



**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO
TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS**

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
BACHARELADO EM QUÍMICA TECNOLÓGICA**

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITO ENVOLVENDO
ESPUMA RÍGIDA DE POLIURETANO E CARVÃO
ATIVO PARA ADSORÇÃO DE COMPOSTOS
ORGÂNICOS VOLÁTEIS.**

Davidson Lütkenhaus

**Belo Horizonte - MG
2010**



**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO
TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS**

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
BACHARELADO EM QUÍMICA TECNOLÓGICA**

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITO ENVOLVENDO
ESPUMA RÍGIDA DE POLIURETANO E CARVÃO
ATIVO PARA ADSORÇÃO DE COMPOSTOS
ORGÂNICOS VOLÁTEIS.**

Davidson Lütkenhaus

Monografia de graduação apresentada ao Departamento de Química do CEFET-MG como parte das exigências da disciplina Trabalho de Conclusão de Curso II (TCC II) para obtenção do título de Bacharel em Química Tecnológica.

Orientador: Dr. Patterson Patricio de Souza

Co-orientadora: Dra. Patrícia Santiago de Oliveira Patricio

**Belo Horizonte - MG
2010**

Davidson Lütkenhaus

DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITO ENVOLVENDO ESPUMA RÍGIDA DE POLIURETANO E CARVÃO ATIVO PARA ADSORÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS.

Monografia de graduação apresentada ao Departamento de Química do CEFET-MG como parte das exigências da disciplina Trabalho de Conclusão de Curso II (TCC II) para obtenção do título de Bacharel em Química Tecnológica.

Orientador: Dr. Patterson Patricio de Souza

Co-orientadora: Dra. Patrícia Santiago de Oliveira Patricio

BANCA EXAMINADORA:

Prof^a Dra. Ângela de Mello Ferreira Guimarães

Doutora em Engenharia Metalúrgica e de Minas – CEFET-MG

Prof. MSc. Marcelo Machado Viana

Mestre em Química – CEFET-MG

Prof. Dr. Patterson Patricio de Souza

Doutor em Química – CEFET-MG

Monografia aprovada em 16 de junho de 2010.

**Belo Horizonte - MG
2010**

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, em primeiro lugar, por me acompanhar em todos os momentos e fornecer capacidade para obter êxito nesta jornada.

À minha mãe, Maria do Carmo Lütkenhaus, pelo companheirismo, incentivo e pela compreensão dos inúmeros momentos dedicados a este trabalho.

Ao meu orientador, Dr. Patterson Patricio de Souza, por seu auxílio no amadurecimento dos meus conhecimentos.

À minha co-orientadora, Dra. Patrícia Santiago de Oliveira Patricio, pelas contribuições teóricas durante o desenvolvimento deste projeto.

À professora Dra. Ângela de Mello Ferreira Guimarães, pela discussão teórica na disciplina de Operações Unitárias, que me proporcionou novas reflexões e motivou minha escolha pela área de ciência dos materiais.

Ao professor MSc. Marcelo Machado Viana, pelos ensinamentos técnicos e auxílio na execução das análises de caracterização dos materiais.

Aos amigos e colegas, em especial, Danielle Leirose e Juliana Ramos, pelo incentivo e apoio constantes.

À Ipiranga Produtos de Petróleo S.A., pela possibilidade de realização do estágio supervisionado que estimulou a geração do tema desta monografia.

Ao Laboratório de Engenharia de Polímeros e Compósitos e ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG, que permitiram meu acesso e disponibilizaram os reagentes e equipamentos necessários para o desenvolvimento do projeto.

Ao Laboratório de Materiais Nanoestruturados do Departamento de Química da UFMG, por oferecer recursos para realização de diversas análises.

A todos aqueles que contribuíram, direta ou indiretamente, para esta formação, os meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

O presente estudo relata o desenvolvimento, em escala laboratorial, de uma espuma impregnada com material adsorvente de vapores orgânicos voláteis para utilização em projetos de filtros, visando à minimização das emissões de compostos orgânicos voláteis (VOCs) no processo de carregamento de caminhões-tanque. O compósito foi fabricado com utilização da poliuretana como matriz polimérica e com 1, 5 e 10%, em massa, de carvão ativo como material adsorvente. Desenvolveu-se uma espuma rígida com físico-química aplicável aos processos de carregamento em bases de combustíveis. O novo material apresentou propriedades como leveza, boa resistência térmica e baixa reatividade. A capacidade adsortiva do material compósito foi avaliada através de testes de emissões de VOCs da gasolina. A espuma foi colocada como filtro entre o ponto de emissão dos gases e uma fibra micro-extração em fase sólida (SPME), que serviu como ponto de amostragem. A análise dos compostos coletados foi realizada por cromatografia gasosa e revelou a eficiência dos compósitos com adições de 1% e 5% de carga, que adsorveram 36 e 72% dos VOCs, respectivamente. Já o material com 10% de carvão ativo, apesar de funcionar como adsorvente, apresentou uma menor eficiência devido à modificação estrutural do compósito causada pelo excesso de carga. Assim, foi encontrado um ponto de saturação de carga para este compósito, o qual altera as propriedades do material. Os novos materiais foram caracterizados em termos de morfologia, composição e resistência térmica com utilização de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia na região do infravermelho e análise térmica. O estudo mostrou-se bastante relevante devido à possibilidade de aplicação tecnológica direta na resolução de diversos problemas sócio-ambientais gerados pelo setor de combustíveis, caracterizando um material com futuro promissor.

Palavras-chave: carvão ativado; poliuretano; VOCs; compostos orgânicos voláteis, compósitos.

ABSTRACT

The present study reports the development, in a laboratory scale, of foam impregnated with adsorbent material of volatile organic compounds for use in filter designs in order to minimize emissions of volatiles organic compounds (VOCs) in the process of loading of tank-trucks. The composite was manufactured using the polyurethane as the polymer matrix and with 1, 5 and 10%, in mass, of activated carbon as adsorbent material. A rigid foam was developed with physicochemical applicable to fuel loading processes. The new material showed properties such as lightness, good thermal resistance and low reactivity. The adsorptive capacity of the composites materials was evaluated by testing of VOCs emissions from gasoline. The foam was placed as a filter between the point of gases emission and a solid phase micro-extraction (SPME) fiber, which served as the sampling point. The analysis of the collected compounds was performed by gas chromatography and showed the efficiency of the composites with load additions of 1% and 5% which adsorbed 36 and 72% of VOCs, respectively. The material with 10% activated carbon, despite functioning as a VOCs adsorbent, showed a lower efficiency due to structural modification caused by overloading. Thus, was found a saturation point of load for this composite which alters the material properties. The new materials were characterized in terms of morphology, composition and thermal resistance with utilization of optical microscopy, scanning electron microscopy, infrared spectroscopy and thermal analysis. The study showed to be very relevant because of the possibility of direct technological application in solving several socio-environmental problems generated by the fuel sector, characterizing a material with promising future.

Keywords: activated carbon; polyurethane; VOCs; volatile organic compounds; composites.

LISTA DE ABREVIATURAS

- DTG** - Derivative Thermogravimetry (Termogravimetria Derivada)
- EPA** - Environmental Protection Agency (Agência de Proteção Ambiental Americana)
- FID** - Flame Ionization Detector (Dectetor de Ionização por Chama)
- GC** - Gas chromatography (Cromatografia Gasosa)
- HDPE** - High Density Polyethylene (Polietileno de Alta Densidade)
- IR** - Infrared (Infravermelho)
- PU** - Poliuretano
- PUR** - Espuma Rígida de Poliuretano
- RPF** - Rigid Polyurethane Foams (Espumas Rígidas de Poliuretano)
- SEM** - Scanning Electron Microscopy (Microscopia Eletrônica de Varredura)
- SPME** - Solid Phase Micro Extration (Microextração em Fase Sólida)
- TG** - Thermogravimetry (Termogravimetria)
- T_g** - Transição Vítrea
- TGA** - Thermogravimetric Analysis (Análise Termogravimétrica)
- T_R** - Tempo de Retenção
- TVOCs** - Total Volatile Organic Compounds (Compostos Orgânicos Voláteis Totais)
- VOCs** - Volatile Organic Compounds (Compostos Orgânicos Voláteis)

LISTA DE FIGURAS E FLUXOGRAMAS

Figura 1: Classificação dos poros pela IUPAC.

Figura 2: Esquema de recuperação de VOCs pela técnica de absorção.

Figura 3: Representação esquemática da estrutura dos poros do carvão ativado: (a) estrutura cônica e (b) estrutura cilíndrica.

Figura 4: Esquemas representativos das estruturas dos poliuretanos: (I) Elastômeros macios com alto alongamento; (II) Polímeros com estrutura de domínios segregados (elastômeros de alto módulo e espumas flexíveis); (III) Polímeros rígidos com alto teor de ligações cruzadas.

Figura 5: Representações esquemáticas da estrutura do HDPE.

Figura 6: Tipos de vibrações moleculares. (Nota: + indica movimento na direção do leitor; - indica movimento se afastando do leitor).

Figura 7: Gráfico de TGA (vermelho) e sua derivada, DTG (azul).

Figura 8: Fluxograma do processo de produção das espumas de PU.

Figura 9: Sistema montado para coleta de VOCs da gasolina por SPME.

Figura 10: Rampas de aquecimento do Programa de temperatura da corrida cromatográfica.

Figura 11: Reação de gelificação (poliol + isocianato).

Figura 12: Etapas de nucleação e crescimento da espuma: (a) reagentes antes da mistura; (b) mistura e nucleação; (c) difusão do gás carbônico para as células; (d) crescimento das células esféricas; (e) crescimento das células poliédricas.

Figura 13: Reação de expansão (água + isocianato).

Figura 14: Transição da estrutura das bolhas de esférica para poliédrica.

Figura 15: Reações do isocianato com: (a) uretano e (b) uréia.

Figura 16: Imagem das espumas de poliuretano produzidas com diferentes concentrações (% m/m) de carvão ativado: (a) 0%; (b) 1,0%; (c) 5,0% e (d) 10,0%.

Figura 17: Cromatograma do branco da coluna.

Figura 18: Cromatograma da fibra exposta diretamente à gasolina.

Figura 19: Cromatograma do branco da fibra.

Figura 20: Cromatograma da análise com utilização da espuma de poliuretano com 0% de carvão ativado.

Figura 21: Cromatograma da análise com utilização da espuma de poliuretano com 1,0% m/m de carvão ativado.

Figura 22: Cromatograma da análise com utilização da espuma de poliuretano com 5,0% m/m de carvão ativado.

Figura 23: Cromatograma da análise com utilização da espuma de poliuretano com 10% m/m de carvão ativado.

Figura 24: Cromatograma para o tolueno P.A.

Figura 25: (a) Gráfico de comparação das áreas obtidas para o pico de tolueno ($T_R = 3'16''$) utilizando as diferentes espumas de poliuretano. (b) Perfil estrutural da amostra contendo 10% de carvão ativado.

Figura 26: Blocos de espumas de poliuretano com diferentes concentrações (%m/m) de carvão ativado: (a) 0%; (b) 1,0%; (c) 5,0% e (d) 10,0%.

Figura 27: Espectros de infravermelho para PUR pura e os compósitos com carvão ativo.

Figura 28: Representação das orientações dos grupos R e R' (a) amida I e (b) amida II.

Figura 29: Termograma da espuma de poliuretano com 0% de carvão ativado.

Figura 30: Termograma da espuma de poliuretano com 1%*m/m* de carvão ativado.

Figura 31: Termograma da espuma de poliuretano com 5%*m/m* de carvão ativado.

Figura 32: Termograma da espuma de poliuretano com 10%*m/m* de carvão ativado.

Figura 33: Micrografias ópticas, com aumento de 200 vezes, das espumas de poliuretano com diferentes concentrações (% *m/m*) de carvão ativado: (a) 0%; (b) 1,0%; (c) 5,0% e (d) 10,0%.

Figura 34: Micrografias da espuma de poliuretano: (a) com 1% de carvão utilizando luz refletida e aumento de 1.000 vezes; (b) com 5% de carvão utilizando luz transmitida e aumento de 500 vezes.

Figura 35: Micrografias com magnificação 50X para espuma de poliuretano com diferentes concentrações (% *m/m*) de carvão ativado: (a) 0%; (b) 1,0%; (c) 5,0% e (d) 10,0%.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Principais classes de VOCs.

Tabela 2: Principais classes de emissões atmosféricas.

Tabela 3: Classificações e exemplos de poluentes atmosféricos.

Tabela 4: Propriedades térmicas da RPF e de outros isolantes.

Tabela 5: Propriedades térmicas, físicas, elétricas e mecânicas do HDPE.

Tabela 6: Limites das regiões espectrais do infravermelho.

Tabela 7: Massas dos componentes utilizados para fabricação das diferentes espumas de poliuretano.

Tabela 8: Especificações da coluna cromatográfica utilizada.

Tabela 9: Programa de temperatura para corrida cromatográfica.

Tabela 10: Tentativas de atribuições para as bandas do espectro FTIR-ATR da TPU.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	I
RESUMO.....	II
ABSTRACT	III
LISTA DE ABREVIATURAS	IV
LISTA DE FIGURAS E FLUXOGRAMAS.....	V
LISTA DE TABELAS.....	VIII
SUMÁRIO.....	IX
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 RELEVÂNCIA E ESTADO DA ARTE.....	1
1.2 OBJETIVOS	5
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 CONCEITOS E CLASSIFICAÇÕES	5
2.1.1 <i>COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS.....</i>	<i>5</i>
2.1.2 <i>EFEITOS DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS.....</i>	<i>8</i>
2.1.3 <i>MATERIAIS COMPÓSITOS</i>	<i>10</i>
2.2 MÉTODOS DE RECUPERAÇÃO E ELIMINAÇÃO DE VOCs.....	11
2.2.1 <i>TECNOLOGIA DE ADSORÇÃO</i>	<i>11</i>
2.2.2 <i>TECNOLOGIA DE ABSORÇÃO</i>	<i>13</i>
2.2.3 <i>MÉTODO DE CONDENSAÇÃO</i>	<i>14</i>
2.3 PRINCIPAIS ADSORVENTES DE VOCs	15
2.3.1 <i>CARVÃO ATIVADO</i>	<i>15</i>
2.3.2 <i>VERMICULITA</i>	<i>17</i>
2.3.3 <i>ARGILAS E ARGILOMINERAIS</i>	<i>18</i>
2.4 MATRIZES POLIMÉRICAS	19
2.4.1 <i>ESPUMA RÍGIDA DE POLIURETANO.....</i>	<i>19</i>
2.4.2 <i>POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE</i>	<i>22</i>
2.5 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS	24
2.5.1 <i>INFRAVERMELHO</i>	<i>24</i>
2.5.2 <i>ANÁLISE TÉRMICA</i>	<i>27</i>

2.5.3 MICROSCOPIAS	29
2.5.3.1 MICROSCOPIA ÓPTICA	29
2.5.3.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	30
3. MATERIAIS E MÉTODOS	31
3.1 PROCESSO DE FABRICAÇÃO DA ESPUMA.....	31
3.2 AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DA ESPUMA.....	33
3.2.1 AMOSTRAGEM DE VOCs POR FIBRA DE SPME.....	33
3.2.2 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA	34
3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	35
3.3.1 INFRAVERMELHO	35
3.3.2 ANÁLISE TÉRMICA	35
3.3.3 MICROSCOPIAS	36
3.3.3.1 MICROSCOPIA ÓPTICA	36
3.3.3.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	36
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
4.1 PROCESSO DE FABRICAÇÃO DA ESPUMA.....	37
4.2 AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DA ESPUMA.....	40
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	46
4.3.1 INFRAVERMELHO	46
4.3.2 ANÁLISE TÉRMICA	48
4.3.3 MICROSCOPIAS	50
4.3.3.1 MICROSCOPIA ÓPTICA	50
4.3.3.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	53
5. CONCLUSÕES	53
6. REFERÊNCIAS	55

1. INTRODUÇÃO

1.1 Relevância e Estado da Arte

Os problemas ambientais já vêm sendo discutidos há anos, porém, foi a Conferência das Nações Unidas sobre o Meio Ambiente, em Estocolmo no ano de 1972 que delimitou parâmetros para se avaliar a qualidade das águas e do ar e que gerou os padrões de emissão de resíduos industriais[1].

Essas modificações mobilizaram principalmente os países industrializados e os em industrialização, os quais, desde então, investem cada vez mais em "tecnologia limpa", ou seja, melhorias nos processos de produção, transporte e armazenamento que sejam ecologicamente corretos e que minimizem a geração de resíduos. A adoção de uma política ambiental bem orientada é de extrema importância para as empresas, uma vez que estas se tornam mais competitivas no mercado e ainda conseguem reduzir parte dos custos de produção[1].

O setor petrolífero é, atualmente, um dos grandes investidores em pesquisas de reaproveitamento de produto. Isto ocorre, pois tanto no processo de produção quanto no armazenamento e transporte existem perdas de produtos por evaporação. As emissões de compostos orgânicos voláteis (VOCs) provenientes de derivados líquidos do petróleo, como a gasolina e óleo diesel, nos processos de carga e descarga em caminhões-tanques nas chamadas bases de abastecimento resulta em prejuízo econômico e gera grande impacto ambiental e danos à saúde dos trabalhadores expostos a tais gases[2].

Existem, atualmente, várias estratégias para diminuir ou até mesmo eliminar o lançamento de VOCs para a atmosfera. As técnicas mais difundidas são a incineração, separação por membrana, tecnologia de condensação, absorção e adsorção. O uso da tecnologia de adsorção, principalmente com carvão ativado, tem sido apontado como uma alternativa viável para os processos de separação e recuperação de compostos orgânicos voláteis. O enfoque neste processo se dá,

principalmente, pelas diversas vantagens apresentadas como, por exemplo: a alta eficácia de adsorção para uma ampla quantidade de substâncias em diversas faixas de concentração, a obtenção de uma eficiência de recuperação em torno de 99% e a aplicabilidade direta sem formação de compostos intermediários. Como desvantagem, pode ser citada a necessidade de regeneração ou troca do material adsorvente utilizado[1].

O trabalho de Singh e equipe (2002)[3] relata o comportamento do benzeno e do hexano frente a um sistema com carvão ativado. Os dados de adsorção obtidos para os dois compostos isolados e para mistura benzeno-hexano foram avaliados através de isotermas de Langmuir e Freundlich. Os resultados apontaram uma boa adsorção dos hidrocarbonetos, principalmente do hexano e da mistura benzeno-hexano.

Outro exemplo é o trabalho realizado por Borkar e colaboradores (2010)[4]. Eles desenvolveram um método para a medição, através de análise termogravimétrica, da capacidade do carvão ativado em adsorver diclorometano. Os pesquisadores utilizaram o gás desprendido da evaporação de diclorometano líquido, através de fluxo de hélio, para verificar sua interação com o carvão ativado em diferentes temperaturas. Os resultados mostraram a boa interação entre o carvão e o composto orgânico volátil analisado, reafirmando a qualidade adsortiva do carvão ativo e verificando sua eficiência para aplicações em problemas relacionados com VOCs.

Shepherd (2001)[5] elaborou uma pesquisa detalhada sobre as principais características do carvão ativado e sua aplicabilidade nos processos de controle de emissão de VOCs. Ele ressalta a remoção de compostos orgânicos voláteis como a principal utilização do carvão ativo no setor ambiental. Em seu estudo, analisa-se a adsorção em carvão e sua dependência com a característica do contaminante, a temperatura do gás e a concentração do contaminante no gás. Para esta avaliação, foram analisadas as isotermas do tricloroetileno. No estudo da concentração, percebeu-se que a capacidade de adsorção aumentou de 20 para 35% com o aumento da concentração de 10 para 10.000 ppm no fluxo de gás. Já para análise da influência térmica, manteve-se a concentração a 100 ppm

e, mudando-se a temperatura de 140 para 32 °F, a atividade do carvão ativado variou de 17 para 40%. Assim, Shepherd mostrou que, assegurando-se alguns parâmetros, o carvão ativado apresenta-se como excelente alternativa para o tratamento de VOCs.

