

Tese de doutorado

MODIFICAÇÕES EM ESPUMAS DE POLIURETANO PÓS-COMERCIALIZADAS PARA SORÇÃO DE ÓLEOS DERRAMADOS EM ÁGUA DO MAR

Keslei Rosendo da Rocha

Natal, março de 2024



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
PROGRAMA DE RECURSOS HUMANOS
ENGENHARIA DE PROCESSOS EM PLANTAS DE PETRÓLEO,
GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS



Tese de doutorado

MODIFICAÇÕES EM ESPUMAS DE POLIURETANO
PÓS-COMERCIALIZADAS PARA SORÇÃO DE
ÓLEOS DERRAMADOS EM ÁGUA DO MAR

Orientador: Prof. Dr. Humberto Neves Maia de Oliveira

Coorientador: Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho

Natal/RN
março/2024

Keslei Rosendo da Rocha

MODIFICAÇÕES EM ESPUMAS DE POLIURETANO
PÓS-COMERCIALIZADAS PARA SORÇÃO DE ÓLEOS
DERRAMADOS EM ÁGUA DO MAR

Tese de Doutorado apresentada ao Corpo Docente do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química, sob a orientação do Prof. Dr. Humberto Neves Maia de Oliveira e coorientação do Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho.

Natal/RN
março/2024

Ficha catalográfica



Universidade Federal do Rio Grande do Norte
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ATA Nº 212

Aos catorze dias do mês de março do ano de dois mil e vinte e quatro, foi realizada a sessão de Defesa de Tese de Doutorado na qual o doutorando KESLEI ROSENDO DA ROCHA apresentou o trabalho intitulado "Modificações em espumas de poliuretano pós-comercializadas para sorção de óleos derramados em água do mar". A sessão iniciou às catorze horas e ocorreu de forma híbrida, onde os membros externos à Instituição participaram por videoconferência e o discente e demais membros da banca examinadora participaram de maneira presencial, no NUPEG I - UFRN. A banca foi constituída pelos doutores: Prof. HUMBERTO NEVES MAIA DE OLIVEIRA (Orientador e Presidente da banca, UFRN), Prof. OSVALDO CHIAVONE FILHO (Examinador Interno, UFRN), Prof. ANDRE ANDERSON COSTA PEREIRA (Examinador Externo ao Programa, UFRN), Prof. GILSON GOMES DE MEDEIROS (Examinador Externo ao Programa, UFRN), Prof. ALESSANDRO ALISSON DE LEMOS ARAÚJO (Examinador Externo à Instituição) e Prof. MANOEL REGINALDO FERNANDES (Examinador Externo à Instituição). Após a exposição do pós-graduando e a arguição da banca, o doutorando foi considerado Aprovado (APROVADO/REPROVADO), tendo sido lavrada esta ata, que vai assinada pelos examinadores e pelo discente. A versão final da Tese deverá ser submetida, via SIGAA, no prazo máximo de 60 dias, contemplando, caso necessário, as alterações definidas pelos membros da banca examinadora na folha de correção anexa. Conforme o Artigo 83 da Resolução 008/2022 - CONSEPE, o candidato apenas obterá o título se cumprir as exigências acima.

Dr. ALESSANDRO ALISSON DE LEMOS ARAÚJO

Examinador Externo à Instituição

Dr. MANOEL REGINALDO FERNANDES

Examinador Externo à Instituição

Dr. ANDRE ANDERSON COSTA PEREIRA, UFRN

Examinador Externo ao Programa

Dr. GILSON GOMES DE MEDEIROS, UFRN

Examinador Externo ao Programa

Dr. GILSON GOMES DE MEDEIROS, UFRN

Examinador Externo ao Programa

Dr. OSVALDO CHIAVONE FILHO, UFRN

Examinador Interno

Dr. HUMBERTO NEVES MAIA DE OLIVEIRA, UFRN

Presidente

KESLEI ROSENDO DA ROCHA

Doutorando

ROCHA, K. R. Modificações em espumas de poliuretano pós-comercializadas para sorção de óleos derramados em água do mar. 2024. 159 p. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Área de concentração: Engenharia Química. Linha de Pesquisa: Petróleo, Gás e Biocombustíveis, Natal – RN, Brasil, 2024.

