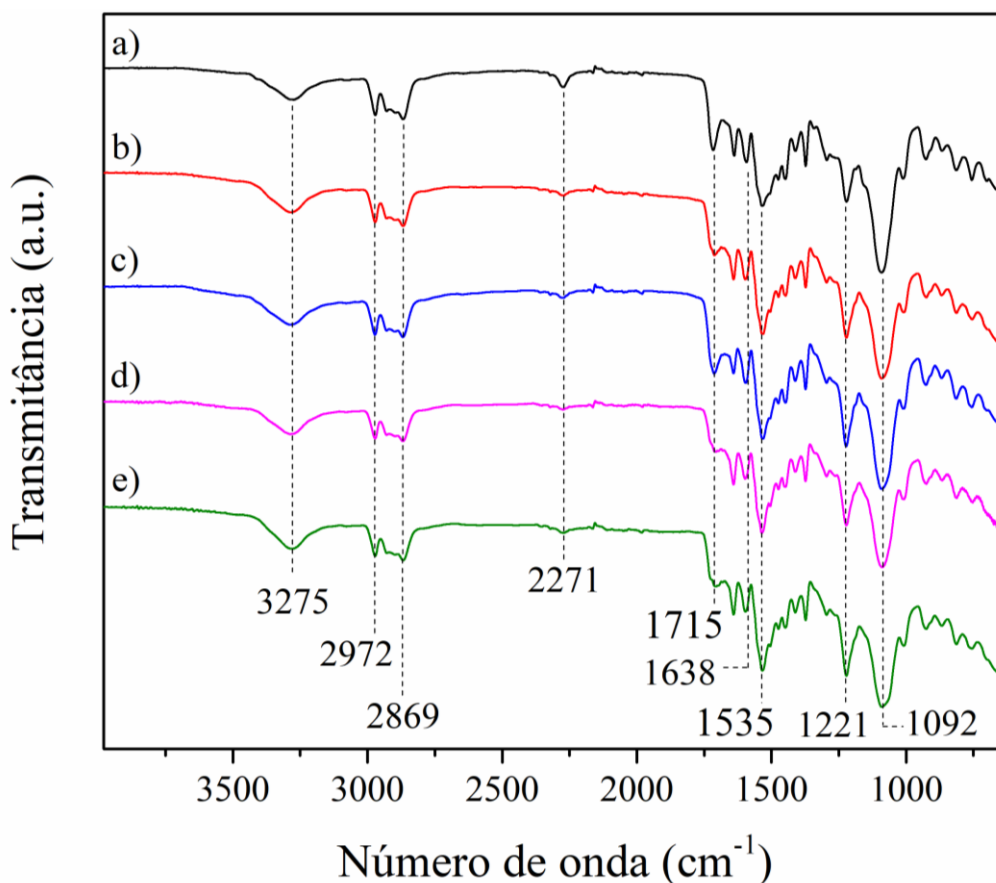


Figura 51. Espectro de FTIR das amostras de PU8 (a), PU8.GM.et (b), PU8.OGSM.et (c), PU8.NTCPS–COOH.et (d) e PU8.NTCPM–COOH.et (e).

Legenda: PU8 (espuma de PU com massa específica teórica de $8\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$); PU.GM.et (espuma de PU revestida com grafite micronizado em etanol); PU.OGSM.et (espuma de PU revestida com OG sintetizado a partir do grafite micronizado em etanol); PU.NTCPS–COOH.et (espuma de PU revestida com NTC de parede simples funcionalizado com –COOH em etanol); e PU.NTCPM–COOH.et (espuma de PU revestida com NTC de parede múltipla funcionalizado com –COOH em etanol).

Tabela 30. Frequências e atribuições de FTIR das amostras PU8, PU8.GM.et, PU8.OGSM.et, PU8.NTCPS–COOH.et e PU8.NTCPM–COOH.et.

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição ^a
3275	ν _{N-H}
2972 e 2869	ν _{C-H}
2271	ν _{N=C=O}
1715	ν _{O=H}
1638	ν _{N=C=O}
1535	δ _{N-H}
1221	δ _{C-O-C}
1092	ν _{C-O aromático}

ν = estiramento; δ = deformação.

^a Referências: Gunashekar e Zahra (2014), Santos *et al.* (2015), Kraitape e Thongpin (2016) e Lan *et al.* (2014).

Legenda: PU8 (espuma de PU com massa específica teórica de 8 kg.m⁻³); PU.GM.et (espuma de PU revestida com grafite micronizado em etanol); PU.OGSM.et (espuma de PU revestida com OG sintetizado a partir do grafite micronizado em etanol); PU.NTCPS–COOH.et (espuma de PU revestida com NTC de parede simples funcionalizado com –COOH em etanol); e PU.NTCPM–COOH.et (espuma de PU revestida com NTC de parede múltipla funcionalizado com –COOH em etanol).