O estudo realizado por Schirmer (2008)[6], também mostra a importância do carvão ativado no tratamento de compostos orgânicos voláteis nas refinarias de petróleo. Neste trabalho, há um enfoque nos métodos de recuperação de VOCs e destaca-se a adsorção pela possibilidade de purificar gases contendo pequenas quantidades de poluentes.

A interação do carvão ativo com os compostos orgânicos voláteis é tão eficaz, que este adsorvente tem sido incorporado em diversas técnicas de coleta e concentração de amostras do tipo VOC. Tem-se como exemplo o processo de amostragem com a utilização de fibras de SPME. O trabalho de Rocha e colaboradores (2000)[7] mostra a utilização do carvão ativado no processo de permeação em membrana para análise de VOCs. Neste estudo, o carvão ativado foi citado como recheio para a membrana tubular de silicone que é acoplada ao sistema cromatográfico para realizar a leitura dos analitos concentrados. A técnica de concentração de analitos por micro extração em fase sólida também é um campo de aplicação do carvão ativado e é fonte de diversas pesquisas sobre VOCs. O trabalho de Valente e Augusto (2000)[8] aborda o carvão ativo como exemplo de recobrimento da fibra de SPME. Já o estudo de Parreira e Cardeal (2005)[9], além de relatar o carvão ativo como uma fase sólida para o processo analítico, evidencia a grande importância deste para amostragem de compostos orgânicos voláteis.

O estudo de espumas poliméricas como matrizes para produção de compósitos vem recebendo cada vez mais atenção da comunidade científica. Lee e equipe (2005)[10] relatam em sua pesquisa, que as combinações de nanopartículas funcionais e a tecnologia de espumas, apresentam potencial para gerar uma nova classe de materiais que são leves, apresentam alta resistência e são multifuncionais, ou seja, agregam diferentes propriedades desejáveis em um único sistema. Neste trabalho, é

destacado o fato uma pequena quantidade de nanopartículas dispersas no domínio do polímero poder servir ponto de nucleação que facilita o processo de difusão de bolhas. Além disso, o artigo faz uma revisão sobre as técnicas de processamento de nanocompósitos à base de polímeros que são importantes na indústria. Por fim, o efeito das nanopartículas sobre a morfologia e as propriedades da espuma é discutido. Esta morfologia é evidenciada e comparada, no trabalho, através de imagens de microscopia eletrônica de varredura e as análises que focam o estudo da interface e os processos de interação do material com dióxido de carbono (CO₂). O trabalho mostrou a importância do estudo de espumas e da modificação destas através de inclusões, principalmente para área biomédica, o que pode gerar uma vasta gama de aplicações para estes produtos.

Apesar de serem encontrados muitos estudos sobre o uso de carvão ativado no controle de compostos orgânicos voláteis, não há pesquisas relevantes sobre a inclusão deste em matrizes de poliuretana e nem de aplicações no processo de carregamento de combustíveis. Existem pesquisas gerais sobre a capacidade adsorvente e a interação com os VOCs, mas pouco se fala a respeito do desenvolvimento de estruturas ou equipamentos com aplicações tecnológicas diretas.

O presente estudo visa à criação, em escala laboratorial, de uma espuma impregnada com material adsorvente de vapores orgânicos voláteis que servirá como base para novos projetos de filtros aplicáveis aos braços de carregamento de caminhões de transporte de combustíveis. O propósito de desenvolvimento do novo material foi executado através da utilização da poliuretana como matriz polimérica e do carvão ativo como material adsorvente. Desenvolveu-se uma espuma rígida com físico-química aplicável aos processos de carregamento em bases de combustíveis, uma vez que o material é leve, apresenta boa resistência térmica e possui baixa reatividade. Foram realizados testes de emissões de VOCs através das espumas com diferentes concentrações de adsorventes. A amostragem foi realizada com fibra de SPME e análise por cromatografia gasosa.

O interesse pelo desenvolvimento de um novo material para o setor petrolífero se deu, pois o processo de carregamento de caminhões tanque

nas bases de distribuição de combustíveis encontra-se, atualmente, atrelado a alguns problemas relacionados com a volatilização de produto durante o manuseio. Este fato envolve diversos danos, como a perda de produto, a poluição atmosférica e a contaminação do motorista responsável pelo carregamento.

Além disso, atualmente, existe apenas um tipo de filtro para este procedimento, o qual não é aplicável às grandes empresas devido ao alto custo e a sua proporção física, pois o braço de carregamento se torna muito pesado inviabilizando o trabalho contínuo. Por isso, o projeto é uma inovação tecnológica que apresenta grande aplicabilidade e serve de base para desenvolvimento de um aparato que poderá modificar os atuais processos de carregamento de combustíveis e minimizar os danos sócio-ambientais gerados pelo setor, principalmente a exposição direta dos trabalhadores aos VOCs emitidos pelos combustíveis.

1.2 Objetivos

- Desenvolver um compósito envolvendo espuma rígida de poliuretano e carvão ativo;
- Testar a aplicabilidade deste compósito para adsorção de compostos orgânicos voláteis, através de análise da capacidade adsortiva;
- Caracterizar o material em termo de estrutura, resistência térmica e composição.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Conceitos e Classificações

2.1.1 Compostos Orgânicos Voláteis (VOCs)

Os compostos orgânicos voláteis (VOCs), cuja sigla deriva do inglês *Volatile Organic Compounds*, compõem um grupo abrangente de substâncias tóxicas, no qual estão presentes os hidrocarbonetos olefínicos e aromáticos e as substâncias que contêm átomos de oxigênio, halogênios,

nitrogênio e enxofre. A definição de compostos orgânicos voláteis é dada como substâncias orgânicas que apresentam pressões de vapor à temperatura ambiente maiores que 0,01 psia (70 Pa ou 0,5 mmHg) e os pontos de ebulição são inferiores a 260 °C[11]. A pressão e temperatura ambientes, os VOCs formam vapores facilmente[2].

As principais classes de compostos orgânicos voláteis, bem como seus principais representantes, são evidenciadas na tabela 1.

Tabela 1: Principais classes de VOCs[11].

Hidrocarbonetos	Outros Compostos Orgânicos
Parafinas (propano, butano, octano)	Álcoois (metanol, etanol)
	Aldeídos (formaldeído)
Olefinas (eteno, butadieno)	Cetonas (metiletilcetona)
	Ácidos (ácido fórmico)
Acetileno	Hidroperóxidos (peroxiacilnitrito)
	Haletos (cloreto de vinila, bromobenzeno)
Aromáticos (Benzeno, tolueno, benzopireno)	Compostos de enxofre (dimetil sulfeto)
	Compostos de nitrogênio (trimetilamina)

Grande parte dos compostos orgânicos que apresente estruturas com menos de 12 átomos de carbono pertence à classe dos compostos orgânicos voláteis. Apesar dos VOCs não incluírem os materiais particulados, alguns aerossóis são formados a partir de gotículas de VOCs, cujo método de tratamento, de forma geral, pode ser similar ao aplicado para os VOCs[11].

Esses compostos apresentam grande efeito poluidor, pois possuem o potencial para participarem de reações fotoquímicas quando seus vapores são lançados à atmosfera, o que catalisa a formação de ozônio e outros oxidantes fotoquímicos. Assim, a atuação dos VOCs pode ocasionar problemas ambientais como o smog fotoquímico nas camadas inferiores da atmosfera[1].

De acordo com a Agência de Proteção Ambiental americana (EPA), do inglês *Environmental Protection Agency*, os compostos orgânicos voláteis

são quaisquer substâncias contendo carbono que participam de reações fotoquímicas na atmosfera[12].

O problema que os VOCs representam para a poluição atmosférica é agravado, já que são emitidos por quase todos os setores industriais e de diferentes maneiras. Para maior segurança ambiental, recomenda-se a minimização da emissão destes compostos por diversos fatores, dentre eles, as conseqüências ocasionadas por vapores mais densos que o ar. Esses podem se concentrar em áreas mais baixas, propiciando uma explosão quando encontram uma fonte de ignição ou eletricidade estática[1].

Atualmente, devido à baixa reatividade fotoquímica, várias substâncias saíram da lista original de substâncias consideradas VOCs como, por exemplo, acetona, triclorofluorometano, etano, diclorometano, cloreto de t-butila, metano, pentafluoroetano, dentre outros[1].

As quantidades e tipos de compostos orgânicos voláteis lançados na atmosfera variam ao longo dos anos. O desenvolvimento industrial durante o século XX e o aumento da utilização de combustíveis fósseis são os principais responsáveis pela elevação da poluição do ar nos últimos tempos. Os diversos setores industriais lançam diferentes classes de VOCs e as quantidades dessa emissão, geralmente, são condicionadas pelas atividades de produção, estocagem, manuseio e transporte de produtos[1]. A tabela 2 mostra algumas das principais fontes de emissões atmosféricas e suas respectivas classes.

Tabela 2: Principais classes de emissões atmosféricas[13].

Classes	Exemplos
Fontes Estacionárias de Combustão	Caldeiras, forno, turbinas, tochas.
Fontes Móveis de Combustão	Embarcações, veículos, aeronaves.
Fontes Pontuais	Emissões evaporativas das atividades de carga e descarga de produtos.
Fontes Não Pontuais	Emissões fugitivas, tratamento de efluentes
Outras atividades	Manutenção de equipamentos, abertura de válvulas de emergência.

Pelo impacto negativo causado pelos VOCs ao ambiente, surgiram diversos programas de controle de emissão. Entretanto, existem diversas fontes de diferentes tipos de poluentes em atividades não industriais e não controladas, como a fumaça de cigarros, a aplicação de pinturas, a combustão de produtos diversos e as queimadas naturais e intencionais. Além da emissão de VOCs, essas fontes abrangem grande número de outros compostos individuais e, por isso, utiliza-se o indicador de compostos orgânicos voláteis totais (TVOCs) para caracterizar o teor orgânico dessas emissões[11].

2.1.2 Efeitos dos Compostos Orgânicos Voláteis

A quantidade de substâncias com efeito poluente presentes no ar é o fator determinante do nível de poluição atmosférica[1]. Como existe uma grande variedade de substâncias adotou-se uma classificação para esses poluentes que se subdividem, de modo geral, em duas grandes classes como mostrado na tabela 3.

Tabela 3: Classificações e exemplos de poluentes atmosféricos[1].

Classe	Definição	Exemplos
Poluentes Primários	Liberados diretamente pelas fontes de emissão.	Dióxido de enxofre (SO ₂), óxidos de nitrogênio (NOx) e monóxido de carbono (CO).
Poluentes Secundários	Formados na atmosfera através de reações químicas entre poluentes primários e componentes naturais da atmosfera.	Ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄), sulfatos (SO ₄ ²⁻), trióxido de enxofre (SO ₃) e ozônio (O ₃).

A qualidade do ar depende, então, da interação entre as fontes de poluição e a atmosfera que também determina o surgimento de efeitos adversos da poluição do ar sobre os receptores, ou seja, os materiais, os animais, as plantas e o homem[14].

Variados hidrocarbonetos presentes em substâncias comuns do dia a dia, como a gasolina, apresentam propriedades tóxicas. Como exemplo, podemos citar o benzeno e outros compostos secundários gerados a partir da emissão de compostos orgânicos voláteis. Esses poluentes geram diversos efeitos prejudiciais ao ambiente e ao homem[1].

Os impactos ambientais resultantes da emissão de poluentes orgânicos voláteis são detectados de diversas maneiras, tais como:

- Redução da camada de ozônio;
- Aquecimento do planeta;
- Constituição de precursores do smog fotoquímico;
- Aumento da necessidade de oxigênio nas águas residuais e, com isso, provocam danos à fauna e flora aquáticas.

Em adição, esses gases são inflamáveis e podem provocar explosões, como o exemplo do metano, a partir de uma certa concentração na atmosfera[15]. Além da influência direta dos VOCs, existem os problemas ocasionados pelos seus derivados secundários, como o agravamento do smog, a destruição da camada de ozônio, a chuva ácida e o aquecimento global[16].

A exposição do homem e dos demais seres vivos aos atuais agentes de poluição atmosférica tem acarretado diversos danos para a saúde. Nos últimos trinta anos, o melhor conhecimento das origens, composições, comportamentos, interações e os mecanismos de ação desses verdadeiros inimigos da saúde pública têm mobilizado esforços e recursos tecnológicos e financeiros diversos[17].

Muitos VOCs são considerados resíduos tóxicos, outros cancerígenos. O odor característico destes produtos é outro problema que pode gerar danos tanto em nível do setor produtivo, como na vizinhança mais imediata. Como exemplo aplicados, podemos evidenciar: o benzeno, cuja exposição pode provocar sintomas tóxicos, como a irritação das mucosas, um estado agitado, convulsões e mesmo paradas respiratórias; o tolueno, que é capaz

de provocar perturbações na fórmula sanguínea (anemia macrocítica); o diclorometano, que é um diluente comum em tintas e que pode ser metabolizado em monóxido de carbono (CO) provocando problemas de oxigenação correta do sangue e o hexano que, embora apresente baixa toxicidade, pode provocar polineurite quando as exposições são prolongadas[18].

2.1.3 Materiais Compósitos

Um material compósito pode ser definido como um material composto de dois ou mais componentes combinados em escala macroscópica por ligações químicas e mecânicas. Por isso, são materiais projetados de modo a conjugar características desejáveis destes componentes. Como exemplo de materiais compósitos típicos, tem-se os compostos formados por inclusões suspensas em uma matriz polimérica. Normalmente, os componentes adicionados à matriz podem ser identificados fisicamente e existe uma interface entre eles[19].

A principal finalidade em se produzir materiais compósitos é combinar diferentes materiais para produzir um dispositivo único que apresente propriedades superiores às dos componentes unitários[20].

Os materiais compósitos recebem, também, outras duas denominações: materiais conjugados ou materiais compostos. Com relação à classificação, é possível agrupar os materiais pelo tipo matriz, que pode ser polimérica, metálica e cerâmica ou, ainda, pelo tipo de carga dispersa ao longo do material, como partículas, fibras, lâminas, plaquetas ou bastonetes[21].

Em um compósito do tipo particulado, o maior tamanho das inclusões é pequeno quando comparado com as dimensões estruturais. Estes compósitos podem ser fabricados com adição de partículas pequenas, como adsorventes e fibras de vidro. Já na classe dos compósitos filamentosos, a dimensão da inclusão presente, geralmente, a mesma ordem de grandeza que as bases estruturais. Materiais compósitos filamentosos podem ser fabricados a partir de uma fita unidirecional. Outro grupo bastante utilizado

é formado pelos materiais compósitos laminados. Nestes, duas dimensões das inclusões possuem tamanhos na mesma faixa de grandeza que as direções estruturais[19].

O estudo de materiais compósitos tem ganhado cada vez mais espaço, pois além de serem uma excelente alternativa para substituir os metais em várias aplicações, podem também substituir polímeros puros com vantagens, quando há a incorporação de partículas ou fibras à matriz polimérica. O material compósito apresenta inúmeras vantagens sobre o polímero puro como, por exemplo, maior rigidez, resistência e estabilidade dimensional, maior resistência ao impacto e a deformação, elevada capacidade de amortecimento, baixa permeabilidade, grande tenacidade e baixo custo, na maioria dos casos. Para obtenção da maioria destas vantagens, é necessária a avaliação de parâmetros do sistema escolhido, como tipo, forma e concentração dos componentes e propriedades interfaciais. Geralmente, em relação aos polímeros puros, os compósitos apresentam maior dificuldade de processamento. Assim, por apresentar diversas vantagens, estes compostos são cada vez mais importantes na tecnologia de materiais[20].

2.2 Métodos de Recuperação e Eliminação de VOCs

2.2.1 Tecnologia de Adsorção

A adsorção é uma operação unitária que explora a capacidade de alguns sólidos, chamados adsorventes, de concentrar em suas superfícies moléculas específicas, os adsorbatos[22]. A transferência de massa ocorre a partir da fase gasosa para a sólida[23].

O processo de adsorção pode ser classificado em dois tipos: adsorção química e adsorção física. A adsorção física ou de van der Waals é um fenômeno superficial resultante das forças de atração entre as moléculas do sólido e da substância adsorvida[24]. Assim, as moléculas da fase fluída são retidas na superfície do adsorvente formando mono ou multicamadas de moléculas. A reversibilidade deste processo depende da intensidade das forças entre as fases. Com forças atrativas de baixa intensidade o processo

é mais facilmente revertido e não há alteração na natureza do adsorvente. Sendo esta operação um fenômeno de superfície, um bom material adsorvente deve fornecer uma grande área superficial interna e externa em sua estrutura porosa de modo a possibilitar melhores resultados[23].

A adsorção química ou quimissorção resulta de interações químicas entre o sólido adsorvente e a substância adsorvida (adsorbato)[25]. Este processo ocorre de forma específica e resulta numa adsorção de monocamada onde as ligações são mais fortes implicando em uma maior adesão quando comparado com a adsorção física. Por isso, neste caso é mais difícil reverter o processo[26]. O processo de quimissorção libera, geralmente, uma grande quantidade de calor sendo comparado com a ordem de calor de uma reação química. Esta operação é comumente irreversível observando-se, assim, que na dessorção há alguma transformação química na substância original. Uma mesma substância que sofre apenas adsorção de van der Waals à baixa temperatura, poderá sofrer adsorção química quando submetida à temperatura mais elevada existindo a possibilidade de ocorrência simultânea entre os dois processos[24].

A capacidade adsortiva de um determinado composto está atrelada ao tipo e tamanho dos poros do adsorvente, dependendo ainda da natureza de sua superfície e da distribuição dos poros[23]. Estes poros podem ser classificados, segundo a IUPAC (1982), em função do diâmetro. A figura 1 ilustra esta distribuição que é feita em três classes: Macroporos: $\Phi > 50$ nm; Mesoporos: $2 < \Phi < 50$ nm; Microporos: $\Phi < 2$ nm.

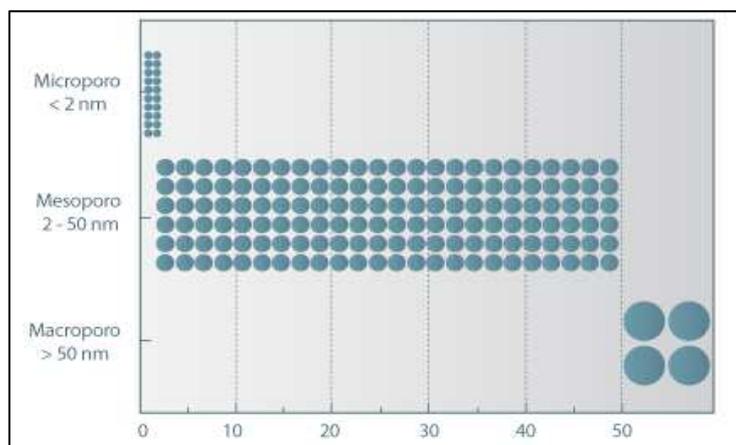


Figura 1: Classificação dos poros pela IUPAC.