RESUMO:

A exploração, o transporte e o refino do petróleo são fundamentais na movimentação da economia global. Ocasionalmente, derramamento de óleos são registrados em alto mar. A rápida contenção e remediação são fundamentais para evitar que, pela ação do vento e das ondas, os óleos sejam levados para os litorais. Os métodos atualmente empregados para remoção dos óleos em água não são isentos de falhas e carecem de constantes pesquisas para o desenvolvimento de métodos alternativos. Neste contexto, este trabalho propôs o uso de espumas de poliuretano pós-comercializadas para recuperação de óleos derramados em água do mar. Modificações superficiais foram realizadas para aumentar a seletividade das espumas por óleos e resultaram em aumentos de até 611% e 991% para as modificações com dissulfeto de molibdênio (MoS_2) e óxido de zinco (ZnO) nos sistemas com óleo lubrificante S46 e óleo motor 20W40, respectivamente. Estes resultados explicitam o sucesso da hidrofobização e lipofilicidade agregadas às espumas por meio das modificações realizadas. Os testes de reuso e resistência à compressão mecânica mostraram que, mesmo após 10 ciclos de sorção/dessorção, as espumas mantiveram a capacidade de recuperação dos óleos sem diferença estatisticamente significativa. Este resultado demonstra a potencialidade econômica das espumas modificadas graças à alta capacidade de reusabilidade apresentada. Os estudos cinéticos em sistemas água do mar-óleo mostraram que a velocidade de saturação depende da viscosidade do óleo, mas que os poros das espumas se saturam com os fluidos quase que instantaneamente e atingem o equilíbrio em menos de 40 s de exposição. Os modelos cinéticos de pseudosegunda ordem (Ho e McKay) e logístico (Richards e Verhulst) foram os que mais adequadamente descreveram o comportamento dos dados experimentais em todos os casos. Na sorção contínua, as modificações favoreceram a seletividade pelos óleos, porém o modo de operação do bombeamento de vácuo foi o fator de maior relevância, atingindo recuperações de até 99% dos óleos inicialmente derramados.

Palavras-chave: derramamento de óleo, meio ambiente, adsorção, polímeros.

ROCHA, K. R. Modifications to post-consumer polyurethane foams for sorption of spilled oils in seawater. 2024. 159 p. Postgraduate Program in Chemical Engineering. Area of study: Chemical Engineering. Research Line: Oil, Gas and Biofuels, Natal – RN, Brazil, 2024.

ABSTRACT:

The exploration, transportation, and refining of oil are fundamental to the global economy. Occasionally, oil spills in the ocean are reported. Rapid containment and remediation are essential to prevent oil from being carried to the coasts by wind and wave action. The methods currently used to remove oils in water are not free of flaws, and because of that, constant research to develop alternative methods is necessary. In this context, this work proposed the use of post-consumer polyurethane foams to recover oils spilled in seawater. Surface modifications were carried out to increase the selectivity of foams for oils and resulted in increases up to 611% and 991% for modifications with molybdenum disulfide (MoS_2) and zinc oxide (ZnO) in systems with S46 lubricating oil and 20W40 engine oil, respectively. These results show the success of hydrophobization and lipophilicity added to the foams through the modifications made. The reuse and resistance to mechanical compression tests showed that even after 10 sorption/desorption cycles, the foams kept their oil recovery capacity without a statistically significant difference. This result demonstrates the economic potential of modified foams thanks to their high reusability capacity. Kinetic studies on seawater-oil systems showed that the saturation speed depends on the viscosity of the oil, but that the foam pores are saturated with fluids practically instantly and reach equilibrium in less than 40 seconds of exposure. The pseudo-second order (Ho and McKay) and logistic (Richards and Verhulst) kinetic models were those (among all kinetics models studied) that most adequately described the behavior of the experimental data in all cases. In continuous sorption, the modifications favored oil selectivity, but the vacuum pumping operating mode was the most relevant factor, achieving recovery of up to 99% of the oils initially spilled.

Keywords: oil spill. Environment. Adsorption. Polymers.