A banda de absorção em 2271 cm⁻¹ está relacionada a presença do grupo N=C=O, resultado de acordo com o trabalho de Santos *et al.* (2015). A banda de absorção em 1715 cm⁻¹ é correspondente ao estiramento da ligação C=O presente no uretano (N=C=O) e o estiramento característico de C–N foi observada em 1535 cm⁻¹. Em 1638 cm⁻¹ se observa o estiramento da ligação C=O da ureia e, em 1221 cm⁻¹, a deformação das ligações C–O–C. A absorção em 1092 cm⁻¹ foi atribuída à vibração de estiramento C–O do grupo éter em segmentos macios da espuma de PU, segundo Kraitape e Thongpin (2016) e Lan *et al.* (2014).

Dessa forma, pode-se verificar um comportamento similar do espectro da espuma sem revestimento com os espectros das espumas revestidas, possivelmente devido à concentração de estruturas de carbono utilizada para revesti-las.

6 CONCLUSÃO

A metodologia utilizada para a formulação de espumas flexíveis de PU foi eficiente, uma vez que os resultados de massa específica apresentados foram próximos aos teóricos utilizados para iniciar a formulação das mesmas. A fórmula ótima da espuma de PU selecionada foi a PU8 por apresentar a menor densidade e maior capacidade de sorção máxima dentre todas as formulações estudadas, e assim como as demais, apresentou uma estrutura com células abertas e fechadas, e há presença de poros em suas células.

Além disso, o modelo utilizado para a determinação da capacidade máxima de sorção teórica também foi eficiente por apresentar valores próximos aos experimentais. Tanto a metodologia de formulação quando a de determinação de capacidade máxima de sorção teórica podem ser utilizadas no planejamento de formulação de espumas.

A síntese de grafeno a partir de grafite foi efetuada com sucesso, sendo que o OGSM apresentou maior similaridade nos espectros de FTIR com o OGC e melhor desempenho em sua aplicação como revestimento de espumas quando comparado com OGSF. Através do MEV-FEG foi possível identificar lâminas de grafeno em ambas amostras sintetizadas.

Dentre as duas metodologias de revestimento das espumas, as espumas revestidas em etanol apresentaram resultados melhores quando comparadas com as revestidas em éter de petróleo utilizando a mesma estrutura de carbono. Contudo, como foram testadas diversas estruturas e em diversos fluidos nos ensaios de sorção, algumas espumas revestidas pelo o sistema com éter de petróleo apresentaram alta capacidade de sorção em determinado fluido, tal como a amostra PU.GM.ep no ensaio de sorção estático em meio homogêneo com petróleo.

Foi selecionado um sorvente de cada família de estrutura alotrópica de carbono de acordo com o melhor desempenho, sendo eles: PU.GM.et, PU.OGSM.et, PU.NTCPS-COOH.et e PU.NTCPM.COOH.et. Estes sorventes apresentaram capacidade de sorção entre 50 e 70 g.g⁻¹ aproximadamente, são passíveis de reutilização (sendo que sua capacidade de sorção apresentou uma redução pequena após 100 ciclos de sorção), são seletivos a substâncias apolares e são hidrofóbicos, apresentando ângulo de contato entre 114 e 127°. Além disso, os sorventes desenvolvidos apresentam propriedades térmicas e mecânicas similares às da espuma PU sem revestimento.

Por fim, pode-se concluir que espumas de PU revestidas com estruturas de carbono alotrópicas possuem um grande potencial para aplicação como sorvente de petróleo e derivados.

7 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- Análise aprofundada do grafeno sintetizado a partir de grafite micronizado e grafite em flocos a partir de ensaios como: Espectroscopia de Raman; Difração de Raio X (DRX); Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS); e Análise Elementar (CHN);
- Análise do sorvato coletado nos ensaios de capacidade de sorção em meio heterogêneo para determinação da quantidade de água contida no mesmo;
- Estudo da cinética de sorção dos sorventes com melhor desempenho;
- Estudo de remoção de óleo contínua através da metodologia proposta por Chen *et al.* (2016);
- Desenvolvimento dos sorventes em escala maior para avaliação do desempenho em escala industrial;
- Estudo de viabilidade de reutilização do sorvato coletado (petróleo e derivados).

8 PUBLICAÇÕES E SUBMISSÕES

Publicações:

- FENNER, B. R.; ZIMMERMANN, M. V. G.; SILVA, M. P.; ZATTERA, A. J. Análise comparativa entre métodos de revestimento em espumas flexíveis de poliuretano com óxido de grafeno. In 14º Congresso Brasileiro de Polímeros, nov. 17, Águas de Lindóia. **Anais...Águas de Lindóia**, 2017.
- SILVA, M. P.; ZIMMERMANN, M. V. G.; FENNER, B. R.; ZATTERA, A. J. Análise morfológica de espumas flexíveis de poliuretano com diferentes densidades para utilização como sorvente de óleos. In 14º Congresso Brasileiro de Polímeros, nov. 17, Águas de Lindóia. **Anais...Águas de Lindóia**, 2017.
- ZIMMERMANN, M. V. G.; FENNER, B. R.; ZATTERA, A. J.; SANTANA, R. M. C. **Sistemas Sorvente de Óleos em Ambientes Marinho e Terrestre Baseado em Espumas de Poliuretano Modificadas Quimicamente**. n. BR 10 2016 003722 0, 22 fev. 2016.
- FENNER, B. R.; ZIMMERMANN, M. V. G.; SILVA, M. P.; ZATTERA, A. J. Avaliação morfológica de espumas flexíveis de poliuretano com diferentes densidades para utilização como sorvente de óleos. In 22º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, nov. 16, Natal. **Anais...Natal**, 2016.