2.2.2 Tecnologia de Absorção

O processo de absorção é uma operação unitária na qual a corrente gasosa contendo os contaminantes é introduzida numa câmara onde é um líquido absorvedor relativamente não volátil. A absorção pode ser um fenômeno puramente físico ou pode ocorrer dissolução do gás no líquido seguida, também, da reação com um ou mais constituintes do líquido. Assim, os contaminantes passam da corrente gasosa para o líquido[1]. A figura 2 mostra a técnica de absorção aplicada para recuperação de VOC's. O componente transferido de uma fase para outra é designado por soluto, a corrente gasosa é composta pelo gás soluto e o gás inerte, também chamado de transporte. Já a corrente líquida é constituída pelo solvente e o soluto transportado[27].

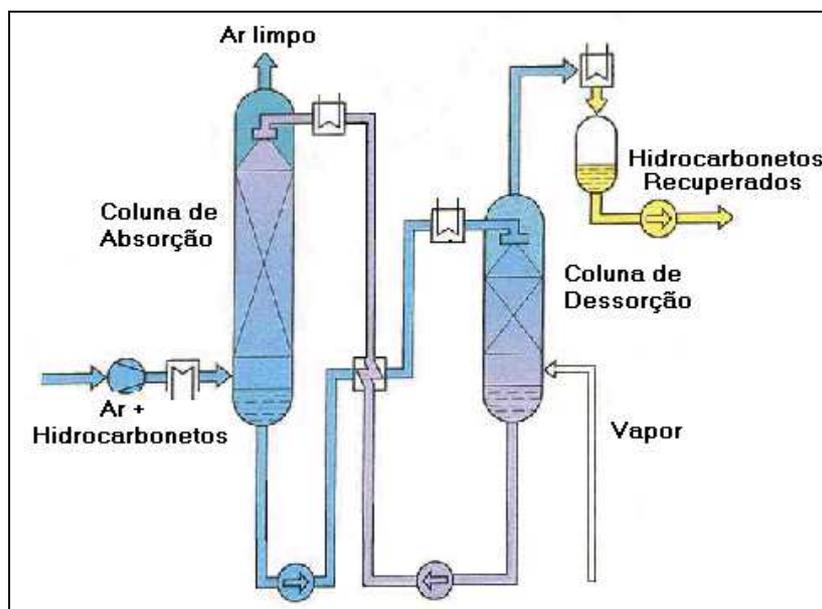


Figura 2: Esquema de recuperação de VOCs pela técnica de absorção[1].

A absorção é um processo de transferência de massa que explora diferenças na solubilidade gás/líquido dos diferentes componentes de uma mistura. Tal fato mostra a importância da escolha do solvente para se obter uma separação eficiente[26]. Quando o objetivo final é a de um composto específico faz-se a seleção do solvente observando-se a natureza do produto. Para procedimentos focados na remoção de impurezas de um gás, existe uma variedade maior de opções de solvente para se trabalhar. Outro fator importante para escolha do solvente é a relação entre natureza

química do soluto e do solvente que deve ser semelhante para aumentar a solubilidade[28].

A lei de Henry determina as quantidades de um componente no equilíbrio líquido-gás para misturas diluídas. A força responsável pela transferência de massa é a diferença entre a pressão parcial do soluto presente na fase gasosa e a pressão de vapor deste na corrente líquida. Assim, quanto maior a pressão parcial do poluente e quanto menor a pressão de vapor do contaminante na corrente líquida, mais eficaz se torna o processo de absorção[11].

2.2.3 Método de Condensação

O processo de liquefação de contaminantes condensáveis através do resfriamento da corrente gasosa a baixas temperaturas é denominado condensação[1]. Através desta técnica, os contaminantes da fase gasosa sofrem resfriamento de tal modo a chegar a uma pressão parcial na corrente do gás maior que a pressão de vapor de cada um deles o que gera a passagem para o estado líquido[11].

O resfriamento da corrente gasosa pode ocorrer de duas formas. Na primeira, utiliza-se o processo em etapa única. Nesta, há a condensação parcial de compostos voláteis na chamada unidade de refrigeração mecânica apresentando um índice de eficiência de recuperação em torno de 80-90%[29]. A segunda maneira é a utilização de uma etapa subsequência à mecânica para conclusão do processo. Geralmente, utiliza-se uma unidade de nitrogênio líquido que permite a saída de ar e nitrogênio gasoso pelo topo da coluna de condensação. Por meio desta segunda etapa de tratamento chega-se a valores de eficiência superiores a 90%. O produto líquido recuperado sai pelo fundo da unidade e é direcionado para um tanque de mistura e, em seguida, para um tanque terminal[1].

A utilização da tecnologia de condensação para compostos voláteis apresenta diversas desvantagens. Dentre elas, pode-se destacar a necessidade de duas etapas para se obter índices consideráveis de recuperação. Além disso, apresenta alto custo operacional, necessita de

constante manutenção e consome nitrogênio líquido para o processo completo. Regularmente, a unidade deve passar por um processo de degelo o que, além de produzir uma corrente de água contaminada com compostos orgânicos, obriga a paralisação da unidade e inviabiliza a utilização da unidade durante a operação[29].

2.3 Principais Adsorventes de VOCs

2.3.1 Carvão Ativado

O carvão ativado é um material adsorvente cuja fabricação envolve duas etapas principais. O primeiro processo envolve o tratamento térmico da matéria-prima em atmosfera inerte e sob altas temperaturas, ou seja, ocorre carbonização do material. Já na segunda etapa realiza-se a ativação desse produto em atmosfera redutora[30].

Diversos materiais podem ser utilizados como matéria-prima para fabricação do carvão ativado, dentre os quais podemos destacar: madeira, sementes, osso, turfa, petróleo, plástico e casca de coco. O processo de carbonização seguido da ativação resulta em uma estrutura altamente porosa com grande área superficial, na qual pode ocorrer adesão dos contaminantes. A temperatura utilizada nas duas etapas de preparação do carvão, bem como o tipo de matéria inicial escolhida, tem grande influência na estrutura porosa que será formada[31].

A disponibilidade de carvão ativado é dada em duas formas principais, granular e em pó. O tamanho das partículas também influencia na resposta do processo adsorptivo, sendo que partículas menores de carvão ativado granular apresentam melhor eficiência[32].

A superfície interna de um material adsorvente, como o carvão ativado, é comumente expressa como área superficial (BET). Os carvão ativados mais comuns, utilizados no tratamento de água, possuem uma superfície interna variando de 500 a 1500 m².g⁻¹[33].

Além do tamanho das partículas, a distribuição do tamanho dos poros apresenta elevada importância no desempenho de adsorção das

substâncias[10]. A forma dos poros é outra característica relevante do carvão ativo no processo de adsorção. Como mostrado na figura 3, as formas mais comuns de poros do carvão ativo são a cônica e a cilíndrica. Os carvões minerais são exemplos de poros do tipo cônico e, por isso, são mais eficientes na adsorção simultânea de partículas grandes e pequenas. Já os carvões com poros mais cilíndricos, como o fabricado pela casca de coco, tendem a ser ineficientes, pois pode ocorrer a obstrução da entrada do poro por uma partícula coloidal ou por moléculas de maior tamanho[33].

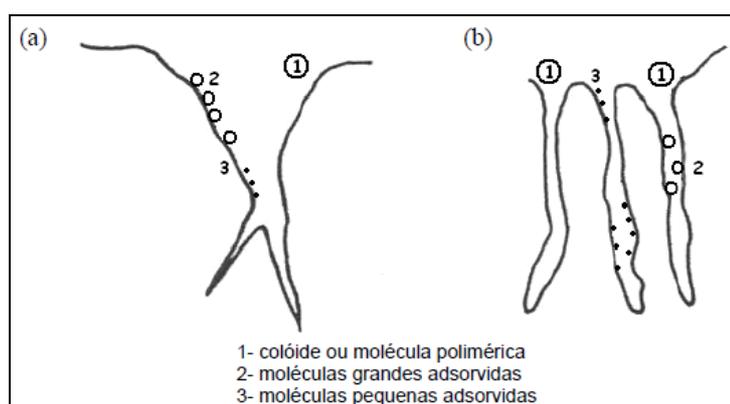


Figura 3: Representação esquemática da estrutura dos poros do carvão ativado: (a) estrutura cônica e (b) estrutura cilíndrica[30].

A remoção de compostos orgânicos pela adsorção em carvão ativado, assim como nos outros adsorventes, envolve mecanismos de transporte que podem alterar a taxa de adsorção do material. Esses passos correm seqüencialmente e, pelo estudo da cinética de adsorção, a etapa mais lenta irá controlar a taxa de remoção[30].

O primeiro fenômeno é o de migração na solução, no qual o adsorbato é transportado para a superfície do material adsorvente. A agitação do meio e o tamanho da partícula do soluto influenciam nos resultados deste efeito. A segunda etapa é marcada pelo filme de dispersão, ocorrendo o espalhamento do soluto através de uma camada-limite fixada na superfície do adsorvente. Por fim, tem-se o processo de difusão nos poros ou difusão interna, no qual a substância adsorvida na superfície da partícula é direcionada para os centros ativos de adsorção nos poros do material adsorvente[30].

2.3.2 Vermiculita

A expressão "vermiculita" é derivada do latim "*vermiculus*" que significa pequeno verme e se deve ao fato de que esse material sofre, sob aquecimento, expansão que modifica suas partículas de modo a ficarem com formas semelhantes a vermes. Este composto é um silicato hidratado de alumínio, magnésio e ferro que apresenta uma estrutura micáceo-lamelar com clivagem basal[34].

A vermiculita apresenta uma estrutura composta por camadas de água que intercalam superfícies lamelares de silicatos. O processo de aquecimento a altas temperaturas pode gerar a expansão do volume do material devido à brusca transformação de água em vapor. Neste processo, a pressão exercida pelo vapor afasta as lamelas e resulta em uma deformação axial do mineral. Denomina-se este fenômeno como esfoliação, o qual pode promover um aumento de volume de 15 a 25 vezes quando comparado com o volume inicial do mineral[35].

A vermiculita, de uma forma geral, apresenta-se como um material de estrutura escamosa, com coloração que varia do esverdeado ao dourado e densidade entre 2,5 e 2,7 g.cm⁻³ quando bruta e entre 0,06 e 0,2 g.cm⁻³ quando expandida, dependendo do método de expansão. Este material é adequado para uso como adsorvente devido aos altos valores de área superficial específica, grande porosidade, carga superficial negativa e suas propriedades de superfície[36].

Semelhante às zeólitas e algumas argilas, a vermiculita apresenta propriedades de troca iônica e, por isso, sua utilização como material adsorvente tem-se mostrado promissora, podendo ser utilizada na remoção de compostos orgânicos poluentes derramados em superfícies de águas doce ou salgada. O uso da vermiculita puramente expandida, ou seja, sem um processo posterior de tratamento, tem mostrado a baixa capacidade de adsorção de compostos orgânicos, por exemplo, no processo de purificação de águas contaminadas com óleos ou no combate a vazamentos de petróleo e seus derivados. Assim, apesar das suas altas porosidade e superfície específica, a vermiculita expandida precisa passar por um tratamento

secudário como, por exemplo, a hidrofobização, resultando em um adsorvente de alta qualidade[37].

O processo de hidrofobização da vermiculita já vem sendo estudado há algum tempo, porém é bem notada a busca crescente por agentes hidrofobizantes que aumentem a eficiência da vermiculita como adsorvente. Um exemplo de processo para produção de vermiculita hidrofobizada é o que utiliza reagentes orgânicos derivados do silício, tais como etil silicato, organohalogenossilanos, siloxanos e seus polímeros[37].

Diversas localidades brasileiras apresentam depósitos de vermiculita, os quais estão concentrados principalmente nos estados da Bahia, Minas Gerais, Piauí, Paraná, Paraíba e São Paulo. Cerca de 76% da vermiculita produzida no Brasil é usada para atender o mercado interno no mercado interno como isolante térmico e acústico. A utilização da vermiculita expandida gera em torno de apenas 12% do total de vermiculita produzido. Essa vermiculita expandida, de acordo com a empresa produtora, é colocada no mercado com diferentes nomes comerciais e vem sendo utilizada na agricultura, na indústria de argamassas (de reboco e termoisolante) e na indústria concreto ultra leve[38].

2.3.3 Argilas e Argilominerais

Argilas são materiais compostos por argilominerais que são, basicamente, silicatos de alumínio hidratados. Estes adsorventes constituem um grupo restrito de minerais com propriedades especiais e suas características peculiares são decorrentes das estruturas cristalinas, composições químicas, morfologias e granulometria dos cristais. A argila é um material natural, terroso, de granulometria fina, que geralmente adquire, quando umedecido com água, certa plasticidade, e rigidez depois de submetidos a aquecimento adequado. Em função destas características, este material se caracteriza como um adsorvente natural e é, portanto, potencialmente aproveitável para grande número de usos industriais. Os principais tipos de argilas de uso industriais são: caulim, terra fuller, argilas comuns, argilas refratárias, argilas plásticas e esmectitas[39, 40].

As argilas compõem meios adsorventes com uma estrutura extremamente porosa e fina, cujo volume de espaços vazios chega até 50% do volume total das partículas. Uma importante propriedade a ser considerada durante o processo adsorutivo com argilas é o fenômeno de inchamento (swelling) que ocorre quando as partículas de argila entram em contato com soluções aquosas. Dentre outras, esta é característica inerente ao material adsorvente que mais dificulta a aplicação destes materiais em coluna de leito fixo em decorrência da compactação do leito, aumentando a perda de carga no sistema relacionada ao surgimento do fenômeno de colmatação[23].

2.4 Matrizes Poliméricas

2.4.1 Espuma Rígida de Poliuretano

O mercado de espumas rígidas vem crescendo desde a década de 60 e, atualmente, chega-se a um consumo 4 milhões de toneladas por ano. Isso representa cerca de 28% do consumo mundial de poliuretanos. As espumas rígidas de poliuretano são, dentre os poliuretanos, a classe que apresenta maior taxa de crescimento, entre 4 e 5% ao ano[40].

As espumas de poliuretano, cuja sigla RPF deriva do inglês, *rigid polyurethane foams*, ou PUR (português), apresentam propriedades como: boa adesão, resistência mecânica e alta porosidade. Devido a essas diversas características, tornam-se adequadas para as mais variadas aplicações. Os sistemas de RPF são utilizados como materiais de embalagens; no isolamento térmico de frigoríficos, caminhões, aquecedores, oleodutos, etc. Além disso, podem ser constituintes de mobílias e componentes de veículos automotivos e meios de transporte de grande porte, como trens e aviões[40].

Para a formulação das espumas rígidas, comumente, utiliza-se um sistema contendo dois componentes principais. O primeiro é o isocianato, principalmente o MDI polimérico devido à funcionalidade elevada, propriedades fisiológicas favoráveis, variedade de tipos e emprego em diferentes áreas. O segundo componente é constituído de um ou mais

polióis e demais aditivos, como os surfactantes, retardantes de chama, catalisadores e reticuladores de cadeia, tais como: glicerina ou trietanolamina. Os surfactantes e catalisadores desempenham uma função importante no processo de espumação, pois se a velocidade da reação é suficientemente rápida, a massa polimérica que está crescendo adquire uma forma estrutural reticulada que aprisiona o agente de expansão nas células fechadas[40].

Diversas técnicas podem ser utilizadas para fabricar as RPF como, por exemplo, a partir de sistemas pressurizados, injeção, “spray” e derramamento. Essas espumas, como mostrado na figura 4, possuem uma estrutura polimérica altamente reticulada com células fechadas, podendo apresentar densidades tão baixas quanto 10 kg.m^{-3} até quase sólidos com 1.100 kg.m^{-3} . Apesar dessa variação, o maior consumo é representado pelas espumas de baixa densidade, predominantemente aquelas que com valores entre 28 e 50 kg.m^{-3} , as quais são usadas em isolamento térmico[40].

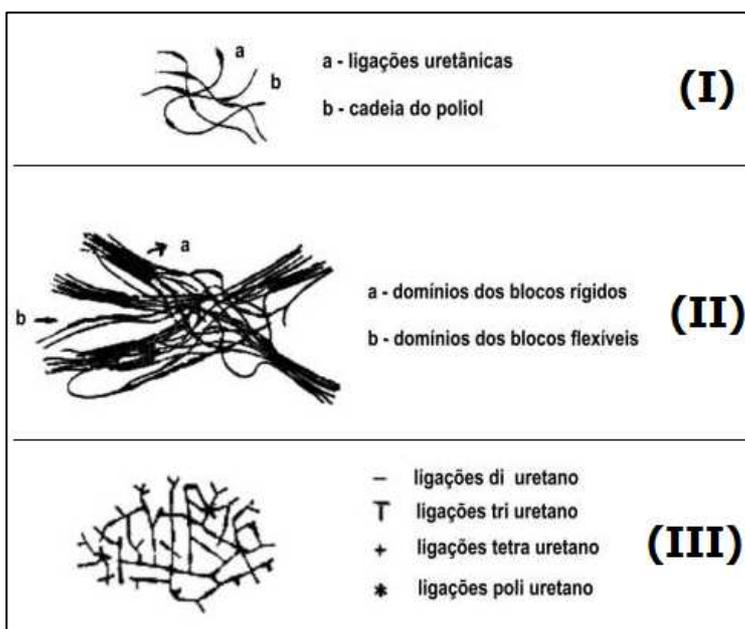


Figura 4: Esquemas representativos das estruturas dos poliuretanos: (I) Elastômeros macios com alto alongamento; (II) Polímeros com estrutura de domínios segregados (elastômeros de alto módulo e espumas flexíveis); (III) Polímeros rígidos com alto teor de ligações cruzadas [40]_{modificado}.

Devido à baixa condutividade térmica do gás retido dentro de suas células fechadas, as espumas rígidas de poliuretano apresentam excelentes propriedades de isolamento térmico quando comparadas com outros materiais[40]. Essa comparação pode ser observada na tabela 4.

Tabela 4: Propriedades térmicas da RPF e de outros isolantes[40].

Material	Densidade (kg/m³)	Condutividade Térmica a 24°C (W/mK)	Espessura necessária (mm)	Temperatura máxima de serviço (°C)
Espuma rígida de poliuretano*	32	0,017	20	104-121
Poliestireno expandido	16	0,035	44	74
Lã-de-vidro	65-160	0,037	49	343
Lã-de-rocha	100-300	0,046	46-51	649-1037
Cortiça	220	0,049	61	-
Madeira (pinho branco)	350-500	0,112	>140	-

* expandida com CFC

Existem três pontos principais nas discussões relacionadas às espumas rígidas, são eles: a redução do uso dos clorofluorcarbonos (CFC's); inflamabilidade; e reciclagem. Os CFC's já estão sendo substituídos, em todas as aplicações, por outros agentes de expansão auxiliares (AEAs) como pentanos e HFCs, devido ao seu potencial zero de destruição da camada de ozônio e pelos clorofluorcarbonos hidrogenados (HCFC's), menos prejudiciais à camada de ozônio. A introdução de retardantes de chama e de novos agentes de expansão para os casos de substituição dos CFC's adequaram as espumas rígidas ao atendimento às normas de segurança relacionadas à inflamabilidade. Existem três processos mais usuais de reciclagem para essas espumas: a reciclagem química ou glicólise primária, onde há a transformação dos produtos reciclados em novas matérias-primas; a incineração, que transforma os rejeitos em energia e a adição de MDI seguida de prensagem aquecida, que forma placas com aplicações variadas como em móveis e assoalhos[40].

2.4.2 Polietileno de Alta Densidade

O polietileno, de modo geral, é um polímero parcialmente cristalino e flexível detendo propriedades muito influenciadas pela quantidade relativa das fases cristalina e amorfa. As lamelas, menores unidades cristalinas, são planares e consistem de cadeias perpendiculares ao plano da cadeia principal, geralmente, dobradas de modo alternado[41]. Diante da maioria dos produtos químicos comuns, os polietilenos apresentam grande estabilidade em decorrência de sua natureza parafínica, do alto peso molecular e de sua estrutura parcialmente cristalina[42]. Essa classe possui uma das mais simples estruturas entre os polímeros existentes no mercado, o que lhe confere grande variedade nos processos de transformação e nas aplicações para esses compostos[43].