Sumário

1. INTRODUÇÃO	18
1.1 Objetivo Principal	19
1.2 Objetivos específicos	19
2. ASPECTOS TEÓRICOS E ESTADO DA ARTE	22
2.1 Derramamento de petróleo	22
2.2 Eficiência de sorção	24
2.3 Seletividade: hidrofilidade vs lipofilicidade	25
2.4 Espuma de poliuretano (EPU)	26
2.5 Modificação de EPU para sorção de óleo	27
2.5.1 Dicalcogenetos de metais de transição (DMT)	29
2.6 Cinéticas de adsorção	30
3. MATERIAL E MÉTODOS	34
3.1 Material	35
3.2 Métodos	36
3.2.1 Enxerto com hastes de ZnO (óxido de zinco)	36
3.2.2 Revestimento com C ₁₆ H ₃₂ O ₂ (ácido hexadecanóico)	37
3.2.3 Combinação ZnO + C ₁₆ H ₃₂ O ₂	38
3.2.4 Impregnação com partículas de MoS ₂ (dissulfeto de molibdênio)	38
3.3 Caracterizações	38
3.4 Testes de sorção	40
3.4.1 Teste de sorção em sistema monocomponente – água destilada ou água do mar	40
3.4.2 Teste de sorção em sistema monocomponente - óleo	41
3.4.3 Teste de sorção em sistema multicomponente – água/óleo	41
3.4.4 Teste de reuso e de resistência à compressão mecânica	43
3.5 Cinéticas de sorção	43
3.6 Sistema de separação contínua	47
3.6.1 Aparato experimental	47
3.6.2 Testes de sorção contínua	48
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
4.1 Modificações	50
4.1.1 Enxerto com hastes de ZnO	50
4.1.2 Combinação ZnO + C ₁₆ H ₃₂ O ₂	52

4.1.3 Revestimento com $C_{16}H_{32}O_2$ e impregnação com partículas de MoS_2	54
4.1.4 Impregnação com partículas de MoS_2	54
4.2 Caracterização.....	57
4.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	57
4.2.2 Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS)	62
4.2.3 Tensão superficial	64
4.2.4 Difratomia de raios X (DRX).....	67
4.2.5 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR).....	67
4.2.6 Volume, densidade e porosidade das espumas.....	68
4.2.7 Propriedades físico-químicas da água destilada e água do mar	70
4.2.8 Propriedades físico-químicas e reológicas dos óleos	70
4.3 Testes de sorção	71
4.3.1 Teste de sorção em sistema monocomponente: água destilada e água do mar.....	71
4.3.2 Teste de sorção em sistema monocomponente: óleos	74
4.3.3 Teste de sorção em sistema multicomponente: água (destilada ou água do mar) - óleo diesel	78
4.3.4 Teste de sorção em sistema multicomponente: água (destilada ou água do mar) - petróleo.....	80
4.3.5 Teste de sorção em sistema multicomponente: água (destilada ou água do mar) - óleo lubrificante S46	82
4.3.6 Teste de sorção em sistema multicomponente: água (destilada ou água do mar) - óleo motor 20W40	84
4.4 Teste de reuso e resistência à compressão mecânica	86
4.5 Cinéticas de sorção	88
4.5.1 Cinética para o teste de sorção em sistema multicomponente água do mar (92%):(8%) óleo diesel.....	88
4.5.2 Cinética para o teste de sorção em sistema multicomponente água do mar (92%):(8%) petróleo	91
4.5.3 Cinética para o teste de sorção em sistema multicomponente água do mar (92%):(8%) óleo lubrificante S46.....	94
4.5.4 Cinética para o teste de sorção em sistema multicomponente água do mar (92%):(8%) óleo motor 20W40.....	97
4.6 Sistema contínuo de separação	101
4.7 Disposição final.....	107

4.8 Considerações finais.....	108
5 CONCLUSÕES	110
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	112
Apêndice	124