Submissões:

- FENNER, B. R.; SILVA, M. P.; ZIMMERMANN, M. V. G.; ZATTERA, A. J. Development of graphene oxide coated polyurethane foam for oil sorption. **Journal of Applied Polymer Science** (2017).

REFERÊNCIAS

- ABDULLAH, M. A.; RAHMAH, A. R.; MAN, Z. Physicochemical and sorption characteristics of Malaysian *Ceiba pentandra* (L.) Gaertn. as a natural oil sorbent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, n. 1-3, p. 683-691, 2010.
- ADEBAJO, M. O; FROST, R. L.; KLOPROGGE, J. T.; CARMODY, O.; KOKOT, S. Porous materials for oil spill cleanup: a review of synthesis and absorbing properties. **Journal of Porous Materials**, n. 10, p. 159-170, 2003.
- ANP. **Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis** 2016. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/>. Acesso em: 13 set. 2017.
- ANNUNCIADO, T. R. **Estudo da *chorisia speciosa* e outras fibras vegetais como sorventes para o setor de petróleo**. 2005. 106f. Dissertação (Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.
- ANNUNCIADO, T. R.; SYDENSTRICKER, T. H. D.; AMICO, S. C. Experimental investigation of various vegetable fibers as sorbent materials for oil spills. **Marine Pollution Bulletin**, v. 50, n. 11, p. 1340-1346, nov. 2005.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D3574-11**: Standard Test Methods for Flexible Cellular Materials – Slab, Bonded, and Molded Urethane Foams, 2011.
- _____. **F726-12**: Standard Test Method for Sorbent Performance of Adsorbents. West Conshohocken, 2012.
- ASTHANA, A.; MAITRA, T.; BÜCHEL, R.; TIWARI, M. K.; POULIKAKOS, D. Multifunctional Superhydrophobic Polymer/Carbon Nanocomposites: Graphene, Carbon Nanotubes, or Carbon Black? **ACS Applied Materials & Interfaces**. v. 6, n. 11, p. 8859-8867, 2014.
- AVALLE, M.; BELINGARDI, G.; MONTANINI, R. Characterization of polymeric structural foams under compressive impact loading by means of energy-absorption diagram. **International Journal of Impact Engineering**, v. 25, n. 5, p. 455-472, 2001.
- BAG, D.S., DUBEY, R., ZHANG, N., XIE, J., VARADAN, V.K., LAL, D., MATHUR, G.N. Chemical functionalization of carbon nanotubes with 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane (3-MPTS). **Smart Materials and Structures**. v. 13, p. 1263-1267, 2004.
- BAHRAMBEYGI, H.; RABBI, A.; NASOURI, K.; SHOUSHTARI, A. M.; BABAEI, M. R. Morphological and Structural Developments in Nanoparticles/Polyurethane Foam Nanocomposite's Synthesis and Their Effects on Mechanical Properties. **Advances in Polymer Technology**, v. 32, n. S1, p. 545-555, 2013.
- BI, H. C.; YIN, Z. Y.; CAO, X. H.; XIE, X.; TAN, C. I.; HUANG, X.; CHEN, B.; CHEN, F. T.; YANG, Q. L.; BU, X. Y.; LU, X. H.; SUN, L. T.; ZHANG, H. Carbon fiber aerogel made from raw cotton: a novel, efficient and recyclable sorbent for oils and organic solvents. **Advanced Materials**, v. 25, p. 5916-5921, 2013.

BRESSANIN, J. M.; JÚNIOR, V. A. A.; MARCHESIN, M. S.; CECCI, R. R. R.; BARTOLI, J. R.; D'ÁVILA, M. A. Perspectivas para o desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos contendo nanotubos de carbono. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 13., 2015, Natal. **Anais...** Natal: Centro de Convenções, 2015.

BRODIE, B. C. On the Atomic Weight of Graphite. **Philos. Trans. R. Soc. London** v. 14, p. 249-259, 1859.

BELIN, T.; EPRON, F. Characterization methods of carbon nanotubes: as a review. **Materials Science & Engineering B**, v. 119, p. 105-118, 2005.

CABRERA, L. C.; BAUMGARTEN, M. G. Z.; NIENCHESKI, L. F. H.; SPENGLER, A. Adaptação do método turbidimétrico para a análise de sulfato em amostras de águas estuarinas e marinhas. **Vetor**, v. 16, p. 7-10, 2016.

CANTAGALLO, C.; MILANELLI, J. C. C.; DIAS-BRITO, D. Limpeza de ambientes costeiros brasileiros contaminados por petróleo: uma revisão. **Pan-American Journal of Aquatic Sciences**, v. 2, p. 1-12, 2007.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Gerenciamento de riscos**, São Paulo, 2014. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/gerenciamento-de-riscos/vazamento-de-oleo/262-panorama-geral>>. Acesso em: 17 set. 2017.