Comparativamente, o polietileno de alta densidade (HDPE), do inglês *High Density Polyethylene*, possui cadeias dobradas e os segmentos entre as dobras contêm cerca de 100 átomos de carbono, enquanto que no de baixa densidade, as cadeias são estendidas, com segmentos de cerca de 73 átomos de carbono na zona cristalina, ligados às zonas amorfas, as quais contêm dobras longas e terminais de cadeia[42].

Por apresentar cadeias com maior linearidade (figura 5), conseqüentemente, com maior densidade, o HDPE torna a orientação, o alinhamento e o empacotamento das cadeias mais eficiente. Assim, as forças intermoleculares de Van der Waals podem agir mais intensamente, resultando em uma maior cristalinidade em comparação ao polietileno de baixa densidade. Por ser mais cristalino o HDPE pode ter sua fusão a uma temperatura mais elevada[44].

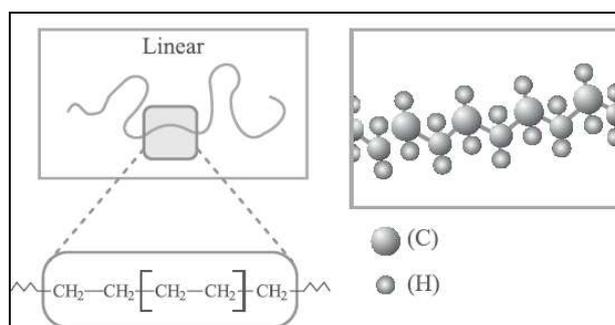


Figura 5: Representações esquemáticas da estrutura do HDPE[42].

Pela diferença de índice de refração entre as fases cristalina e amorfa e devido à cristalinidade, filmes de HDPE finos são translúcidos e menos transparentes do que o LDPE obtido via radicais livres, *Low Density Polyethylene*, já que é menos cristalino[42].

As principais propriedades térmicas, físicas, elétricas e mecânicas do HDPE, tanto do altamente linear como do de baixo grau de ramificação, estão descritas na tabela 5.

Tabela 5: HDPE - Propriedades térmicas, físicas, elétricas e mecânicas[42].

Propriedades	Altamente linear	Baixo grau de ramificação	Propriedades	Altamente linear	Baixo grau de ramificação
Densidade, g/cm ³	0.962 - 0.968	0.950 - 0.960	Ponto de escoamento, MPa	28 - 40	25 - 35
Índice de refração	1,54	1,53	Módulo de tração, MPa	900 - 1200	800 - 900
Temperatura de fusão, °C	128 - 135	125 - 132	Resistência à tração, MPa	25 - 45	20 - 40
Temperatura de fragilidade, °C	-140 - -70	-140 - -70	Alongamento, %		
Condutividade térmica, W/(m.K)	0,46 - 0,52	0,42 - 0,44	No ponto de escoamento	5 - 8	10 - 12
Calor de combustão, kJ/g	46,0	46,0	No ponto de ruptura	50 - 900	50 - 1200
Constante dielétrica à 1 MHz	2,3 - 2,4	2,2 - 2,4	Dureza		
Resistividade superficial, Ω	10 ¹⁵	10 ¹⁵	Brinell, MPa	60 - 70	50 - 60
Resistividade volumétrica, Ω.m	1017 - 1018	1017 - 1018	Rockwell	R55, D60 - D70	
Resistência dielétrica, kV/mm	45 - 55	45 - 55	Resistência ao cisalhamento, MPa	20 - 38	20 - 36

As propriedades mecânicas sofrem modificações sob influência da quantidade de ramificações, da variação de peso molecular, da estrutura morfológica e da orientação. Já as propriedades elétricas são pouco afetadas por esses fatores[45].

A influência do peso molecular sobre o HDPE ocorre, principalmente, devido ao efeito de cinética de cristalização, ao caráter estrutural da amostra e à cristalinidade. A resistência ao impacto é um dos parâmetros afetados pelo peso molecular, sendo mais resistentes as amostras que apresentam um maior peso molecular[41].

O efeito causado nas propriedades mecânicas pela orientação se dá, pois esta aumenta o empacotamento das cadeias e eleva a rigidez do polímero. Por isso, HDPE altamente orientado são aproximadamente dez vezes mais resistentes em relação aos fabricados pelo polímero não orientado[41].

O teor de ramificações é inversamente proporcional à cristalinidade, ou seja, quanto mais ramificado é o polímero, menor a cristalinidade apresentada. Esse processo de diminuição da cristalinidade influencia na alteração das propriedades mecânicas gerando um aumento no alongamento da ruptura e uma redução da resistência à tração[42].

O HDPE, à temperatura ambiente, é praticamente insolúvel nos solventes conhecidos, embora sofra inchamento por influência de alguns solventes como o xileno. Já sob temperaturas elevadas, o HDPE sofre dissolução em alguns hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos. Ele apresenta relativa resistência ao calor e, nos processos químicos a altas temperaturas ocorrem quebras e formação de ligações cruzadas nas cadeias do polímero. Nessas condições, há a redução do peso molecular devido ao ataque do oxigênio. Em condições contrárias, ou seja, sob baixas temperaturas, é possível ter a ocorrência da degradação foto-oxidativa, principalmente quando a expõe à luz com comprimento de onda menos que 400nm[46].

2.5 Métodos de Caracterização de Materiais

2.5.1 Infravermelho

As radiações com números de onda no intervalo de 12.800 a 10 cm^{-1} ou com comprimentos de onda de 0,78 a 1.000 μm estão compreendidas na região espectral do infravermelho. O espectro de infravermelho pode ser dividido em radiação do infravermelho próximo, médio e distante, o que facilita a análise instrumental[47]. Os limites aproximados desta divisão encontram-se na tabela 6.

Tabela 6: Limites das regiões espectrais do infravermelho[47].

Região	Intervalo de Comprimento de onda (λ), μm	Região de Número de onda (ω), cm^{-1}	Região de Frequência (ν), Hz
Próximo	0,78 a 2,5	12.800 a 4.000	$3,8 \times 10^{14}$ a $1,2 \times 10^{14}$
Médio	2,5 a 50	4.000 a 200	$1,2 \times 10^{14}$ a $6,0 \times 10^{12}$
Distante	50 a 1.000	200 a 10	$6,0 \times 10^{12}$ a $3,0 \times 10^{11}$
Mais usada	2,5 a 15	4.000 a 670	$1,2 \times 10^{14}$ a $2,0 \times 10^{13}$

Em temperaturas acima de -273°C , ou seja, superiores ao zero absoluto, as moléculas de um corpo radiam no infravermelho mesmo que em baixa intensidade. Alguns corpos radiam abundantemente na faixa do IR, como é o caso do carvão em brasa e aquecedores, chamados de corpos quentes. Os animais de sangue quente, como o ser humano, também radiam no infravermelho. O sol emite cerca de metade de sua energia na região do IR e as lâmpadas elétricas convencionais emitem mais radiação IR que na região do visível[20].

A interação da matéria com a radiação pode ocasionar o redirecionamento da radiação ou a transições de níveis energéticos dos átomos e moléculas[20]. As diferentes variações de energia causadas por transições de moléculas em um estado rotacional ou vibracional de energia para outro originam os espectros infravermelhos de absorção, emissão e reflexão[47].

Quando se trabalha com radiação ultravioleta, visível e raio X, pode-se obter transições eletrônicas, o que não é observado na radiação infravermelha devido à insuficiência energética. Assim, a absorção de radiação IR é percebida em espécies moleculares possuem pequenas diferenças de energia entre os diversos estados rotacionais e vibracionais[47].

Para que haja a absorção de radiação infravermelha, uma molécula deve ser acometida de uma variação no momento dipolo em decorrência de sua movimentação rotacional ou vibracional. Somente nesta situação pode haver interação entre o campo elétrico alternado da radiação com a molécula, propiciando modificações na amplitude de uma das movimentações[20].

Uma mudança do nível rotacional é provocada por uma pequena quantidade de energia na ordem da radiação de 100 cm^{-1} ou menos ($>100\mu\text{m}$). A absorção por gases na região do infravermelho é caracterizada por linhas discretas e bem definidas, isso porque os níveis rotacionais são quantizados. Já nos líquidos e sólidos essas linhas sofrem alargamento para um contínuo devido às colisões e interações intermoleculares[47].

Os estados de energia vibracionais também são quantizados e as diferenças energéticas entre os níveis quânticos representam à região do infravermelho médio para a maioria das moléculas. Para um gás, o espectro infravermelho, geralmente, consiste de várias linhas com espaçamento próximo, pois existem diversos estados rotacionais de energia para cada estado vibracional. No caso dos líquidos e sólidos, como a rotação é restrita, as linhas discretas vibracionais/rotacionais desaparecem, restando somente picos vibracionais alargados[47].

Os átomos de uma molécula não matem posições relativas fixas, existem variações contínuas que geram diferentes formas de vibrações. Para moléculas menores, com dois ou três átomos, é fácil definir a natureza e número de vibrações relacionando-as com energias de absorção. Já para moléculas grandes, este tipo de análise é quase impossível, pois além de grande quantidade de centros vibracionais, existem as interações entre esses centros que devem ser consideradas[20].

Existe uma divisão das vibrações em duas categorias básicas: estiramento e dobramento ou deformação angular. Vibrações de deformação angular são caracterizadas pela mudança do ângulo entre duas ligações e podem ser de quatro tipos: *scissoring* ou tesoura, *rocking* ou balanço, *twisting* ou torção e *wagging* ou sacudida. Já uma vibração de estiramento envolve uma variação contínua na distância interatômica ao longo do eixo da ligação entre dois átomos e pode ser dividida em dois tipos: simétrica e assimétrica[47]. Os diversos tipos de vibrações são mostrados na figura 6.

Em uma molécula com mais de dois átomos é possível a existência de todos os tipos de vibrações relatados. Além disso, se as vibrações envolvem ligações de um mesmo átomo central pode haver interação ou acoplamento de vibrações, gerando uma modificação das características das vibrações envolvidas[20].

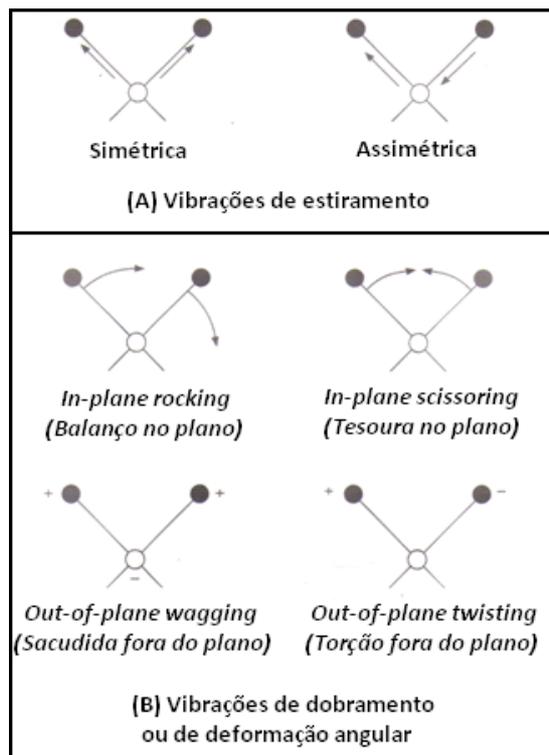


Figura 6: Tipos de vibrações moleculares. (Nota: + indica movimento na direção do leitor; - indica movimento se afastando do leitor)[20]_{modificado}.

2.5.2 Análise Térmica

A análise térmica é um conjunto de técnicas nas quais se mede uma propriedade física de uma substância e/ou de seus produtos de reação em função da temperatura, enquanto a substância sofre uma variação de temperatura programada e controlada[48].

A termogravimetria (TG) é um exemplo de método térmico de análise no qual a mudança de massa é a propriedade medida. Comumente, utiliza-se o termo Análise Termogravimétrica (TGA), para se referir a esta técnica principalmente quando se trabalha com polímeros para haver uma confusão verbal com a abreviação da temperatura de transição vítrea (Tg). A sigla TGA deriva do inglês *Thermogravimetric Analysis* [49].

No processo analítico a massa de uma amostra em uma atmosfera controlada é registrada continuamente em função da temperatura ou do tempo à medida que a temperatura da amostra aumenta, o que normalmente ocorre de maneira linear. O gráfico de massa (ou

porcentagem de massa) em função do tempo ou da temperatura é denominado termograma ou curva de decomposição térmica[47]. Um exemplo típico deste tipo de curva analítica é mostrado na figura 7.

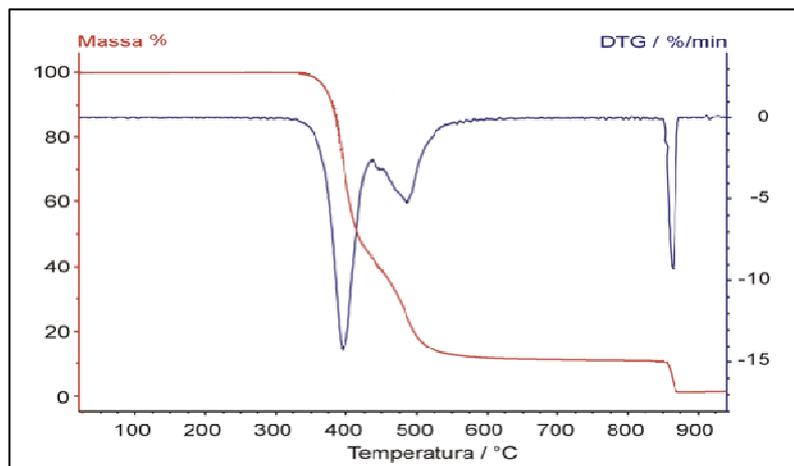


Figura 7: Gráfico de TGA (vermelho) e sua derivada, DTG (azul)[49].

Geralmente, utiliza-se percentual de massa na ordenada em substituição da massa total, o que proporciona uma maior flexibilidade de análise e comparação de diversas curvas em uma base normalizada. Quando há a variação da massa inicial entre experimentos ocorrem mudanças nos resultados de análise, principalmente na temperatura da amostra, o que pode refletir na curva TGA obtida. Ocasionalmente, a massa e a temperatura serão estudadas em função do tempo o que possibilita a verificação aproximada da taxa de aquecimento. Porém, esse procedimento é menos conveniente para trabalhos que necessitam da comparação com outras curvas[49].

As curvas de análise termogravimétrica derivada (DTG), do inglês *Derivative Thermogravimetry*, otimizam a resolução e apresentam um processo mais fácil de comparação com outras medidas. Em contrapartida, a diferenciação é um grande amplificador sendo, em diversas situações, aplainada pelo software para gerar um gráfico da derivada. Essas curvas, por mostrarem a taxa efetiva da reação, também são de interesse em estudos de cinética de reações, sendo a estequiometria mais legível na representação original[49].

2.5.3 Microscopias

2.5.3.1 Microscopia Óptica

A microscopia óptica, ou microscopia de luz, é a mais tradicional entre as técnicas de estudo da microestrutura de materiais[50]. Essa técnica oferece ampliações dos sistemas que podem chegar a aproximadamente 1500 vezes[20]. O microscópio óptico, ao ser comparado com os microscópios eletrônicos mais modernos, apresenta maior facilidade de operação e um custo moderado e, por ter limitações diferentes, torna-se um instrumento complementar as análises microestruturais[50].

O microscópio óptico mais simples é composto por duas lentes, sendo uma objetiva e outra ocular, as quais são organizadas em uma estrutura contendo um porta-amostra. A distância entre as amostras e as lentes pode ser modificada por um conjunto de engrenagens, o que permite o ajuste do foco. Outros componentes como filtros, sistema de iluminação e colimadores integram este equipamento para melhorar a qualidade da imagem[20].

A análise das amostras pode ocorrer através de uma grande variedade de técnicas e, de acordo com a natureza destas, pode-se definir a utilização de luz transmitida, geralmente para materiais transparentes; ou luz refletida, mais utilizada quando se estuda objetos opacos. Atualmente, grande parte dos microscópios é equipada para ambos os casos, de modo a fornecer uma maior gama de informações[50]. Com relação à ampliação obtida nestes equipamentos, tem-se um resultado do produto obtido pela magnificação da lente objetiva pela obtida na lente ocular[20].

O processo de construção das imagens em microscópios ópticos segue os princípios físicos fundamentais da óptica de radiações eletromagnéticas, utilizando propriedades ondulatórias da radiação, principalmente na faixa de energia da luz visível[20].

2.5.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A técnica de microscopia eletrônica de varredura, cuja sigla deriva do inglês *scanning electron microscopy (SEM)*, é muito versátil e de grande utilização para a análise microestrutural de materiais sólidos. O microscópio utilizado produz uma imagem de fácil interpretação, apesar da complexidade dos mecanismos para a obtenção da mesma[51].

Algumas características fundamentais da SEM merecem destaque, por exemplo, a obtenção de imagens de superfícies polidas ou rugosas com grande profundidade de campo e alta resolução; a geração de imagens de fácil interpretação e com aparência tridimensional; aquisição de sinal digital, possibilitando processamento dos sinais e manipulação e processamento das imagens e a possibilidade de microanálise química de elementos[50].

O microscópio eletrônico de varredura consegue atingir um aumento máximo intermediário ao apresentado pelo microscópio eletrônico de transmissão (TEM) e o microscópio óptico. Comparativamente, o SEM destaca-se em relação ao TEM quanto à facilidade de preparação das amostras a serem analisadas. Já em relação ao óptico, o destaque está no fato de apresentar uma alta resolução, na ordem de 2 a 5 nm, enquanto o microscópio óptico apresenta resolução na ordem de 0,5 μm [52].

A divisão do microscópio eletrônico de varredura é feita, basicamente, em três segmentos principais: a coluna eletro-óptica, responsável por gerar o feixe eletrônico; o sistema de vácuo incluindo a câmara de inserção da amostra e o detector de sinal acoplado ao sistema de geração de imagem[53].

Quando uma amostra é submetida a um feixe de elétrons, essa apresenta variados tipos de sinais e, para cada sinal diferente existe um modo particular de operação. Particularmente, no caso do microscópio eletrônico de varredura, o fundamento operacional baseia-se principalmente na quantificação dos elétrons secundários emitidos por uma amostra em resposta a uma excitação eletrônica incidente. Com a medição desses elétrons secundários pode-se obter uma definição qualitativa da topografia e morfologia da amostra[54].

A microanálise e a microscopia eletrônica de varredura apresentam grande versatilidade devido à possibilidade de se poder captar e medir as variadas radiações provenientes das interações elétron-amostra. Tais interações podem fornecer propriedades e características da natureza da amostra incluindo, dentre outras, a composição, a topografia, o potencial eletrostático e o campo magnético local[50].

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Processo de Fabricação da Espuma

O método descontínuo foi adotado para a fabricação das espumas rígidas de poliuretano, o qual também é denominado de "método caixote". Este método é o mais simples e recebe este nome, pois é comum a utilização de caixotes como molde para o crescimento do material[40].

A espuma foi formulada em um sistema simples constituído de dois componentes: polioliol e isocianato. O polioliol utilizado advém de um preparado comercial de nome Polioliol-A, contendo além do polioliol os demais aditivos como, surfactantes, retardantes de chama, catalisadores e reticuladores de cadeia. Já o isocianato possui classificação comercial de Isocianato-B. Ambos os reagentes são da marca Casa da Resina.