Lista de figuras

Figura 1. À esquerda, barreiras flutuantes de contenção. À direita, <i>skimmers</i>	23
Figura 2. Reações típicas da produção de EPU.....	26
Figura 3. Esquema experimental ilustrativo das etapas utilizadas para cumprir os objetivos deste trabalho.	34
Figura 4. Fluxograma das etapas experimentais deste trabalho.....	35
Figura 5. Aparato para separação óleo/água de forma contínua usando EPU pós-comercializada.	47
Figura 6. Primeiro estágio da reação para produção das hastes de ZnO.	50
Figura 7. Segundo estágio da reação para produção das hastes de ZnO.	50
Figura 8. Terceiro estágio da reação para produção das hastes de ZnO.	51
Figura 9. Quarto estágio da reação para produção das hastes de ZnO.....	51
Figura 10. Reação de produção de ZnO.	51
Figura 11. Modelo teórico da interação entre as hastes de ZnO e o poliuretano.	52
Figura 12. Estrutura do ácido hexadecanóico.	52
Figura 13. Modelo teórico de interação entre $C_{16}H_{32}O_2$ e ZnO.	53
Figura 14. Modelo teórico de interação entre $C_{16}H_{32}O_2$ e o poliuretano.....	54
Figura 15. Modelo teórico de interação entre MoS_2 e o poliuretano.....	55
Figura 16. Micrografias com aumento de 150x das EPU novas (N) e pós-comercializadas (PC): sem alteração (SA), revestidas com ácido hexadecanóico (AH), enxertadas com óxido de zinco (ZnO), com enxerto e revestimento combinados (ZnO/AH), impregnadas com bissulfeto de molibdênio (MoS_2).	57
Figura 17. Micrografias com aumento de 250x da espuma nova (N) e pós-comercializada (PC) após enxerto com óxido de zinco (ZnO); em destaque (aumento 10000x), hastes de ZnO com forma bem definida e medidas entre 1 μm e 3 μm	58
Figura 18. Micrografias com aumento de 250x da espuma nova (N) e pós-comercializada (PC) após enxerto com óxido de zinco (ZnO) e revestimento com ácido hexadecanóico (AH); em destaque (aumento 10000x), lâminas de ZnO/AH...	59
Figura 19. Micrografias com aumento de 250x da espuma nova (N) e pós-comercializada (PC) após impregnação com dissulfeto de molibdênio (MoS_2); em destaque (aumento 10000x), grânulos de MoS_2	59
Figura 20. Distribuição do diâmetro dos poros das espumas novas (N) e pós-comercializadas (PC): sem alteração (SA); alteradas com enxerto (ZnO); revestidas (AH); com modificação combinada (ZnO/AH) e impregnadas (MoS_2).	60

Figura 21. EDS das EPU novas (N) e pós-comercializadas (PC): sem alteração (SA), revestidas com ácido hexadecanóico (AH), enxertadas com óxido de zinco (ZnO), com enxerto e revestimento combinados (ZnO/AH), impregnadas com bissulfeto de molibdênio (MoS ₂).....	63
Figura 22. Ângulo de contato entre água do mar e a superfície das espumas novas (N) e pós-comercializadas (PC): sem alteração (SA), revestidas com ácido hexadecanóico (AH), enxertadas com óxido de zinco (ZnO), revestidas e enxertadas (ZnO/AH) e impregnadas com dissulfeto de molibdênio (MoS ₂).....	64
Figura 23. Ângulo de contato entre o óleo lubrificante S46 e a superfície das espumas novas (N) e pós-comercializadas (PC): sem alteração (SA), revestidas com ácido hexadecanóico (AH), enxertadas com óxido de zinco (ZnO), revestidas e enxertadas (ZnO/AH) e impregnadas com dissulfeto de molibdênio (MoS ₂); fotografias das espumas SA-PC e ZnO-PC com gotas de água do mar e de óleo lubrificante S46 sobre suas superfícies.....	66
Figura 24. Difractogramas das espumas novas (N) e pós-comercializadas (PC): sem alteração (SA), revestidas com ácido hexadecanóico (AH), enxertadas com óxido de zinco (ZnO), revestidas e enxertadas (ZnO/AH) e impregnadas com dissulfeto de molibdênio (MoS ₂).....	67
Figura 25. Espectros de infravermelho das espumas novas (N) e pós-comercializadas (PC): sem alteração (SA), revestidas com ácido hexadecanóico (AH), enxertadas com óxido de zinco (ZnO), revestidas e enxertadas (ZnO/AH) e impregnadas com dissulfeto de molibdênio (MoS ₂).....	68
Figura 26. Teste de sorção de água destilada nas espumas novas (N) e pós-comercializadas (PC): sem alteração (SA), revestidas com ácido hexadecanóico (AH), enxertadas com óxido de zinco (ZnO), revestidas e enxertadas (ZnO/AH) e impregnadas com dissulfeto de molibdênio (MoS ₂).....	72
Figura 27. Teste de sorção de água do mar nas espumas novas (N) e pós-comercializadas (PC): sem alteração (SA), revestidas com ácido hexadecanóico (AH), enxertadas com óxido de zinco (ZnO), revestidas e enxertadas (ZnO/AH) e impregnadas com dissulfeto de molibdênio (MoS ₂).....	73
Figura 28. Teste de sorção de óleo diesel nas espumas novas (N) e pós-comercializadas (PC): sem alteração (SA), revestidas com ácido hexadecanóico (AH), enxertadas com óxido de zinco (ZnO), revestidas e enxertadas (ZnO/AH) e impregnadas com dissulfeto de molibdênio (MoS ₂).....	74