CHANG, D. W.; LEE, E. K.; PARK, E.; YU, Y. H.; CHOI, H. J.; JEON, I. Y.; SOHN, G. J.; SHIN, D.; PARK, N.; OH, J. H.; DAI, L.; BAEK, J. B. Nitrogen-Doped Graphene Nanoplatelets from Simple Solution Edge-Functionalization for N-type Field-Effect Transistors. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, p. 8981-8988, 2013.

CHATTOPADHYAY, D. K.; WEBSTER, D. C. Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes. **Progress in Polymer Science**, v. 34, p.1068-1133, 2009.

CHEN, W.; QUI, Z.; UETANI, K.; LI, Q.; LU, P.; CAO, J.; WANG, Q.; LIU, YIXING, L.; LI, J.; QUAN, Z.; ZHANG, Y.; WANG, S.; MENG, Z.; YU, H. Sustainable Carbon Aerogels Derived from Nanofibrillated Cellulose as High-Performance Absorption Materials. **Advanced Materials Interfaces**, v. 3, n. 10, p. s/n, 2016.

CHUNG, D. D. L. Review graphite. **Journal of Materials Science**, v. 37, p. 1475-1489, 2002.

COSTA, S.; BOROWIAK-PALEN, E.; BACHMATIUK, A.; KALENCZUK, R. J. Characterization of carbon nanotubes by Ramn spectroscopy. **Materials Science-Poland**, v. 26, p. 433-441, 2008.

CUNHA, A.G., FREIRE, C., SILVESTRE, A., NETO, C.P., GANDINI, A., BELGACEM, M.N., CHAUSSY, D., BENEVENTI, D. Preparation of highly hydrophobic and lipophobic cellulose fibers by a straightforward gas-solid reaction. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 344, p. 588-595, 2010.

DABROWSKI A. Adsorption – from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, p. 135-224, 2001.

DE PAOLI, M. A. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. 2. ed. [S.l.: S.n.], 2008.

DISSANAYAKE, K. T.; ROHINI DE SILVA, W.; KUMARASINGHE, A.; NALIN DE SILVA, K. M. Synthesis of Graphene and Graphene Oxide Based Nanocomposites and Their Characterization. **SAITM Research Symposium on Engineering Advancements**, p.75-78, 2014.

DONG, X. C.; CHEN, J.; MA, Y. W.; WANG, J.; CHAN-PARK, M. B.; LIU, X. M.; WANG, L. H.; HUANG, W.; CHEN, P. Superhydrophobic and superoleophilic hybrid foam of graphene and carbon nanotube selective removal of oils or organic solvents from the surface of water. **Chemical Communications**, v. 48, p. 10660-10662, 2012.

DOW Answer Center. **Dow Polyurethanes – Foam Preparation Calculations**. Disponível em: https://dowac.custhelp.com/app/answers/detail/a_id/5731/~/~dow-polyurethanes---foam-preparation-Calculations. Acesso em: 22 de setembro de 2017.

DRESSELHAUS, M.S., DRESSELHAUS, G., SAITO, R., JORIO, A. Raman spectroscopy of carbono nanotubes. **Physics Reports**, v. 409, p. 47-100, 2005.

UNIVAR Polyurethane. Guia técnico de espumas flexíveis. Disponível em: <http://www.univar.com/pt-BR/Brazil/Industries/~~/media/PDFs/BR%20Region%20PDFs/Catalogos/POLYURETHANE/COMPONENTES/Espumas%20Flexiveis.ashx>. Acesso em: 22 de outubro de 2016.
EAVES, D. **Handbook of Polymer Foams**. Ed. By David Eaves. Ed., UK: Rapra Technology, 2004.

ELLIOTT, J. A.; WINDLE, A. H.; HOBDELL, J. R.; EECKHAUT, G.; OLDMAN, R. J.; LUDWIG, W.; BOLLER, E.; CLOETENS, P.; BARUCHEL, J. In-situ deformation of an open-Cell flexible polyurethane foam characterized by 3D computed microtomography. **Journal of Materials Science**, v. 37, p. 1547-1555, 2002.

ENVIRONMENTAL Pollution Centers. **Environmental Effects of Oil Spill**, 2017. Disponível em: <https://www.environmentalpollutioncenters.org/oil-spill/effects/>. Acesso em: 15 de outubro de 2017.

EWELS, C.; GLERUP, M.; KRSTIC, V. Nitrogen and Boron Doping in Carbon Nanotubes. In: **Chemistry of Carbon Nanotubes**, Basiuk, V. A., Basiuk, E. V., Eds.; American Scientific Publishers, 2007

FENG, L., LI, S., LI, Y., LI, H., ZHANG, L., ZHAI, J., SONG, Y., LIU, B., JIANG, L., ZHU, D. Super-Hydrophobic Surfaces: From Natural to Artificial. **Advanced Materials**. v. 14, p. 1857-1860, 2002.