O processo foi realizado utilizando-se valores aproximados de massa de polioliol e isocianato para garantir uma proporção reacional adequada e um crescimento efetivo da espuma (tabela 7).

Tabela 7: Massas dos componentes utilizados para fabricação das diferentes espumas de poliuretano.

Reagentes	Espuma PU com 0% de carvão ativo	Espuma PU com 1% de carvão ativo	Espuma PU com 5% de carvão ativo	Espuma PU com 10% de carvão ativo
Polioliol	25,09 g	24,94 g	25,22 g	25,21 g
Isocianato	25,25 g	24,95 g	25,12 g	25,28 g
Carvão Ativo	0,0 g	0,25 g	1,26 g	2,51 g

Para os novos materiais contendo carvão ativo, pesou-se o percentual de carvão esperado na espuma, baseando-se na massa de polioliol que é o procedimento adotado em casos de adição de carga em poliuretanos. Utilizou-se o carvão ativo em pó da marca Reager.

O béquer contendo o polioliol foi levado a um agitador mecânico da marca Fisaton. Com o agitador em funcionamento, a uma rotação de 500 rpm, adicionou-se o isocianato e iniciou-se a contagem de tempo. A mistura foi homogeneizada por 12 segundos, à temperatura ambiente, e transferida para um béquer de plástico de 1L para o crescimento da espuma. Durante a transferência, preocupou-se em preencher todo o fundo da forma de forma regular para garantir um crescimento homogêneo da espuma. Deixou-se em repouso por 15 minutos para o completo crescimento do material e para evitar qualquer possível distorção no mesmo.

No caso das espumas com carvão ativado, o adsorvente foi misturado primeiramente no polioliol para ter uma melhor distribuição e, depois, seguiu-se o processo normal, como mostrado no fluxograma da figura 8. Este processo foi seguido para fabricação das quatro amostras.

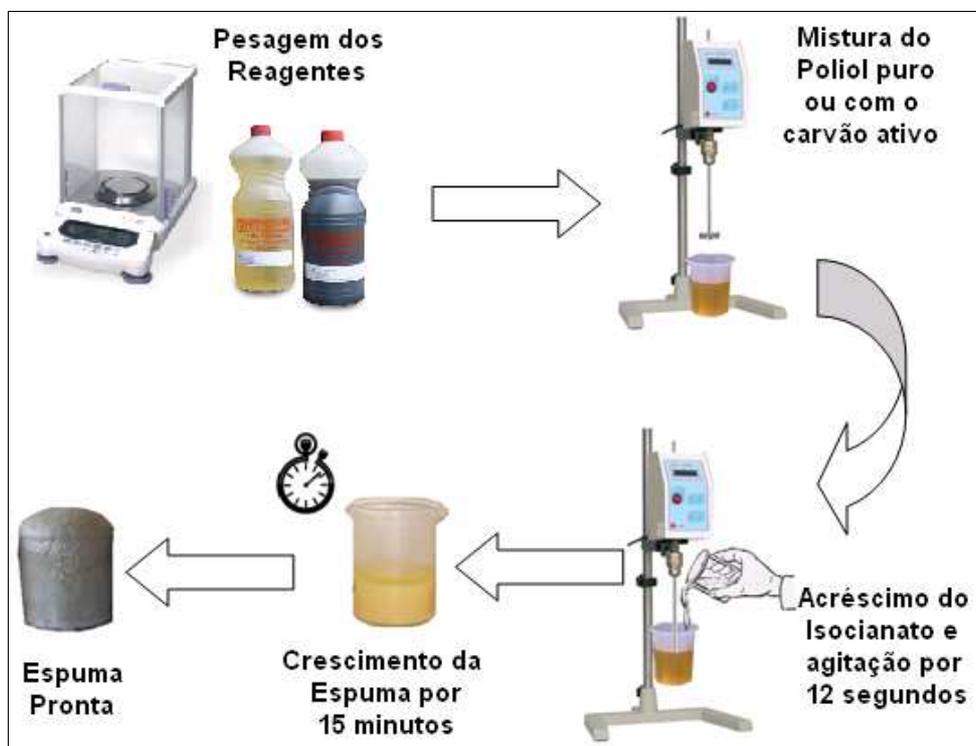


Figura 8: Fluxograma do processo de produção das espumas de PU.

3.2 Avaliação da Capacidade Adsorviva da Espuma

3.2.1 Amostragem de VOCs por fibra de SPME

Para analisar a eficiência adsorviva das espumas, montou-se um esquema para coleta do vapores orgânicos voláteis por SPME. A montagem pode ser entendida pela representação da figura 9.

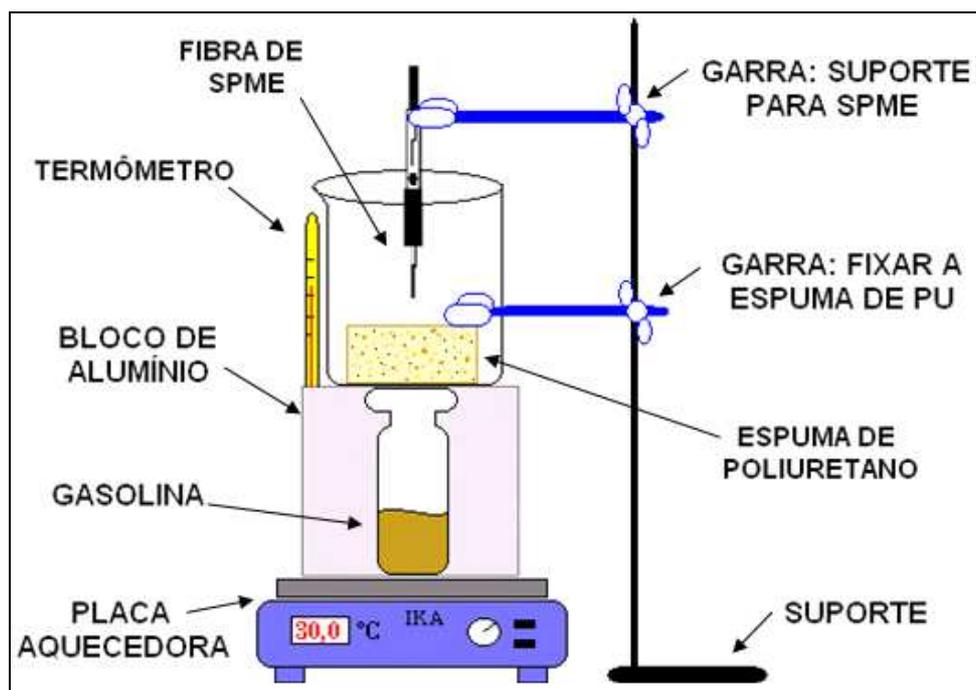


Figura 9: Sistema montado para coleta de VOCs da gasolina por SPME.

Mediu-se 5,00 mL de gasolina normal da Petrobrás, em uma pipeta volumétrica. O volume foi transferido para um frasco (vial) de 20,00 mL e colocado dentro de um bloco de alumínio para garantir o valor constante de temperatura. O bloco de alumínio foi colocado sobre uma placa aquecedora da marca IKA® modelo C-MAG H57. O uso de um termômetro no orifício do bloco de alumínio garantia o controle da temperatura em 40°C. O frasco foi tampado com a espuma e, logo acima, posicionou-se a fibra de SPME a uma distância de 2 cm (headspace). As espumas foram cortadas com dimensões definidas de 3,0cm de largura; 3,0cm de comprimento e 2,0cm de altura. A fibra utilizada foi a azul clara. O sistema foi envolto por um béquer, de modo a evitar a interferência da variável vento. O tempo de exposição da fibra foi de 10 minutos cronometrados, a qual foi imediatamente injetada no

cromatógrafo para análise dos compostos voláteis coletados. O procedimento foi criteriosamente repetido para as diferentes espumas.

3.2.2 Análise Cromatográfica

Para a realização de cada análise, utilizou-se um cromatógrafo gasoso capilar da marca Agilent Technologies, modelo 6890N com sistema de detecção de ionização por chama – FID (Flame Ionization Detector), pertencente ao Laboratório de Cromatografia Gasosa do Departamento de Química do CEFET-MG.

Os dados foram obtidos e processados com auxílio do software HPChem, instalado em um computador que foi acoplado ao equipamento.

Usou-se como gás de arraste e combustível o gás hidrogênio. Já a coluna cromatográfica utilizada foi da marca J&W Scientific, modelo HP-5. A tabela 8 mostra as características desta coluna. O fluxo da fase móvel na coluna foi de 3,2 mL.min⁻¹ à pressão constante.

Tabela 8: Especificações da coluna cromatográfica utilizada.

Marca	J&W Scientific – Agilent Technologies
Modelo	19091J-413 – HP5
Comprimento	30,0 m
Diâmetro interno	0,32 mm
Revestimento interno	0,25 µm – 95% dimetilsiloxano e 5% difenil
Limite de temperatura	60 a 325°C (350°C)

A injeção ocorreu no modo split flow com razão 1:20 à 200°C. Realizou-se a injeção manual da fibra de SPME diretamente no orifício injetor e, rapidamente, iniciou-se o a corrida cromatográfica para minimizar a perda de compostos na injeção. O procedimento foi repetido, em todas as análises, pelo mesmo operador, a fim de evitar variações dos picos no cromatograma.

A corrida cromatográfica seguiu um programa de temperatura cujos valores estão descritos na tabela 9, cujos dados descritos expressam as rampas de aquecimento do programa de temperatura da análise e podem ser visualizados graficamente na figura 10.

Tabela 9: Programa de temperatura para corrida cromatográfica.

Parâmetros	Taxa de aumento (°C/min)	Temperatura Seguinte (°C)	Permanência na Temp. (min)
Inicial	-	30,0	1,0
Rampa 1	10,0	60,0	1,0
Rampa 2	30,0	150,0	3,0

Abaixo o programa de temperatura é descrito graficamente.

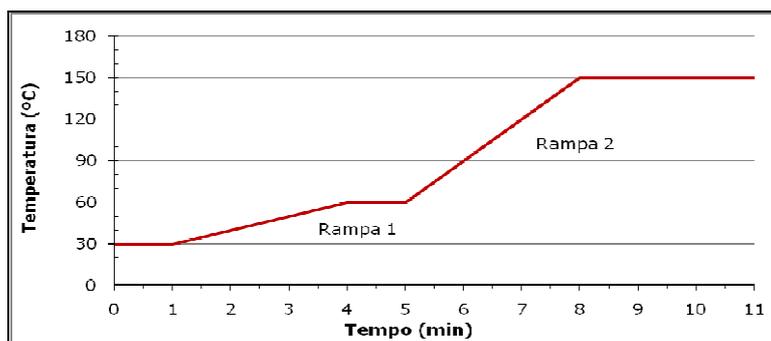


Figura 10: Rampas de aquecimento do Programa de temperatura da corrida cromatográfica.

A vazão dos gases foi controlada, de modo a ter: 400 mL.min⁻¹ de ar, 40 mL.min⁻¹ de hidrogênio (H₂) e 45 mL.min⁻¹ de nitrogênio (N₂). O detector de chamas (FID) foi programado a uma temperatura de 200°C.

3.3 Caracterização dos Materiais

3.3.1 Infravermelho

A análise de infravermelho foi realizada em um equipamento da marca Shimadzu Corporation, modelo IRPrestige-21, pertencente ao Laboratório de Análise Instrumental do Departamento de Química do CEFET-MG. O aparelho é equipado com transformada de Fourier modelo FTIR-8400S. O processo foi conduzido com uso de ATR (*attenuated total reflection*) da marca Smiths com cristal de KRS5.

3.3.2 Análise Térmica

A avaliação da degradabilidade térmica das espumas foi conduzida através de um dispositivo termogravimétrico da marca Shimadzu, modelo

DTG-60H, pertencente ao Laboratório de Análise Instrumental do Departamento de Química do CEFET-MG. Em média, utilizou-se 2,5 mg de cada uma das diferentes espumas. Cada amostra foi submetida a um programa de temperatura variando de ambiente até 900°C, sob atmosfera de N₂, com taxa de aquecimento de 10°C/min. Os dados foram processados e forneceram curvas termogravimétricas de massa (mg) em função do tempo (min).

3.3.3 Microscopias

3.3.3.1 Microscopia Óptica

Uma avaliação estrutural dos materiais foi conduzida utilizando um microscópio óptico de luz branca da marca Olympus[®], modelo BX50, pertencente ao Laboratório de Materiais Nanoestruturados do Departamento de Química da UFMG. As imagens para verificação estrutural de todas as amostras foram produzidas utilizando luz transmitida e lente objetiva com aumento de 4 vezes, resultando em uma ampliação final de 200 vezes. Já as imagens para verificação da distribuição do carvão ativado na matriz, foram realizadas com auxílio de lentes objetivas com capacidade de ampliação de 10 e 20 vezes, na presença de luz transmitida e refletida, respectivamente. As imagens finais foram ampliadas em 500 vezes, no caso da análise com luz transmitida e 1.000 vezes, na imagem com luz refletida.

3.3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

As quatro amostras de espumas de poliuretano, contendo variações de carga de 0 a 10%, foram submetidas aos procedimentos de metalização necessários para sua análise em microscópio eletrônico de varredura. Realizou-se o processo de deposição de ouro por 20 segundos em um metalizador. O microscópio eletrônico utilizado foi o modelo SSX-550 da marca Shimadzu, que possui capacidade de magnificação de 300.000 vezes. O equipamento pertence ao Departamento de Materiais do CEFET-MG. As observações no MEV foram realizadas no modo operacional de elétrons secundários a 5,00 kV.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Processo de Fabricação da Espuma

Com a mistura dos reagentes no agitador mecânico iniciou-se a primeira reação do processo e a etapa de nucleação. A primeira reação, denominada reação de gelificação, ocorreu entre o polioli polifuncional com o isocianato, formando a ligação uretano, como mostrado na figura 11.

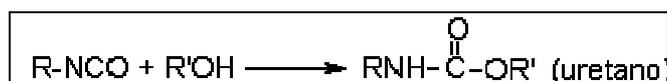


Figura 11: Reação de gelificação (poliol + isocianato).

As minúsculas bolhas de ar que ficaram retidas na mistura durante o processo reacional foram responsáveis pela nucleação. A energia mecânica fornecida ao sistema determina o número e tamanho de núcleos de ar retidos na mistura e, conseqüentemente, o número e tamanho das células da espuma. Por isso, como o processo de batelada foi o mesmo para a produção das diferentes espumas e a rotação do agitador foi controlada (500 rpm), obteve-se materiais com células semelhantes.

A etapa de nucleação foi seguida pelo crescimento das bolhas. Tal fenômeno ocorreu tanto pela difusão do gás carbônico formado, quanto pela difusão dos agentes de expansão auxiliares que são volatilizados pelo calor desprendido na própria reação. A figura 12 esboça as fases de nucleação e crescimento da espuma.

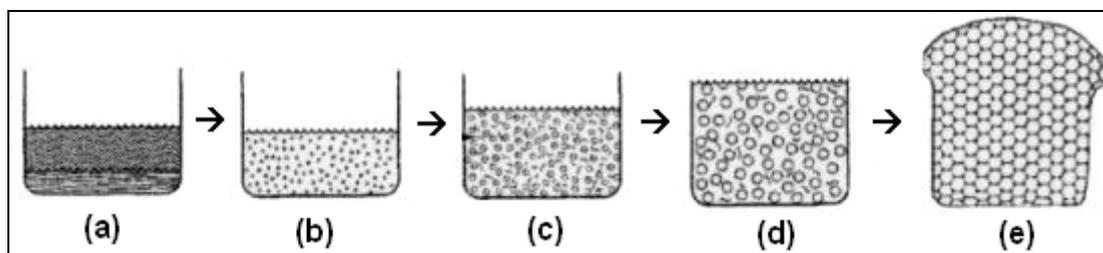


Figura 12: Etapas de nucleação e crescimento da espuma: (a) reagentes antes da mistura; (b) mistura e nucleação; (c) difusão do gás carbônico para as células; (d) crescimento das células esféricas; (e) crescimento das células poliédricas[40]_{modificado}.

A reação de expansão ocorreu entre o isocianato e a água, resultando em grupos uréia e gás carbônico, como mostrado na reação da figura 13.

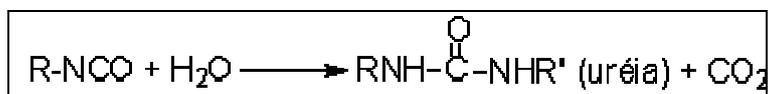


Figura 13: Reação de expansão (água + isocianato).

Simultaneamente a liberação de CO_2 , o calor de reação vaporizou o agente de expansão auxiliar. A solução se tornou, muito rapidamente, supersaturada com gás. Neste ponto, o gás dissolvido começou a sair da solução. Entretanto, um número limitado de bolhas de ar da interface ar-líquido foi fator limitante da taxa de difusão do gás da fase líquida para as bolhas de ar. Em seguida, ocorreu a expansão do gás nas bolhas devido ao calor de reação. Houve, então, a difusão do gás de bolhas menores para as bolhas maiores. Quando se atingiu um volume com aproximadamente 75% de ar, as bolhas esféricas começaram a se encontrar e o volume tetraédrico tornou-se grande em relação ao volume total. Neste momento, a modificação das células esféricas para poliédricas deveria estar ocorrendo, como mostrado na figura 14.

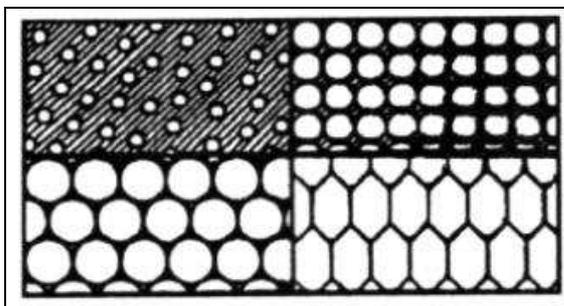


Figura 14: Transição da estrutura das bolhas de esférica para poliédrica[40].

Assim, o formato poliédrico típico das células da espuma foi formado quando as bolhas em crescimento se tocaram. Por isso, a mistura utilizada continha surfactantes, pois estes agiram como estabilizantes, uma vez que o surgimento da estrutura polimérica reticulada ainda não estava completo naquele momento.

Durante o processo de pós-cura, algumas reações podem ocorrer entre o isocianato e átomos de hidrogênio ativos dos grupos uretano e uréia (figura 15).

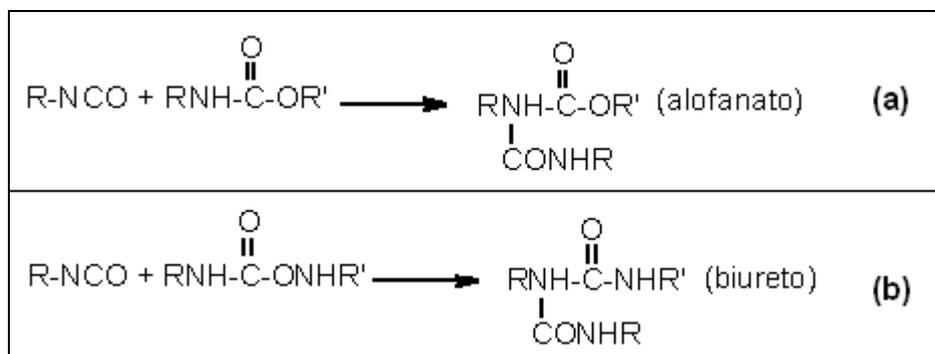


Figura 15: Reações do isocianato com: (a) uretano e (b) uréia[40]_{modificado}.