Figura 29. Teste de sorção de petróleo nas espumas novas (N) e pós-comercializadas (PC): sem alteração (SA), revestidas com ácido hexadecanóico (AH), enxertadas com óxido de zinco (ZnO), revestidas e enxertadas (ZnO/AH) e impregnadas com dissulfeto de molibdênio (MoS ₂).	75
Figura 30. Teste de sorção de óleo lubrificante S46 nas espumas novas (N) e pós-comercializadas (PC): sem alteração (SA), revestidas com ácido hexadecanóico (AH), enxertadas com óxido de zinco (ZnO), revestidas e enxertadas (ZnO/AH) e impregnadas com dissulfeto de molibdênio (MoS ₂).	76
Figura 31. Teste de sorção de óleo motor 20W40 nas espumas novas (N) e pós-comercializadas (PC): sem alteração (SA), revestidas com ácido hexadecanóico (AH), enxertadas com óxido de zinco (ZnO), revestidas e enxertadas (ZnO/AH) e impregnadas com dissulfeto de molibdênio (MoS ₂).	77
Figura 32. Teste de sorção de água destilada e óleo diesel nas espumas novas (N) e pós-comercializadas (PC): sem alteração (SA), revestidas com ácido hexadecanóico (AH), enxertadas com óxido de zinco (ZnO), revestidas e enxertadas (ZnO/AH) e impregnadas com dissulfeto de molibdênio (MoS ₂).	79
Figura 33. Teste de sorção de água do mar e óleo diesel nas espumas novas (N) e pós-comercializadas (PC): sem alteração (SA), revestidas com ácido hexadecanóico (AH), enxertadas com óxido de zinco (ZnO), revestidas e enxertadas (ZnO/AH) e impregnadas com dissulfeto de molibdênio (MoS ₂).	80
Figura 34. Teste de sorção de água destilada e petróleo nas espumas novas (N) e pós-comercializadas (PC): sem alteração (SA), revestidas com ácido hexadecanóico (AH), enxertadas com óxido de zinco (ZnO), revestidas e enxertadas (ZnO/AH) e impregnadas com dissulfeto de molibdênio (MoS ₂).	81
Figura 35. Teste de sorção de água do mar e petróleo nas espumas novas (N) e pós-comercializadas (PC): sem alteração (SA), revestidas com ácido hexadecanóico (AH), enxertadas com óxido de zinco (ZnO), revestidas e enxertadas (ZnO/AH) e impregnadas com dissulfeto de molibdênio (MoS ₂).	81
Figura 36. Teste de sorção de água destilada e óleo lubrificante S46 nas espumas novas (N) e pós-comercializadas (PC): sem alteração (SA), revestidas com ácido hexadecanóico (AH), enxertadas com óxido de zinco (ZnO), revestidas e enxertadas (ZnO/AH) e impregnadas com dissulfeto de molibdênio (MoS ₂).	83
Figura 37. Teste de sorção de água do mar e óleo lubrificante S46 nas espumas novas (N) e pós-comercializadas (PC): sem alteração (SA), revestidas com ácido	