FIGUEIRA, H. V. O.; ALMEIDA S. L. M.; LUZ, A. B.; Cominuição; In: **Tratamento de Minérios**. Rio de Janeiro. Centro de Tecnologia Mineral, 2004.

FOX, R. W.; PRITCHARD, P. J.; McDONALD, A. T. **Introdução à mecânica dos fluidos**. Rio de Janeiro: LTC, 2010.

FRANÇA, S. C. A.; LUZ, A. B. da. Utilização da vermiculita como adsorvente de compostos orgânicos poluentes da indústria do petróleo. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA, 19. 2002, Recife. **Anais...** Recife, 2002.

FRANCO, C. A.; CORTÉS, F. B.; NASSAR, N. N. Adsorptive removal of oil spill from oil-in-fresh water emulsions by hydrophobic alumina nanoparticles functionalized with petroleum vacuum residue. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 425, p. 168-177, jul. 2014.

GADIPELLI, S.; GUO, Z. X. Graphene-based materials: Synthesis and gas sorption, storage and separation. **Progress in Material Science**, v. 69, p. 1-60, 2015.

GRAIG, A. P. L.; SENA, E.; MAGALHÃES, L.; KRAUSE, M. C. Técnicas de limpeza de vazamentos de petróleo em alto mar. **Cadernos de Graduação – Ciências Exatas e Tecnologia**, v. 1, p. 75-86, 2012.

GOMES, M. L. M.; MATSUSHIMA, J. T.; BALDAN, M. R. **Síntese e caracterização de óxido de grafeno e/ou grafeno pelo método de oxidação química da grafite visando suas aplicações como materiais nanoestruturados em capacitadores**, 2015. 39. Relatório final de iniciação científica (PIBIC/CNPq/INPE) – Universidade Federal de São Paulo, São Paulo, 2015.

GOMIDE, R. **Manual de operações unitárias**. São Paulo: Cenpro, 1998.

GU, R.; SAIN, M. M. Effects of Wood Fiber and Microclay on the Performance of Soy Based Polyurethane Foams. **Journal of Polymer Environmental**, v. 21, p. 30-38, 2013.

GUI, X.; WEI, J.; WANG, K.; CAO, A.; ZHU, H.; JIA, Y.; SHU, Q.; WU, D. Carbon Nanotube Sponges. **Advanced Materials**, v. 22, p. 617-621, 2010.

GUI, X.; LI, H.; WANG, K.; WEI, J.; JIA, Y.; LI, Z.; FAN, L.; CAO, A.; ZHU, H.; WU, D. Recyclable carbon nanotube sponges for oil absorption. **Acta Materialia**, v. 59, p. 4798-4804, 2011.

GUNASHEKAR, S.; ABU-ZAHRA, N. Characterization of functionalized polyurethane foam for lead ion removal from water. **International Journal of Polymer Science**, v. 2014, p. 1-7, 2014.

HABIBA, K.; MAKAROV, V. I.; WEINER, B. R.; MORELL, G. Fabrication of nanomaterials by pulsed laser synthesis. In: Waqar, A.; Ali, N. (editors) **Manufacturing Nanostructures**, UK: one central press (OCN), p. 263-292, 2014.

HOU, L.; YANG, X.; REN, J.; WANG, Y.; ZHANG, H.; FENG, Q.; SHI, Y.; SHAN, X.; YUAN, Y.; ZHANG, Z. A novel redox-sensitive system based on single-walled carbon nanotubes for chemo-photothermal therapy and magnetic resonance imaging. **International Journal of Nanomedicine**, v. 11, p. 607-624, 2015.

IMO – International Maritime Organization. **Manual on oil pollution**. Londres: IMO, 2005.

IOGP – Associação Internacional de Produtores de Petróleo e Gás (IOGP). **Queima controlada de óleo derramado** – Guia de boas práticas para gestão de incidentes e para profissionais de resposta a emergências, 2016. Disponível em: http://www.oilspillresponseproject.org/wp-content/uploads/2017/02/Controlled-in-situ-burning_PT.pdf. Acesso em: 15 set. 2017

JANKOWSKI, M.; KOTELKO, M. Dynamic Compression Tests of a Polyurethane Flexible Foam as a Step in Modelling Impact of the Head to the Vehicle Seat Head Restraint. **FME Transactions**, v. 38, n. 3, p. 121-127, 2010.

JOHNSON, R. F.; MANJREKAR, T. G.; HALLIGAN, J. E. Removal of oil from water surfaces by sorption on unstructured fibers. **Environmental Science & Technology**, v. 7, n. 5, p. 439-443, 1973.

KANG, S.; CHAI, G.; MIN, M.; KWAK, C.; ALEXANDROVICHSEROV, A. **Porous carbon structure, method for preparing same, electrode catalyst for fuel cell, and electrode and membrane-electrode assembly including same**. n. US 2009/0136808, 27 nov. 2007.

KATHI, J., RHEE, K.Y. Surface modification of multi-walled carbon nanotubes using 3-aminopropyltriethoxysilane. **Journal of Material Science**. v. 43, p. 33-37, 2008.