Essas reações são processos muito lentos e propiciam a formação de ligações cruzadas entre alofanato e biureto, contribuindo para o aumento da rigidez da espuma. Entretanto, este processo pouco interfere na estrutura morfológica do material.

O perfil de expansão das espumas foi monitorado pela medida do seu tamanho. Em um béquer de diâmetro aproximado de 12 cm, a mistura inicial de polioli e isocianato ocupava aproximadamente 0,5 cm de altura. Após o processo de expansão, com exceção da amostra com 10% de carga, as espumas tiveram tamanho médio de 12 cm, caracterizando um aumento de 24 vezes. Já espuma com 10% de carvão ativado atingiu um tamanho de 14 cm, ou seja, expandiu 28 vezes. O perfil das espumas produzidas pode ser visualizado na figura 16. A expansão ocorrida em todos os casos ficou dentro do esperado, uma vez que o crescimento de espumas rígidas de poliuretano gira em torno de 20 a 30 vezes[40]. Notou-se na espuma de maior tamanho que o excesso de carga promoveu pontos de aglomeração que dificultaram a difusão homogênea dos gases de expansão. Por este motivo, houve a formação de regiões com poros largos e profundos, o que acarretou em uma maior altura final do material.

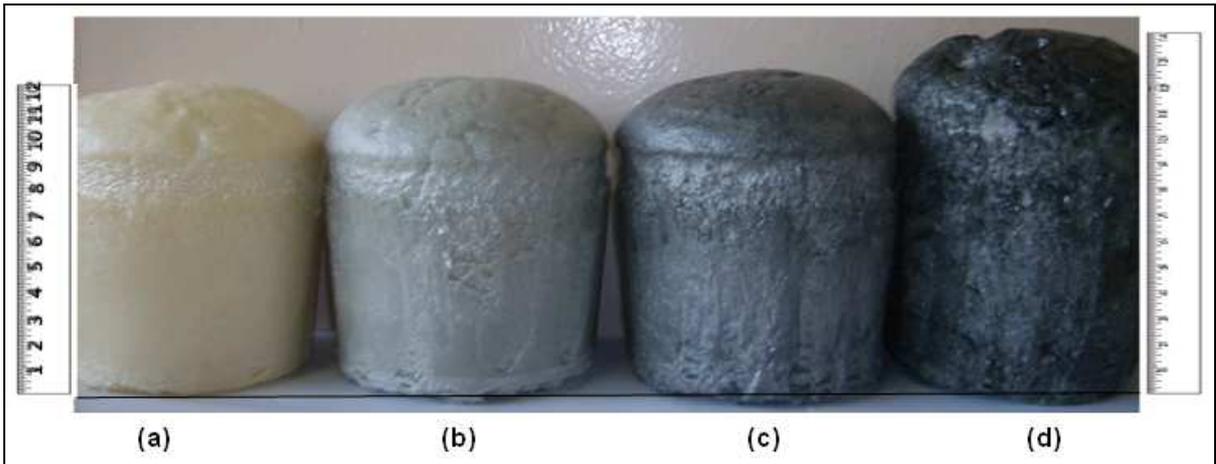


Figura 16: Imagem das espumas de poliuretano produzidas com diferentes concentrações (%m/m) de carvão: (a) 0%; (b) 1,0%; (c) 5,0%; (d) 10,0%.

4.2 Avaliação da Capacidade Adsorptiva da Espuma

A primeira corrida cromatográfica realizada ocorreu sem a injeção de nenhuma amostra, de modo a realizar o branco da coluna e garantir que não havia nenhum interferente para a realização da análise. O cromatograma obtido pode ser observado na figura 17.

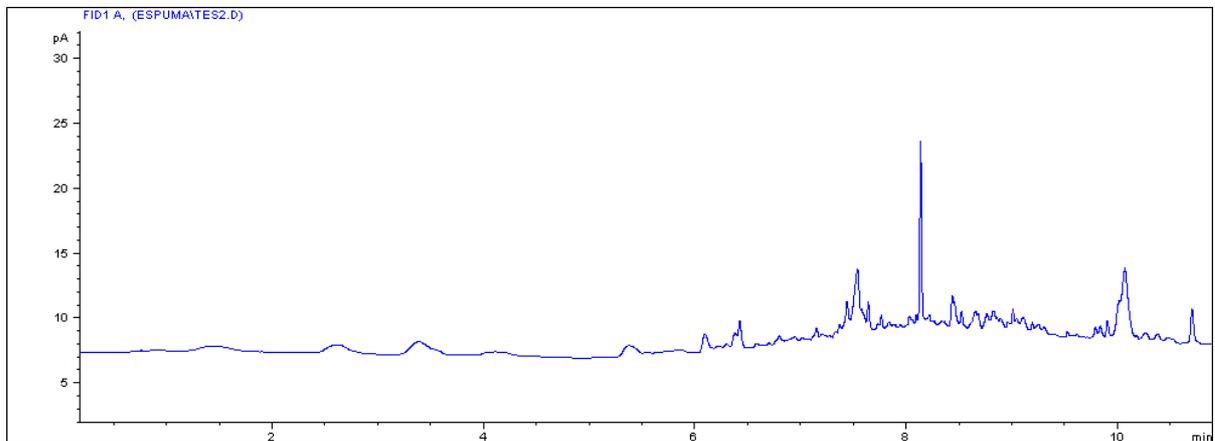


Figura 17: Cromatograma do branco da coluna.

Nota-se que não foram registrados picos significativos na região considerada (em torno de 3 minutos) que pudessem interferir na análise. Por isso, deu-se prosseguimento ao processo e iniciou-se a análise dos vapores coletados na fibra exposta diretamente ao bocal do aparato contendo a gasolina, de forma a verificar os compostos orgânicos voláteis

liberados para o ambiente. A figura 18 contém os resultados obtidos pelo cromatograma.

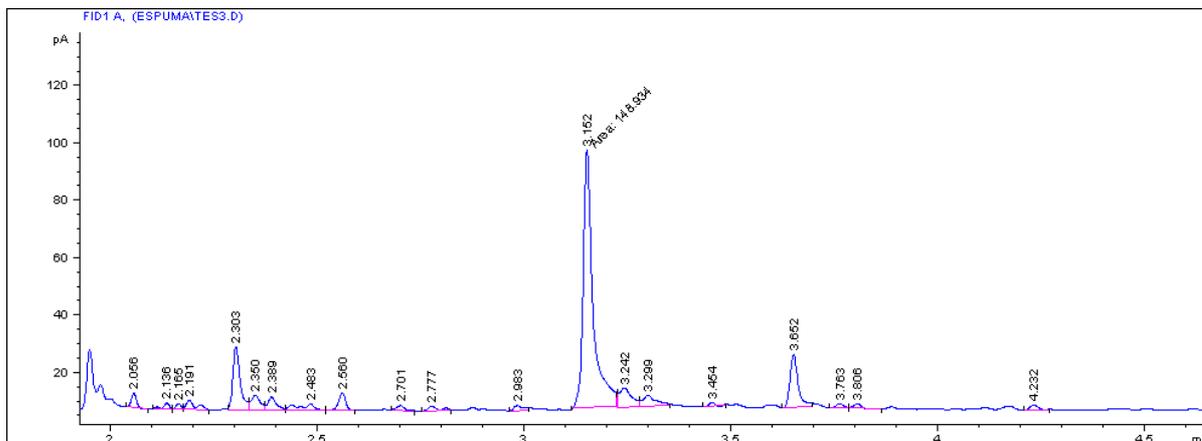


Figura 18: Cromatograma da fibra exposta diretamente à gasolina.

A análise gráfica revela uma grande fração de compostos muito voláteis, uma vez que o início da corrida gera maior quantidade de picos intensos a temperaturas mais baixas. Viu-se que o tempo de exposição da fibra ao sistema montado, 10 minutos, foi suficiente para a identificação de diversos picos com boa resolução.

Para verificar que o tempo da corrida cromatográfica foi suficiente para remover todos os compostos adsorvidos na fibra, realizou-se novamente a corrida da fibra e obteve-se o cromatograma da figura 19. Este parâmetro, chamado branco da fibra, garantiu que as análises seguintes não sofressem efeito de memória, ou seja, as coletas subsequentes não foram alteradas por resíduos das coletas anteriores.

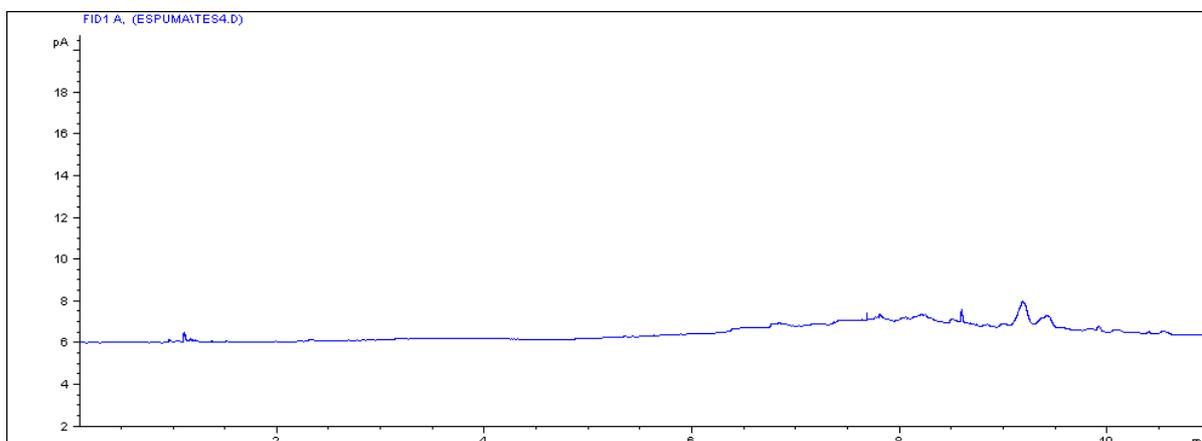


Figura 19: Cromatograma do branco da fibra.

Como mostrado na figura 19, nenhum pico significativo restou na fibra, o que permitiu a continuação das análises sem nem necessidade de uma limpeza térmica (dessorção) da fibra e propiciou resultados sem interferência deste parâmetro.

Com a garantia de uma fibra de SPME limpa, iniciaram-se as coletas dos analitos, utilizando as espumas produzidas para testar a aplicabilidade destas, como filtros adsortivos. Os cromatogramas obtidos com a utilização de diferentes espumas são apresentados a seguir.

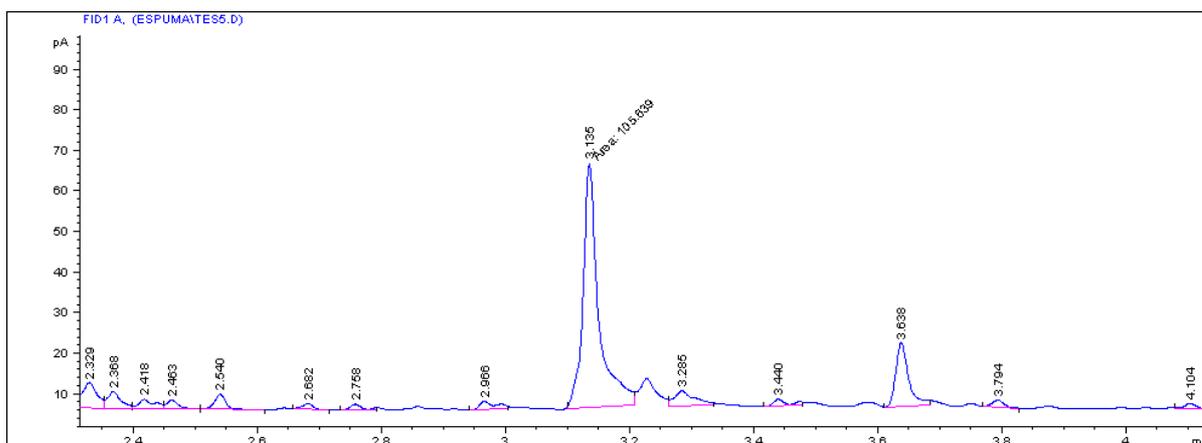


Figura 20: Cromatograma da análise com utilização da espuma de poliuretano com 0% de carvão ativado.

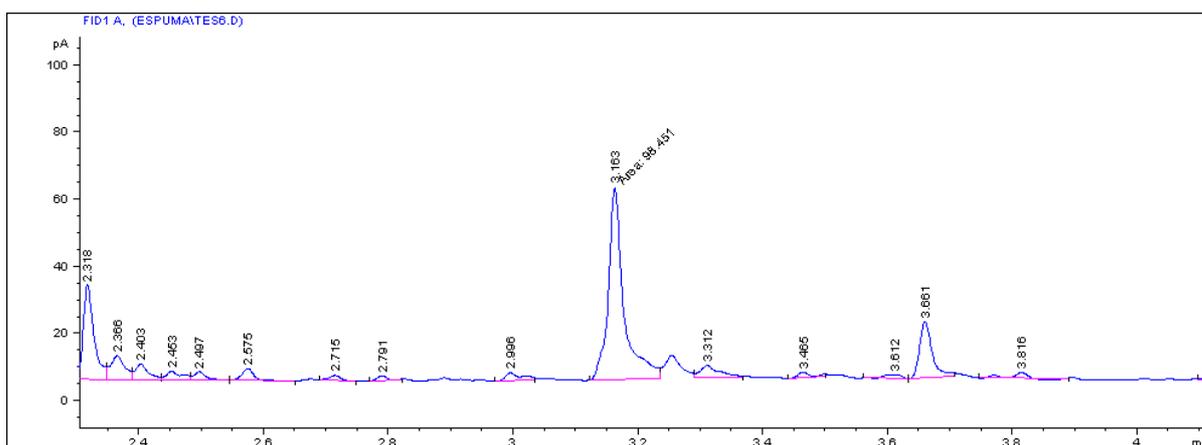


Figura 21: Cromatograma da análise com utilização da espuma de poliuretano com 1,0% m/m de carvão ativado.

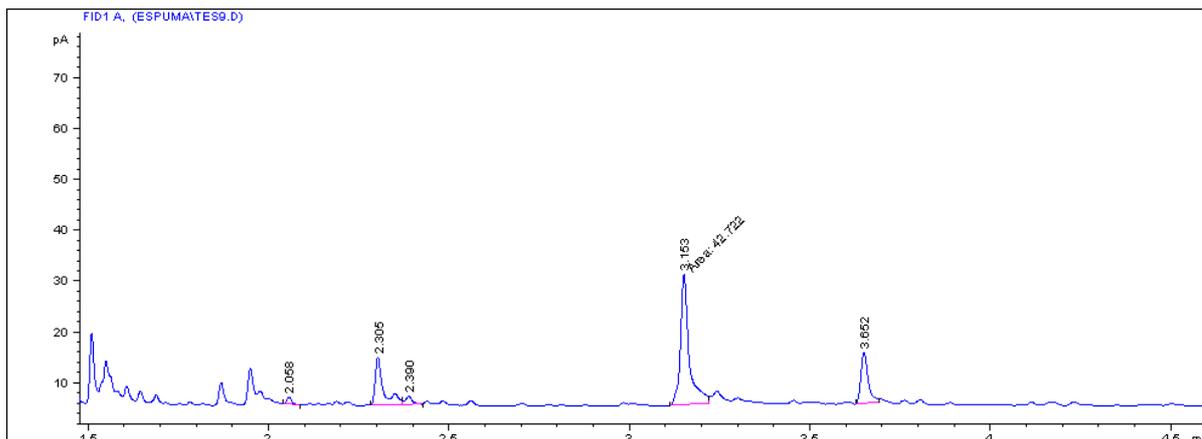


Figura 22: Cromatograma da análise com utilização da espuma de poliuretano com 5,0% m/m de carvão ativado.

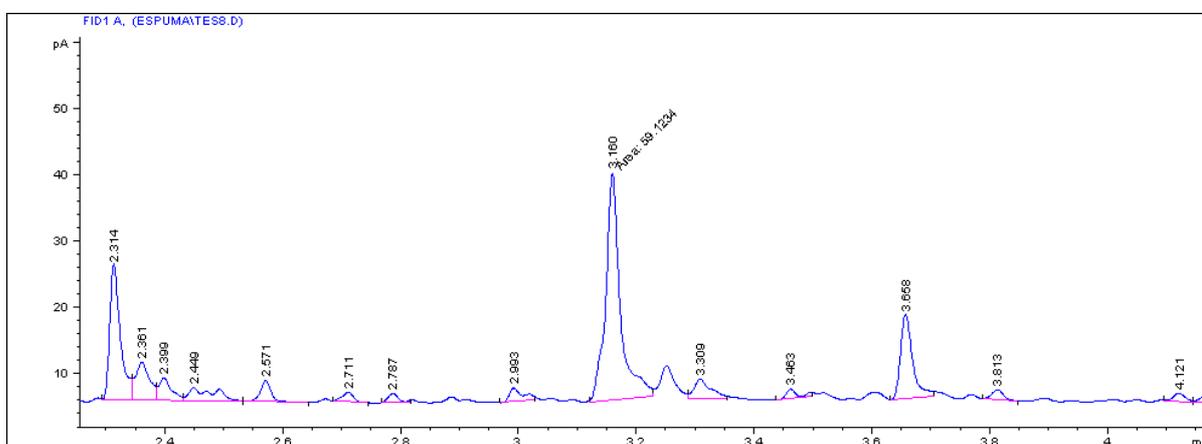


Figura 23: Cromatograma da análise com utilização da espuma de poliuretano com 10% m/m de carvão ativado.

Em uma primeira abordagem comparativa, é possível perceber uma queda na intensidade dos picos à medida que se aumenta a quantidade de carvão dissolvido na matriz polimérica. Percebe-se que de 0 a 5% m/m de carvão, há uma tendência decrescente na intensidade dos destes picos. Um resultado interessante foi observado na amostra com 10% m/m de carvão, pois ao contrário do esperado o compósito adsorveu menos em relação ao material com 5%, em massa, de carga. Esta relação pode ser evidenciada com mais clareza no gráfico da figura 25 que teve base nas áreas dos picos de tolueno, que foi identificado pela corrida cromatográfica de tolueno P.A., mostrada na figura 24.

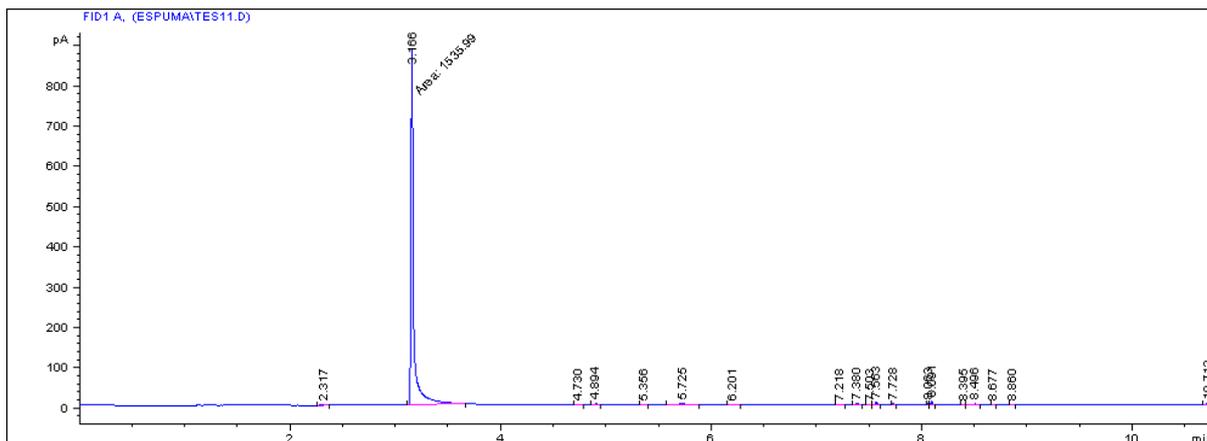


Figura 24: Cromatograma para o tolueno P.A.