KESHAVARZ, A.; ZILOUEI, H.; ABDOLMALEKI, A.; ASADINEZHAD, A. Enhancing oil removal from water by immobilizing multi-wall carbon nanotubes on the surface of polyurethane foam. **Journal of Environmental Management**, v. 157, p. 279-286, 2015.

KORHONEN, J. T.; KETTUNEN, M.; RAS, R. H.; IKKALA, O. Hydrophobic Nanocellulose Aerogels as Floating, Sustainable, Reusable, and Recyclable Oil Absorbents. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 3, p. 1813-1816, 2011.

KRAITAPE, N.; THONGPIN, C. Influence of recycled polyurethane polyol on the properties of flexible polyurethane foams. **Energy Procedia**, v. 89, p. 186-197, 2016.

LAZZARI, L.K., ZAMPIERI, V.B., ZANINI, M., ZATTERA, A.J., BALDASSO, C. Sorption capacity of hydrophobic cellulose cryogels silanized by two different methods. **Cellulose**. v. 24, p. 3421-3431, 2017.

LAN, Z.; DAGA, R.; WHITEHOUSE, R.; MCCARTHY, S.; SCHIMIDT, D. Structure-properties relations in flexible polyurethane foams containing a novel bio-based crosslinker. **Polymer**, v. 55, p. 2635- 2644, 2014.

LEE B.-G.; HAN, J. S.; ROWELL, R. M. Oil sorption by lignocellulosic fibers. In: *Kenaf properties, processing and products*. Mississippi State, MS: Mississippi State University, Ag & Bio Engineering, 1999. p. 423-433, 1999.

LIAO, L.; PAN, C. Enhanced Electrochemical Capacitance of Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes Synthesized from Amine Flames. **Soft Nanoscience Letters**. v. 1, p. 16-23, 2011.

LI, A.; SUN, H. X.; TAN, D. Z.; FAN, W. J.; WEN, S. H.; QING, X. J.; LI, G. X.; LI, S. Y.; DENG, W. Q. Superhydrophobic conjugated microporous polymers for separation and adsorption. **Energy and Environmental Science**, v. 4, p. 2062-2065, 2011.

LI, B.; LIU, X.; ZHANG, X.; CHAI, W.; MA, Y.; TAO, J. Facile preparation of graphene-Coated polyurethane sponge with superhydrophobic/superoleophilic propepts. **Journal of Polymer Research**, v. 22, p. 190-195, 2015.

LI, H.; LIU, L.; YANG, F. Hydrofobic modification of polyurethane foam for oil spill cleanup. **Marine Pollution Bulletin**, v. 64, n. 8, p. 1648-1653, 2012.

LI, H.; LI, J. Y.; MENG, H.; XIE, S. Y.; ZHANG, B. W.; LI, L. F.; MA, H. J.; ZHANG, J. Y.; YU, M. Ultra-light compressible and fire-resistant graphene aerogel as a highly efficient and recyclable absorbent for organic liquids. **Journal of Materials Chemistry A**, v.2, p. 2934-3941, 2014.

LIM, T.T.; HUNAG, X. Evaluation of kapok (*Ceibapentandra* (L.) Gaertn.) as a natural hollow hydrophobic-oleophilic fibrous sorbent for oil spill cleanup. **Chemosphere**, v. 66, p. 955-963, 2007.

LIN, J.; SHANG, Y.; DING, B.; YANG, J.; YU, J.; AL-DEYAB, S. S. Nanoporous polystyrene fibers for oil spills cleanup. **Marine Pollution Bulletin**, v. 64, n. 2, p. 347-352, fev. 2012.

LIU, Y.; MA, J. K.; WU, T.; WANG, X. G.; HUANG, G. R.; LIU, Y.; QIU, H. X.; LI, Y.; WANG, Y.; GAO, J. P. Cost-effective reduced graphene oxide-coated polyurethane sponge as a highly efficient and reusable oil-absorbent. **ACS Applied Materials Interfaces**, v. 5, p. 10018-10026, 2013.

LÜ, X.; CUI, Z.; WEI, W.; XIE, J.; JIANG, L.; HUANG, J.; LIU, J. Constructing polyurethane sponge modified with silica/graphene oxide nanohybrids as a ternary sorbent. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 478-486, 2016.

MACEDO, V. **Desenvolvimento de Compósitos Expandidos Poliuretânicos com Fibra de Celulose e Pó de Madeira para Utilização como Sorvente de Óleo**. 2015. 82 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos e Tecnologias) – Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2015.

MADALENO, L.; PYRZ, R.; CROSKY, A.; JENSEN, L. R.; RAUHE, J. C. M.; DOLOMANOVA, V.; TIMMONS, A. M. V. B. Processing and characterization of polyurethane nanocomposite foam reinforced with montmorillonite-carbon nanotube hybrids. **Composites: Part A**, v. 44, p. 1-7, 2013.

MAI, T.; THUC, N. C. H.; THUC, H. H. Preparation of graphene nano-layer by chemical graphitization of graphite oxide from exfoliation and preliminary reduction. **Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures**, v. 23, p. 742-749, 2015.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a polímeros**, 2. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1999.

- MAO, H.; KAWAZOE, N.; CHEN, G. Cell response to single-walled carbon nanotubes in hybrid porous collagen sponges. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 126, p. 63-69, 2015.
- MARCANO, D. C.; DMITRY, V. K.; BERLIN, J. M.; SINITSKII, A.; SUN, Z.; SLESAREV, A.; ALEMANY, L. B.; LU, W.; TOUR, J. M. Improved synthesis of graphene oxide. **ACS Nano**, v. 4, p. 4806-4814, 2010.
- MISHRA, D. & SINHA, V. K. Polyurethane foams from Cellulosic Waste and Natural Oil-based polyols – a Modified Approach. **Polymers from Renewable Resources**, v. 4, p. 85-107, 2013.
- MIRANDA, L. S.; ANJOS, J. A. S. A.; MOREIRA, I. T. A. Avaliação de tecnologias de remediação em zonas costeiras impactadas pela indústria de petróleo. **Revista eletrônica de Energia**, v. 4, p. 19-37, 2014.
- MOURÃO, R. P. **Amortecedor de Impacto em Embalagens para Transporte de Materiais Radioativos: Uma metodologia para sua Avaliação**. Tese (Doutorado em Ciência na Área de Tecnologia Nuclear – Reatores) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.
- NAMVIRIYACHOTE, N; MANOSITTISAK, K.; RITTHIDEJ, G. C. Physico-mechanical characterization of polyurethane foam dressings containing natural polyols. **Asian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 2, n. 3, p. 114-115, 2016.
- NAVARRO, M. V. VEGA-BAUDRITT, J. R.; SIBAJA, M. R. & MELERO, F. J. Use of Rice Husk as Filler in Flexible Polyurethane Foams. **Macromolecular Symposia**, v. 321-322, p. 202-207, 2012.
- NOBREGA, H. F. Combustíveis fósseis: derramamentos, toxicidade e formas de controle, 2014. Disponível em: https://issuu.com/hamiltonnobrega/docs/artigo__hamilton. Acesso em: 12 set. 2017.
- QI, X.; JIA, Z.; YANG, Y.; LIU, H. Sorption capacity of new type oil adsorption felt for potential application to ocean oil spill. **Procedia Environmental Sciences**, v. 10, parte A, p. 849-853, 2011.
- RAMANATHAN, T., FISHER, F.T., RUOFF, R.S., BRINSON, L.C. Amino-Functionalized Carbon Nanotubes for Binding to Polymers and Biological Systems. **Chemistry of Materials**. v. 17, p. 1290-1295, 2005.
- OKA, H.; TOKUNAGA, Y. MASUDA, T.; KISO, H.; YOSHIMURA, H. Characterization of local structures in flexible polyurethane foams by solid-state NMR and FTIR spectroscopy. **Journal of Cellular Plastics**, v. 42, p. 307-323, 2006.
- OLIVEIRA, A. F. **Avaliação de desempenho de fibras lignocelulósicas na sorção de óleos diesel e biodiesel**. 2010. 123f. Dissertação (Doutorado em Agronomia) - Faculdade de Ciências Agrônomicas da UNESP, Botucatu, 2010.

Organization of The Petroleum Exporting Countries (OPEC). World Oil Outlook. Viena, OPEC, 2012. Disponível em: www.opec.org/opec_web/static_files_project/media/downloads/publications/WOO2012.pdf. Acesso em: 22 setembro de 2016.

OSSWALD, S.; HAVEL, M.; GOGOTSI, Y. Monitoring oxidation of multiwalled carbon nanotubes by Raman spectroscopy. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 38, p. 728-736, 2007.

PARK, S.; RUOFF, R.S. Chemical methods for the production of graphenes. **Nature Nanotechnology**, v. 4, p. 217-224, 2009.

PENG, L.; YUAN, S.; YAN, G.; YU, P.; LUO, Y. Hydrofobic Sponge for Spilled Oil Absorption. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, p. 40886-40893, 2014.

RENGASAMY, R. S.; DAS, D.; KARAN, C. P. Study of oil sorption behavior of filled and structured fiber assemblies made from polypropylene, kapok and milkweed fibers. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, p. 526-532, 2011.

SANTOS, O. S. H.; YOSHIDA, M. I.; SILVA, M. C.; SILVA, V. R. Síntese e caracterização de materiais de poliuretano/rejeito industrial para aplicação em um estudo de sorção de petróleo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 13., 2015, Natal. **Anais...** Natal: Centro de Convenções, 2015.

SAYED, S. A.; ZAYED, A. M. Investigation of the effectiveness of some adsorbent materials in oil spill clean-ups. **Desalination**, v. 194, n. 1-3, p. 90-100, 2006.

SIMONOVIC, B. R.; ARANDELOVIC, D.; JOVANOVIC, M; KOVACEVIC, B.; PEZO, L.; JOVANOVIC, A. Removal of mineral oil and wastewater pollutants using hard coal. **Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly**, v. 15, n. 2, p. 57-62, 2009.

SINGH, V. Crude oil sorption by raw cotton. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 18, p. 6277-6281, abr. 2013.