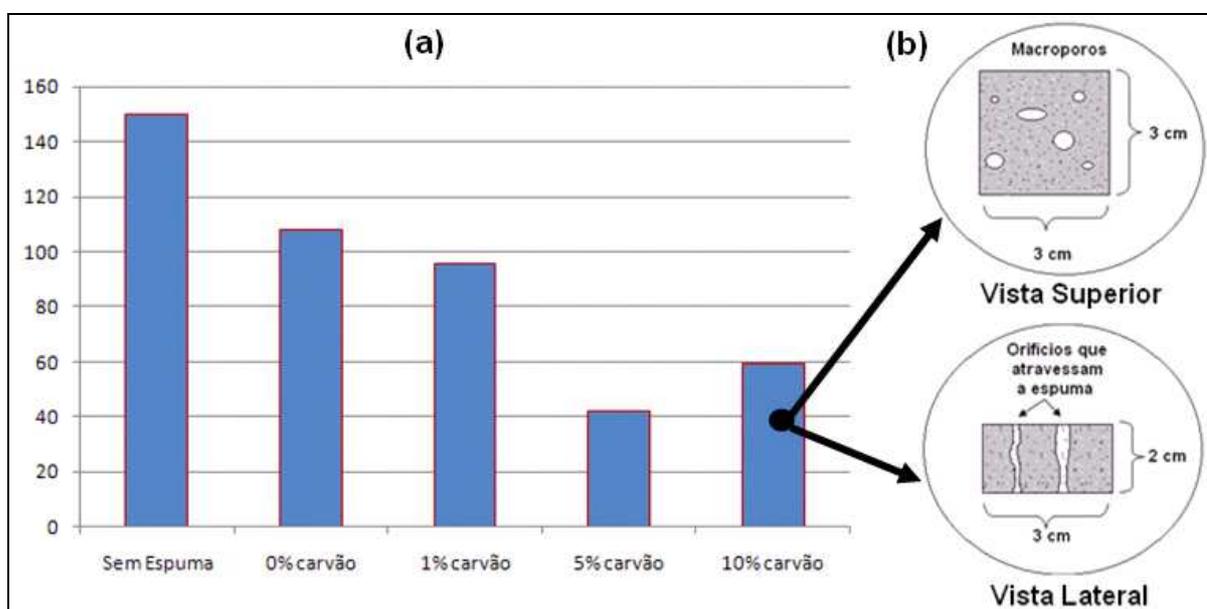


Figura 25: (a) Gráfico de comparação das áreas obtidas para o pico de tolueno ($T_R = 3'16''$) utilizando as diferentes espumas de poliuretano. (b) Perfil estrutural da amostra contendo 10% de carvão ativado.

Como evidenciado na figura 25, utilizou-se o pico com $T_R = 3'16''$ (Tolueno) como referência para análise. Foi observado que o aumento da concentração de carvão ativo, a absorção de vapores orgânicos voláteis aumentou até a utilização de 5% de carga. Já a amostra contendo 10% de carvão ativo, mostrou-se menos eficaz com relação à amostra contendo 5% do mesmo. Este fato pode ser entendido pela característica morfológica que esta amostra adquiriu. Na figura 25 (b), tem-se um esquema com as visões (lateral e superior) da espuma, que ilustram os grandes vasos formados ao longo do material. O excesso de carga propiciou a formação de grumos que

dificultaram a expansão homogênea dos gases no processo de crescimento da espuma, resultando em materiais com estrutura comprometida pelos macroporos. Vê-se na figura 26 a imagem real dos blocos de espumas utilizados e heterogeneidade dos poros no material contendo 10% de carga.



Figura 26: Blocos de espumas de poliuretano com diferentes concentrações (%m/m) de carvão ativado: (a) 0%; (b) 1,0%; (c) 5,0% e (d) 10,0%.

Com a identificação destes orifícios que atravessam a dimensão do material, justifica-se a menor eficácia de retenção de VOCs, pois com essas aberturas na espuma mais compostos atravessam o material sem serem adsorvidos, mesmo havendo uma maior proporção de carvão ativo. Com este resultado, nota-se que o processo possui um ponto de saturação de carga, ou seja, existe um limite de adição de carvão que não pode ser ultrapassado, pois interfere nas características estruturais do material e prejudica os resultados da adsorção.

A análise de monitoramento do pico de tolueno permitiu, ainda, verificar a eficiência da espuma até 5% massa de carga. A simples utilização de uma espuma, mesmo sem a adição do carvão, já diminui em 28% a exposição do trabalhador a compostos orgânicos voláteis altamente carcinogênicos. Percebe-se que com a apenas 1%*m/m* de carvão, o percentual de redução é ainda maior, chegando a 36%. A adição 5% de carvão ativo no material propiciou diminuições da área, em relação à área inicial, de 72% e foi o ponto de maior eficiência entre as concentrações testadas. Estes decréscimos podem ser explicados pelo aumento da quantidade de partículas adsorventes que, mesmo sendo incorporadas a espumas, permanecem com regiões expostas e mais disponíveis para realizar a adsorção. O êxito no processo foi garantido, pois, nestes casos, a

proporção de carga utilizada em relação à matriz polimérica não acarretou alterações morfológicas dos materiais.

4.3 Caracterização dos Materiais

4.3.1 Infravermelho

Os espectros de FTIR obtidos para a PUR pura e para os compósitos são mostrados na figura 27.

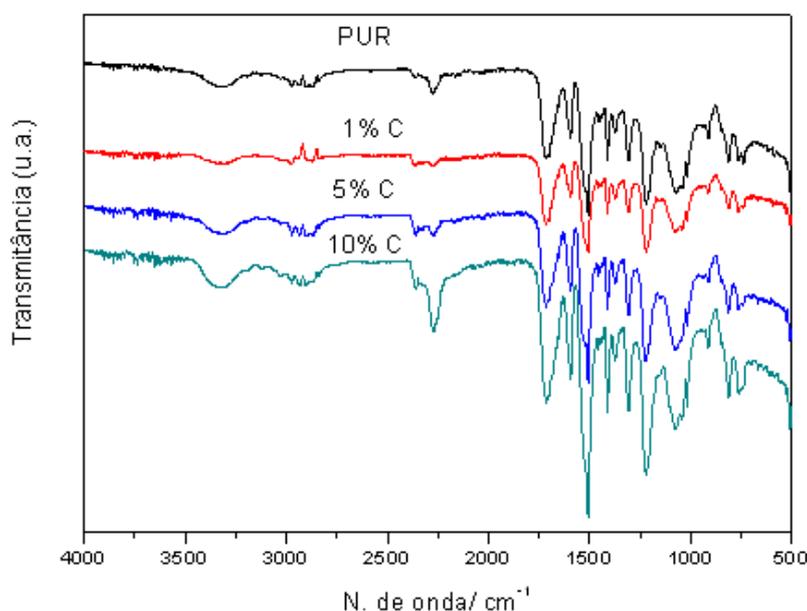


Figura 27: Espectros de infravermelho para PUR pura e os compósitos com carvão ativo.

Durante a reação de obtenção da PUR, a ligação $-N=C-$ existente no isocianato é rompida para a formação das ligações N-H e C-O, proporcionando a formação da unidade repetitiva uretana ($-NH-COO$). A banda de absorção referente à vibração de estiramento da ligação $-N=C-$ aparece no espectro da poliuretana pura em 2275cm^{-1} , porém com baixa intensidade relativa (Figura 27). Tal fato indica o rompimento quase total dessa ligação, podendo-se inferir que a reação ocorreu com elevado consumo do isocianato. Já a formação da ligação N-H é confirmada pelo aparecimento da banda de absorção em 3317cm^{-1} .

No caso de formação de ésteres as vibrações de deformação axial do grupo C-O são duas vibrações assimétricas acopladas: C-C(=O)-O e O-C-C, a primeira em 1116 cm^{-1} e a segunda em 1050 cm^{-1} . As vibrações simétricas correspondentes são de baixa intensidade[55]. A banda devido ao estiramento do grupo -O-CO-CH é dominante nesta região, quando presente[56].

O grupo "amida" pode aparecer em três conformações diferentes denominadas amida I, amida II e amida III[57]. No espectro de FTIR da TPU, bandas referentes às três conformações podem ser verificadas. De acordo com Kalfoglou e colaboradores[57] a presença de bandas desdobradas nas regiões entre $1760\text{-}1675$, $1560\text{-}1500$ e $1220\text{-}1180\text{ cm}^{-1}$ são relativas às absorções das diferentes conformações das amidas, respectivamente amida I, II e III. Na amida I as interações de hidrogênio entre o grupo N-H e C=O são formadas de modo que os grupos ligantes do carbono e nitrogênio fiquem orientados na conformação cis e na amida II a orientação dos grupos é trans, como pode ser visto na figura 28.

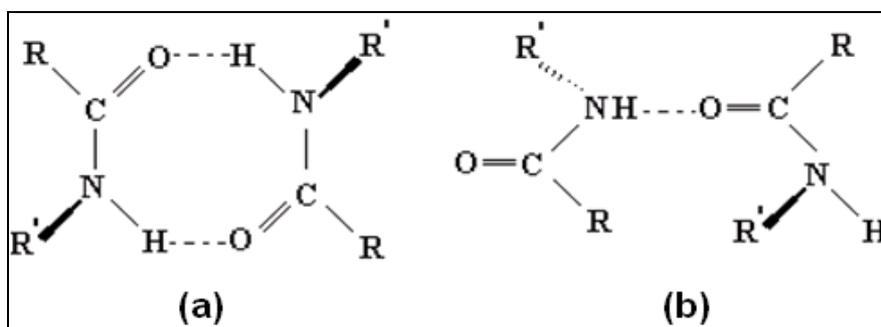


Figura 28: Representação das orientações dos grupos R e R' a) amida I e b) amida II.

A existência de interações de hidrogênio entre as cadeias na PUR é confirmada por dois fatores. Um é o desdobramento da banda de absorção em 1729 cm^{-1} , $\nu\text{C=O}$, que mostra a interação de hidrogênio via carboxila da uretana. O outro fator é o deslocamento da banda de absorção do estiramento da ligação N-H, que aparece em 3450 cm^{-1} quando está livre. No caso do espectro obtido para a PUR (Figura 27) esta banda é observada em 3317 cm^{-1} . O significativo deslocamento da banda mostra a existência de interações entre as cadeias na poliuretana. As principais atribuições feitas para as bandas da TPU estão resumidas na tabela 10.

Ainda deve-se destacar que o fato da banda em 1714cm^{-1} associada a carbonila apresentar-se como uma banda alargada está relacionado não só com a presença de interações envolvendo esse grupo, mas também a formação de uréia. A vibração do grupo C=O presente na uréia ligada e livre aparece diferenciada provocando o alargamento da banda referente às vibrações de estiramento da carbonila.

Tabela 10: Tentativas de atribuições para as bandas do espectro FTIR-ATR da TPU.

$\lambda^{-1} / \text{cm}^{-1}$	Atribuições	ν / cm^{-1}	Atribuições	ν / cm^{-1}	Atribuições
3317	$\nu\text{N-H}$	1507	$\nu\text{C-H}$ anel-plano	1071	$\nu\text{O-C-C}$
2939	$\nu_{\text{as}}\text{C-H}_2$	1458	$\delta\text{C-H}_2$ anel-plano	1014	$\delta\text{C-H}_2$ anel-plano
2854	$\nu_{\text{s}}\text{C-H}_2$	1413	$\delta\text{C-H}$ metilênico	814	$\delta_{\text{s}}\text{N-H}$
1729	$\nu\text{C=O}$	1375	$\nu\text{-O-CO-CH}$	766	$\delta\text{C-H}$ anel fora do plano
1709	$\delta\text{N-H}$ amida I	1309	$\nu\text{C-N}$		
1592	$\nu\text{C=C}$ anel	1214	$\nu\text{C-O}$		
1534	$\delta\text{N-H}$ amida II	1205	$\delta\text{N-H}$ amida III		

ν = estiramento e δ - deformação

Os espectros de FTIR dos compósitos são semelhantes ao da poliuretana pura devido principalmente a dois fatores: (1) a PUR é o componente em maior quantidade nos compósitos e (2) pequena quantidade de bandas existentes no espectro de FTIR do carvão ativado. A intensidade relativa da banda em 2275cm^{-1} é maior para o compósito contendo 10% em massa de carvão ativo quando comparado aos demais e a PUR pura. Tal fato mostra que a presença de maiores quantidades de carga pode inibir a reação de polimerização, uma vez que propicia menos quebras das ligações $-\text{N}=\text{C}-$ do isocianato.

4.3.2 Análise Térmica

Os resultados obtidos para análise termogravimétrica estão expressos nas figuras a seguir.

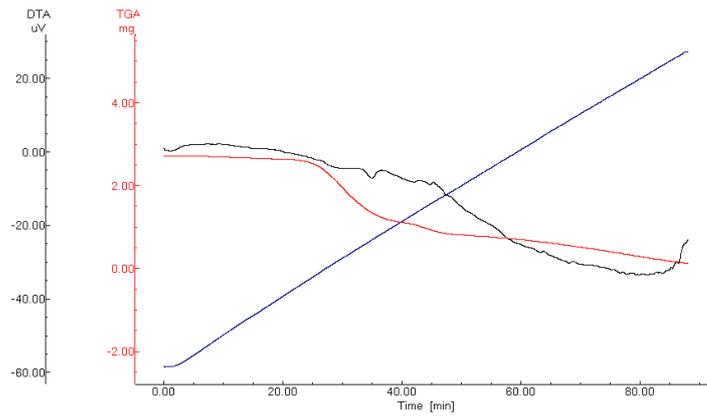


Figura 29: Termograma da espuma de poliuretano com 0% de carvão ativado.

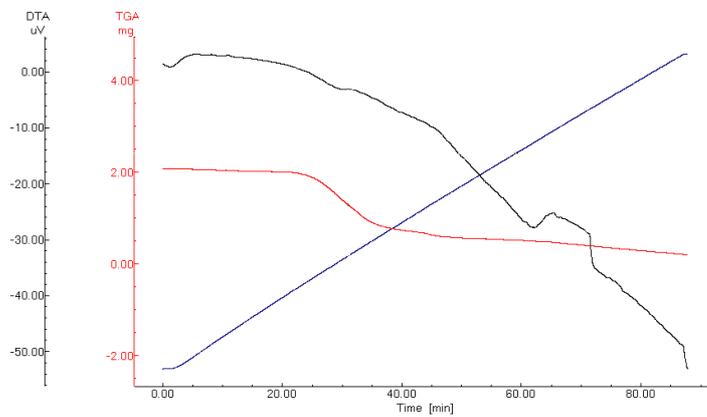


Figura 30: Termograma da espuma de poliuretano com 1% m/m de carvão ativado.

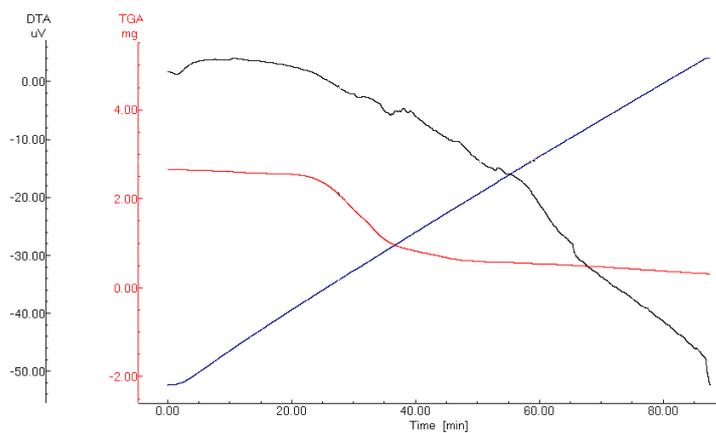


Figura 31: Termograma da espuma de poliuretano com 5% m/m de carvão ativado.

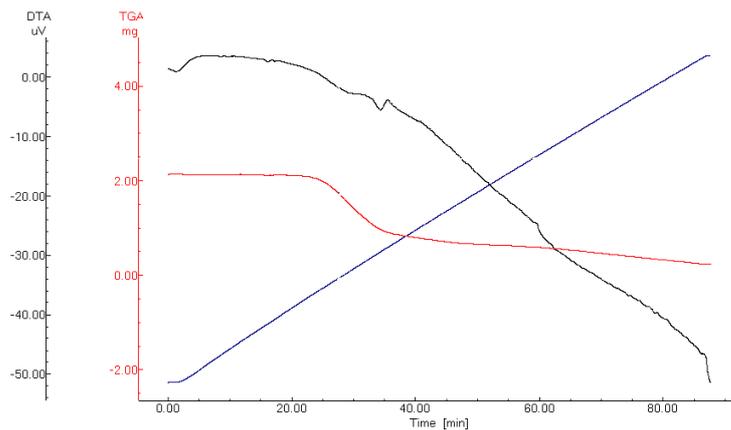


Figura 32: Termograma da espuma de poliuretano com 10%*m/m* de carvão ativado.

Os resultados constataam que a modificação das espumas de poliuretano com adição do carvão ativo, não acarretou alterações consideráveis na degradação térmica dos materiais. Os gráficos observados expressam a variação de massa correlacionando com o tempo e temperatura. A análise evidencia a degradação iniciando, em média, em 24 minutos de processo a uma temperatura média de 260°C. Assim, o processo de inclusão de material adsorvente na matriz resultou em um compósito termicamente estável e resistente a altas temperaturas, o que caracteriza uma propriedade importante para o material.

4.3.3 Microscopias

4.3.3.1 Microscopia Óptica

A primeira análise realizada consistiu na obtenção de imagens com ampliações de 4 vezes pela lente objetiva e de 50 vezes pela lente ocular. Deste modo, imagens com magnificações de 200 vezes foram obtidas para todas as quatro amostras e são apresentadas na figura 33. Nesta etapa analítica, utilizou-se luz transmitida para obtenção das micrografias.