SHENGTAOA, Z.; ANYANA, G.; HUANFANG, G.; XIANGQIAN, C. Characterization of Exfoliated Graphite Prepared with the Method of Secondary Intervening. **International Journal of Industrial Chemistry**, v. 2, p. 123-130, 2011.

SHENKMANN, L.; STOKSTAD, E. Gulf oil disaster. **AAAS**, v. 328, p. 1214-125, 2010.

SMITH, J. M.; Van NESS, H.C., ABBOTT, M.M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. 5.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000.

SILVA, D. de J. S. **Química da parte úmida em processo de fabricação – Interações em interfaces sólido-líquido**. Tese de Doutorado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2010.

SILVA, L. B.; BELLO, R. H.; COSTA, S.; COELHO, L. A. F.; BECKER, D. Caracterização química de nanotubos de carbono e grafeno oxidados. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 13., 2015, Natal. **Anais...** Natal: Centro de Convenções, 2015.

SILVERSTEIN, R.M., WEBSTER, F.X., KIEMLE, D.J., BRYCE, D.L. **Spectrometric Identification of organic compounds**, 8. ed., Hoboken: Wiley, 2015.

SOKKER, H. H.; EL-SAWY, N. M.; HASSAN, M. A.; EL-ANADOULI, B. E. Adsorption of crude oil from aqueous solution by hydrogel of chitosan based polyacrylamide prepared by radiation induced graft polymerization. **Journal of Hazardous Materials**, v. 190, n. 1-3, p. 359-365, 2011.

STAUDENMAIER, L. Verfahren zur Darstellung der Graphitsaure. **Ber. Dtsch. Chem. Ges.** v. 31, p. 1481-1487, 1898.

STOBINSKI, L.; LESISAK, B.; KOVÉR, L.; TÓTH, J.; BINIAK, S.; TRYKOWSKI, G.; JUDEK, J. Multiwall carbon nanotubes purification and oxidation by nitric acid studied by the FTIR and electron spectroscopy methods. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 501, p. 77-84, 2010.

SUSIN, A. B. **Avaliação das técnicas de dispersão mecânica e ultrassônica de nanotubos de carbono de paredes múltiplas em resina epóxi**. 2010. 96f. Dissertação (Programa de Mestrado em Materiais da Universidade de Caxias do Sul) – Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2010.

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.

TEAS, C.; KALLIGEROS, S.; ZANIKOS, F.; STOURNAS, 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.; 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.

TUCUREANU, V.; MATEI, A.; AVRAM, A. M. FTIR spectroscopy for carbono Family study. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 46, p. 502-520, 2016.

VILAR, W. **Química e Tecnologia dos Polímeros**. 2. ed. [S.l.: S.n.], 1998. Disponível em: <<http://www.poliuretanos.com.br/Capa/inicial.htm>>. Acesso em: 3 jun 2016.

WAHI, R.; CHUAH, L. A.; CHOONG, T. S. Y.; NGAINI, Z.; NOUROUZI, M. M. Oil removal from aqueous state by natural fibrous sorbent: an overview. **Separation and Purification Technology**, v. 113, p. 51-63, 2013.

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. 780-783, 2003.

OERTEL, G. **Polyurethane Handbook**. 2. ed. Munich: Hanser Publishers, 1993.

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, p. 263-267, 2014.

WU, J.; WANG, N.; WANG, L.; DONG, H.; ZHAO, Y.; JIANG, L. Electrospun porous structure fibrous film with high oil adsorption capacity. **Applied Materials & Interfaces**, v. 4, p. 3207-3212, 2012.

YUAN, J. & SHI, S. Effect of the addition of wood flours on the properties of rigid polyurethane foam. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 113, p. 2902-2909, 2009.

YUDIANTI, R.; ONGGO, H. S.; SAITO, Y.; IWATA, T.; AZUMA, J. Analysis of functional group sited on multi-wall carbon nanotube surface. **The Open Material Science Journal**, v. 5, p. 242-247, 2011.

ZARBIN, A. J. G.; OLIVEIRA, M. M. Nanoestruturas de Carbono (nanotubos, grafeno): *Quo Vadis?* **Química Nova**, v. 36, n. 10, p. 1533-1539, 2013.

ZARO, M. **Capacidade de sorção e cinética de sorção/dessorção de óleos em mantas não tecidas de polipropileno**, 2014. 102 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos e Tecnologias) – Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2014.

ZIMMERMANN, M. V. G. **Espumas poliméricas reforçadas com celulose**. 2016. 192f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

ZIMMERMANN, M. V. G.; FENNER, B. R.; ZATTERA, A. J.; SANTANA, R. M. C. **Sistemas Sorvente de Óleos em Ambientes Marinho e Terrestre Baseado em Espumas de Poliuretano Modificadas Quimicamente**. n. BR 10 2016 003722 0, 22 fev. 2016.

ZHU, Q.; PAN, Q.; LIU, F. Facile Removal and Collection of Oils from Water Surfaces through Superhydrophobic and Superoleophilic Sponges. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 115, p. 17464-17470, 2011.