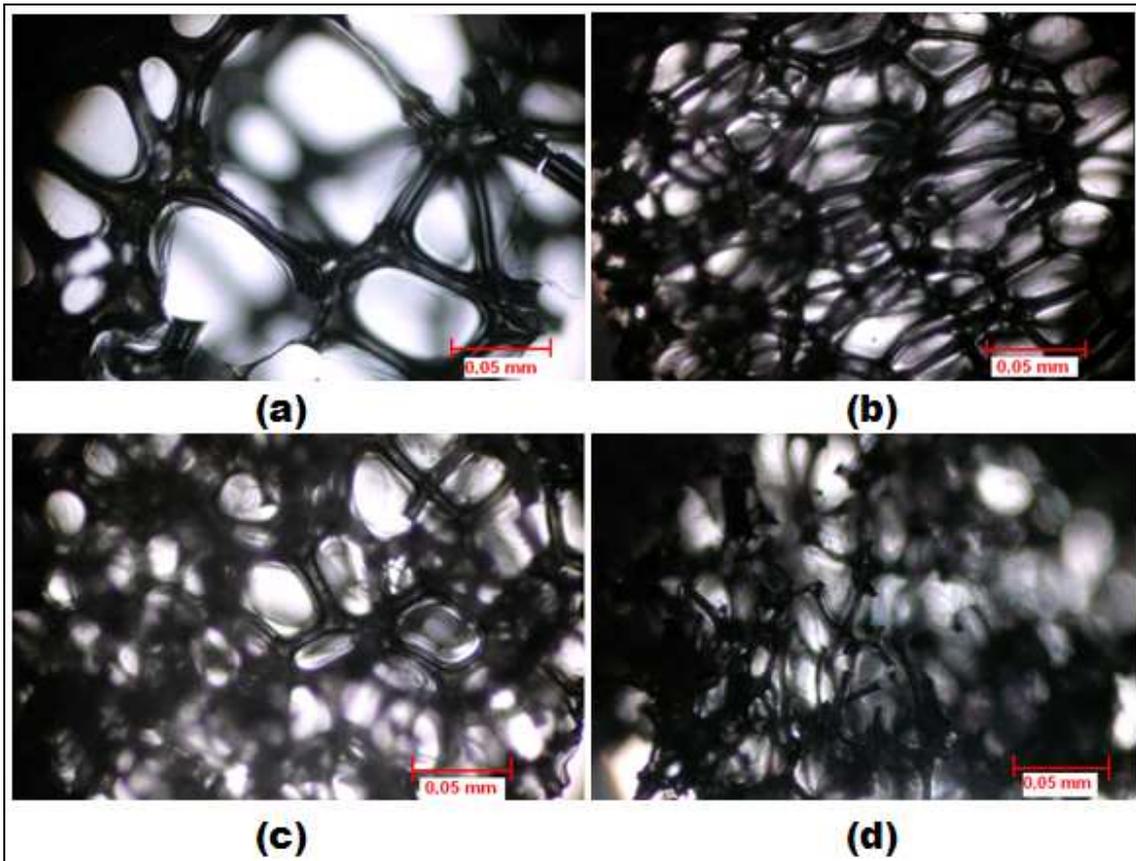


Figura 33: Micrografias ópticas, com aumento de 200 vezes, das espumas de poliuretano com diferentes concentrações (% m/m) de carvão ativado: (a) 0%; (b) 1,0%; (c) 5,0% e (d) 10,0%.

Todas as imagens obtidas revelam a geometria poliédrica da maioria dos poros formados, o que confirma os padrões esperados, de acordo com os dados da literatura, para as espumas de poliuretano após o processo completo de expansão. A imagem da poliuretana pura - figura 33 (a) - mostra que, antes da inclusão de carga, os poros são mais largos e distantes entre si. Já nas análises das espumas com 1 e 5 %m/m de carvão ativo - figura 33 (b) e (c) - os poros dos materiais são menores, mais organizados e mais próximos, o que melhora a eficácia do produto na utilização como filtro.

Na figura 33 (d), vê-se a estrutura da espuma com adição de 10% em massa de carga. Nesta imagem, percebe-se que os muitos poros tiveram suas geometrias fragmentadas e que muitas células da matriz polimérica estão distorcidas. Este processo de deformação estrutural é resultado da quantidade de carga adicionada, uma vez que todo composto

possui um ponto crítico de aditivação. O excesso de carvão promoveu, então, a modificação das ligações da espuma o que justifica a maior flexibilidade apresentada por esta e a formação de vacâncias com tamanho maiores, pois com as ligações enfraquecidas o processo de expansão teve maior facilidade para a liberação dos gases, o que acarretou em uma espuma com tamanho maior que as demais.

A microscopia óptica foi relevante, também, para a verificação da interação entre o carvão ativo e a matriz polimérica. Para isso, utilizou-se a imagem de luz refletida para a espuma com 1% de carga – figura 34 (a) - e de luz transmitida para espuma com 5% de carvão – figura 34 (b).

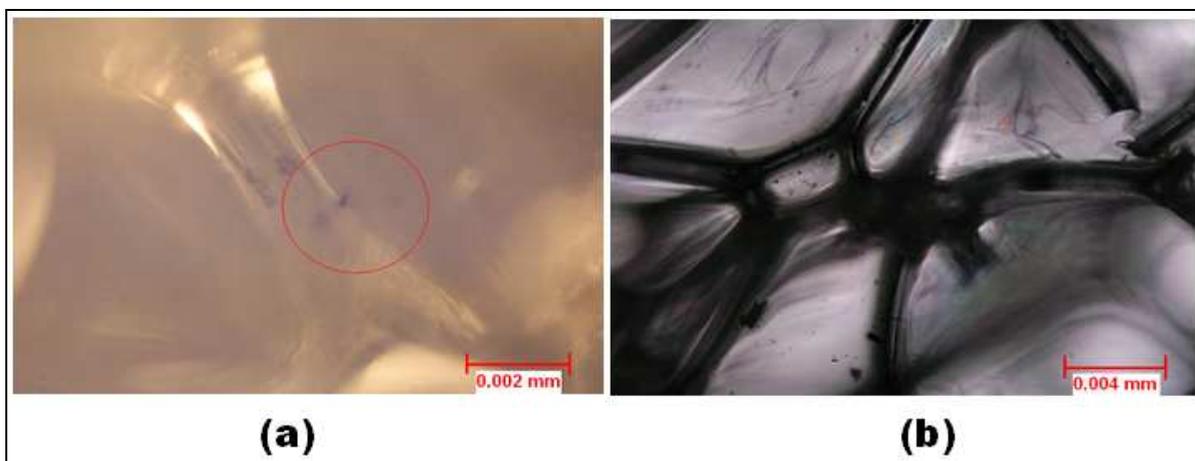


Figura 34: Micrografias da espuma de poliuretano: (a) com 1% de carvão utilizando luz refletida e aumento de 1.000 vezes; (b) com 5% de carvão utilizando luz transmitida e aumento de 500 vezes.

Como a lente ocular propicia uma ampliação de 50 vezes, obteve-se uma ampliação de 1000 vezes para a figura 34 (a) e de 500 vezes para figura 34 (b), as quais utilizaram lentes objetivas de ampliação 20 e 10 vezes, respectivamente. A imagem produzida com luz refletida evidencia, claramente, que parte da partícula de carvão ativo está inclusa na matriz e a outra parte está exposta no poro da espuma. Este comportamento mostra que parte do carvão fica diretamente disponível para o processo adsorptivo, melhorando a capacidade filtradora do material. Entretanto, isso não significa que as porções inclusas não adsorvam, uma vez que a matriz pode ser permeável a VOCs. Assim, os pontos em que a carga é praticamente

toda envolvida pela matriz polimérica, como apresentado na figura 34 (b), também funcionam como focos de adsorção, porém com menor eficiência.

4.3.3.2 *Microscopia Eletrônica de Varredura*

As micrografias obtidas para as diferentes espumas de poliuretano são mostradas na figura 35.

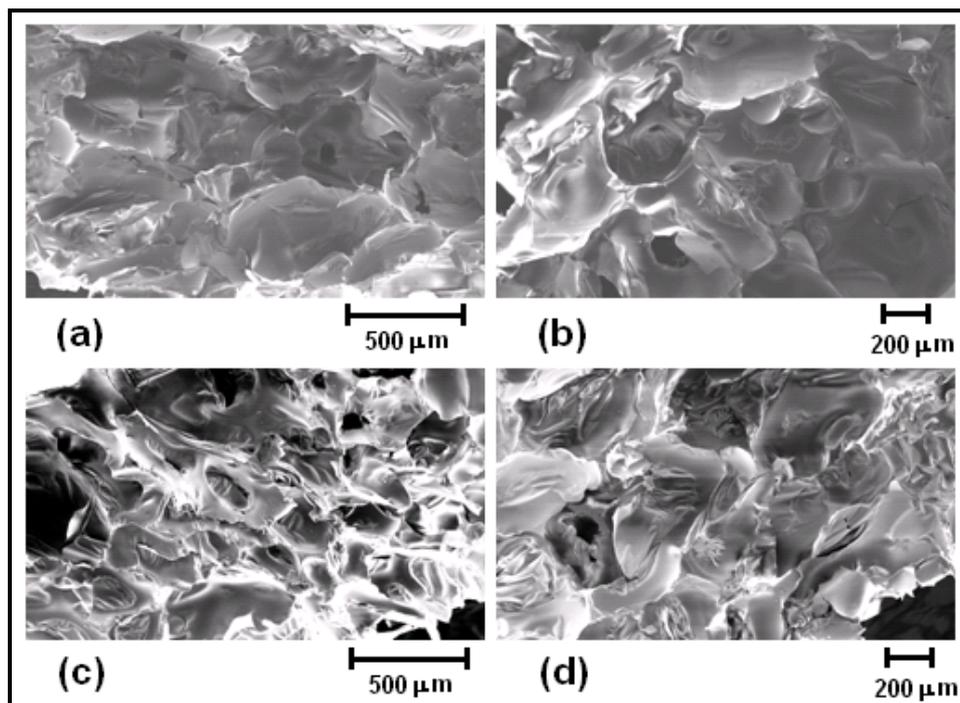


Figura 35: Micrografias com magnificação 50X para espuma de poliuretano com diferentes concentrações (% m/m) de carvão ativado: (a) 0%; (b) 1,0%; (c) 5,0% e (d) 10,0%.

As imagens de MEV obtidas para a poliuretana pura, bem como para os compósitos, revelaram a morfologia típica de materiais amorfos, com rugosidade aparente. A adição de carvão ativado não mudou significativamente a morfologia do material na magnitude observada.

5. CONCLUSÕES

O trabalho em questão abordou um problema real (exposição do trabalhador a compostos orgânicos voláteis oriundos da gasolina) e propôs uma solução elegante e totalmente executável. Testes de absorção foram

realizados e o material foi caracterizado por diversas técnicas que corroboraram totalmente entre si.

O desenvolvimento de um compósito envolvendo espuma rígida de poliuretano e carvão ativo foi possível e mostrou um material eficiente para adsorção de compostos orgânicos voláteis. Os compósitos com adição de 1% e 5%, em massa, de carga apresentaram eficácias progressivas no processo adsorptivo, enquanto a espuma com 10% m/m de carvão ativado, apesar de ter funcionado como filtro para VOCs, apresentou resultados menos significativos devido às alterações estruturais decorrentes do excesso de carga. Com isso, pode-se perceber a influência da concentração de carga na identificação do ponto de saturação e nas propriedades de um compósito.

O processo de caracterização do novo material possibilitou a identificação de seus constituintes, através de infravermelho. Por meio de uma análise termogravimétrica, pode-se realizar um estudo do comportamento térmico do compósito, mostrando que a adição de carga não altera sua degradabilidade térmica, o que torna o material ideal para diversos processos. Além disso, pode-se realizar uma avaliação da organização estrutural e distribuição dos poros, os quais se mostraram mais próximos para os compósitos com concentração de 1% e 5%, em massa, quando comparados com a espuma polimérica pura. Já no compósito com maior quantidade de carga (10% m/m), houve uma fragmentação de algumas células, ocasionando regiões com poros bem maiores e menos uniformes.

Assim, o presente estudo apresentou uma alternativa com físico-química aplicável e viável para minimizar os efeitos causados pelos compostos orgânicos voláteis tanto ao meio ambiente, quanto à saúde humana. Este trabalho servirá, então, como referência para projetos futuros de filtros adsorptivos de VOCs, possibilitando um grande desenvolvimento de inovações tecnológicas utilizando compósitos de poliuretano para o ramo industrial, principalmente no setor de combustíveis.

6. REFERÊNCIAS

1. SOUZA, A.M., *Estudo de Emissões de Vapores Orgânicos no Carregamento de Gasolina em Caminhões-Tanque*, in *Engenharia Ambiental*. 2004, Universidade Federal da Bahia: Salvador. p. 169.
2. BELEM, C.P. and R.M.F. VARGAS, *Redução da Emissão de VOCs durante carga e descarga de hidrocarbonetos líquidos em indústrias petroquímicas*, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul: Porto Alegre.
3. SINGH, K.P., et al., *Vapor-Phase Adsorption of Hexane and Benzene on Activated Carbon Fabric Cloth: Equilibria and Rate Studies*. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2002. **41**(10).
4. BORKAR, C., D. TOMAR, and S. GUMMA, *Adsorption of Dichloromethane on Activated Carbon*. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2010. **55**(4).
5. SHEPHERD, A., *Activated Carbon Adsorption for Treatment of VOC Emissions*. 2001, CARBTROL Corporation: Boston
6. SCHIRMER, W.N., *Tratamento de Compostos Orgânicos Voláteis (VOC) em Refinarias de Petróleo - Principais Tecnologias*. 2008.
7. ROCHA, E.C., *Extração e Pré-concentração de Compostos Orgânicos Voláteis por Permeação em Membrana para Análise Cromatográfica*, in *Química Nova*. 2000.
8. VALENTE, A.L.P. and F. AUGUSTO, *Microextração por Fase Sólida*, in *Química Nova*. 2000.
9. PARREIRA, F.V. and Z.L. CARDEAL, *Amostragem de Compostos Orgânicos Voláteis no Ar Utilizando a Técnica de Microextração em Fase Sólida*, in *Química Nova*. 2005.
10. LEE, L.J., et al., *Polymer nanocomposite foams* *Composites Science and Technology*, 2005. **65**(15-16): p. 2344-2363.

11. HUNTER, P. and S.T. OYAMA, *Control of Volatile Organic Compound Emissions*. Vol. 1-2. 2000, New York: John Wiley & Sons. 279.
12. AGENCY, E.P., *Compilation of Air Pollutant Emission Factors*. , M.P. Group, Editor. 1995, U.S. EPA.
13. INSTITUTE, A.-A.P., *Recommended Practice for Specification of Evaporative Losses*. 1997.
14. CETESB, *Ar – Qualidade do ar*. 2010, Secretaria de Estado do Meio Ambiente.
15. BRASSEUR, G.P., J.J. ORLANDO, and G.S. TYNDALL, *Atmospheric Chemistry and Global Changes*. 1 ed. 1999, New York: Oxford University Press.
16. MARTINS, C.R., et al., *Ciclos de carbono, nitrogênio e enxofre: a importância na Química atmosférica*, in *Química Nova na Escola*. 2003.
17. BRAGA, A., L.A.A. PEREIRA, and P.H.N. SALDIVA, *Poluição Atmosférica e seus Efeitos na Saúde Humana*. 2002: Campinas.
18. BARBOSA, S.R.C.S., *Industrialização, Ambiente e Condições de Vida em Paulínia, SP. As Representações de Qualidade Ambiental e de Saúde para Médicos e Pacientes*. , in *Instituto de Filosofia e Ciências Humanas*. 1990, Universidade Estadual de Campinas: Campinas. p. 229.
19. BOWER, P.E., *Composite Materials*. 2000, Huntsville: The University of Alabama in Huntsville.
20. ORÉFICE, R.L., M.M. PEREIRA, and H.S. MANSUR, *Biomateriais: fundamentos e aplicações*. 1 ed. 2005, Rio de Janeiro: Cultura Médica. 538.
21. PADILHA, A.F., *Materiais de Engenharia: Microestrutura e Propriedades*, ed. H. SA. 2000.

22. WANKAT, P.C., *Rate controlled separations*. 1990, London: Elsevier Applied Science.
23. RUTHVEN, D.M., *Principles of adsorption and adsorption processes*. 1984: John Wiley & Sons.
24. TREYBAL, R.E., *Mass transfer operations*. 2 ed. 1968, Tokyo: Mcgraw-Hill. 717.
25. FIGUEIREDO, J.L., *Adsorção em sólidos porosos*. Vol. I. 1995, São Carlos: UFSCar.
26. CUSSLER, E.L., *Diffusion Mass transfer in fluid systems*. 2 ed. 1997: Cambridge University Press.
27. FIGUEIREDO, M.M., *Absorção – Colunas de Enchimento*, in *Cadernos de Eng. Química*. 1987, Universidade de Coimbra: Coimbra.
28. GEANKOPLIS, C.J., *Transport Processes and Separation Process Principles* 4ed. 2003: Prentice-Hall.
29. CONCAWE, *An assessment of the reproductive toxicity of gasoline vapour*. 2000, Brussels.
30. SILVA, A.S., *Avaliação da Capacidade de Remoção de Saxitoxinas por diferentes tipos de carvão ativado em pó (CAP) produzidos no Brasil*, in *Faculdade de Tecnologia*. 2005, Unb: Brasília.
31. SWIATKOWSKI, A., *Industrial carbon adsorbents*. 1998, Poland.
32. JAGUARIBE, E.F., et al., *The performance of actived carbons from sugarcane bagasse, babassu and coconut shells in removing residual chlorine*. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 2005. **22**(1): p. 41-47.
33. MASSCHELEIN, W.J., *Unit Processes in Drinking Water Treatment*. 1992, Nova York: Marcel Dekker.
34. SANTOS, P.S. and R. NAVAJAS, *Estudos sobre a Piro-Expansão de Vermiculitas Brasileiras* Vol. 27. 1981: Cerâmica.

35. FERRAZ, C.P., *Vermiculita – Um Importante Mineral Industrial*. 1971, EDUSP: São Paulo.
36. LIN, I., *Perlite and Vermiculite*. *Industrial Minerals*, 1998. **368**: p. 55-59.
37. MARTINS, J.M., *Processo Aperfeiçoado de Hidrofobização de Vermiculita Expandida*. Instituto Nacional da Propriedade Industrial, 1992.
38. CAVALCANTI, E.E.N., *Vermiculita*. *Sumário Mineral*, 2001: p. 117-118.
39. SANTOS, P.S., *Ciência e Tecnologia de Argilas*. 2 ed, ed. E. Blücher. 1989, São Paulo: Edgard Blücher.
40. VILAR, W.D., *Química e Tecnologia dos Poliuretanos* 3ed. 1999, Rio de Janeiro: Vilar Consultoria.
41. DOAK, K.W., *Ethylene Polymers*, in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, H.M. Mark, et al., Editors. 1986, John-Wiley & Sons: New York.
42. COUTINHO, F.M.B., I.L. MELLO, and L.C.S. MARIA, *Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações*, in *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. 2003. p. 1-13.
43. CANDIAN, L.M., *Estudo do Polietileno de Alta Densidade Reciclado para uso em Elementos Estruturais*, in *Escola de Engenharia de São Carlos (EESC)*. 2007, USP: São Carlos.
44. GUITIÁN, R., *Plástico Moderno*, in *Plástico Moderno*. 1995. p. 45-48.
45. MILES, D.C. and J.H. BRISTON, *Polymer Technology*, ed. T.P. Book. 1965, London: Temple Press Book
46. COWIE, J.M.G., *Polymers: Chemistry and Physics of Moderns Materials*. 1991, London: Blackie Academic & Professional.
47. SKOOG, D.A., F.J. HOLLER, and T.A. NIEMAN, *Princípios de Análise Instrumental*. 2002, Porto Alegre: Bookman.

48. MACKENZIE, R.C., *Thermochim.* Vol. 1. 1979: Acta.
49. EWING, G.W., *Métodos Instrumentais De Análise Química* Vol. 2. 1972: Edgard.
50. MANNHEIMER, W.A., *Microscopia dos Materiais: Uma Introdução.* 2002, Rio de Janeiro: e-paper.
51. REIMER, L., *Scanning electron microscopy: physics of image formation and microanalysis.* 1998: Springer. 527.
52. WILLIAMS, D.B. and C.B. CARTER, *The Transmission Electron Microscope.* 2 ed. 2009: Springer.
53. GOLDSTEIN, J., *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis.* 2003: Kluwer Academic/Plenum Publishers. 689.
54. EGERTON, R.F., *Physical principles of electron microscopy: an introduction to TEM, SEM, and AEM.* 2005: Springer. 202.
55. Silverstein, R.M., G.C. Bassler, and T.C. Morrill, *Identificação Espectrofotométrica de Compostos Orgânicos*, ed. ed., Rio de Janeiro: Ganabara.
56. Williams, D.H. and I. Fleming, *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry*, ed. ed. 1996.
57. Archondouli, P.S. and N.K. Kalfoglou, *Compatibilization and properties of PBT/PU polymeric alloys.* *Polymer*, 2001. **42**(8): p. 3489-3502.