hexadecanóico (AH), enxertadas com óxido de zinco (ZnO), revestidas e enxertadas (ZnO/AH) e impregnadas com dissulfeto de molibdênio (MoS ₂).	83
Figura 38. Teste de sorção de água destilada e óleo motor 20W40 nas espumas novas (N) e pós-comercializadas (PC): sem alteração (SA), revestidas com ácido hexadecanóico (AH), enxertadas com óxido de zinco (ZnO), revestidas e enxertadas (ZnO/AH) e impregnadas com dissulfeto de molibdênio (MoS ₂).	84
Figura 39. Teste de sorção de água do mar e óleo motor 20W40 nas espumas novas (N) e pós-comercializadas (PC): sem alteração (SA), revestidas com ácido hexadecanóico (AH), enxertadas com óxido de zinco (ZnO), revestidas e enxertadas (ZnO/AH) e impregnadas com dissulfeto de molibdênio (MoS ₂).	85
Figura 40. Testes de reusabilidade com: MoS ₂ -PC no sistema água do mar (92%):(8%) diesel (A); água do mar (92%):(8%) petróleo (B); água do mar (92%):(8%) óleo lubrificante S46 (C); ZnO-PC no sistema água do mar (92%):(8%) óleo motor 20W40 (D).	86
Figura 41. Testes de resistência à compressão mecânica após 10 ciclos de sorção/dessorção com: MoS ₂ -PC no sistema água do mar (92%):(8%) diesel (A); água do mar (92%):(8%) petróleo (B); água do mar (92%):(8%) óleo lubrificante S46 (C); ZnO-PC no sistema água do mar (92%):(8%) óleo motor 20W40 (D).	87
Figura 42. Cinéticas para a sorção de água do mar e óleo diesel no sistema multicomponente água do mar (92%):(8%) diesel pelas espumas SA-PC (A), ZnO-PC (B) e ZnO/AH-PC (C).	89
Figura 43. Cinéticas para a sorção de água do mar e óleo diesel no sistema multicomponente água do mar (92%):(8%) diesel pelas espumas AH-PC (D) e MoS ₂ -PC (E).	90
Figura 44. Cinéticas para a sorção de água do mar e petróleo no sistema multicomponente água do mar (92%):(8%) petróleo pelas espumas SA-PC (A), ZnO-PC (B) e ZnO/AH-PC (C).	92
Figura 45. Cinéticas para a sorção de água do mar e petróleo no sistema multicomponente água do mar (92%):(8%) petróleo pelas espumas AH-PC (D) e MoS ₂ -PC (E).	93
Figura 46. Cinéticas para a sorção de água do mar e óleo lubrificante S46 no sistema multicomponente água do mar (92%):(8%) lubrificante S46 pelas espumas SA-PC (A), ZnO-PC (B) e ZnO/AH-PC (C).	95

Figura 47. Cinéticas para a sorção de água do mar e óleo lubrificante S46 no sistema multicomponente água do mar (92%):(8%) lubrificante S46 pelas espumas AH-PC (D) e MoS ₂ -PC (E).....	96
Figura 48. Cinéticas para a sorção de água do mar e óleo motor 20W40 no sistema multicomponente água do mar (92%):(8%) óleo motor 20W40 pelas espumas SA-PC (A), ZnO-PC (B) e ZnO/AH-PC (C).....	98
Figura 49. Cinéticas para a sorção de água do mar e óleo motor 20W40 no sistema multicomponente água do mar (92%):(8%) óleo motor 20W40 pelas espumas AH-PC (D) e MoS ₂ -PC (E).....	99
Figura 50. 3ª condição de operação no sistema água do mar (92%):(8%) óleo lubrificante S46 com a espuma ZnO-PC: com a bomba desligada, a espuma é saturada na interface óleo-água, suspensa e, então, a bomba é acionada até sucção completa dos fluidos adsorvidos na espuma.....	107

Lista de tabelas

Tabela 1. Variação na massa após as modificações das espumas novas (N) e pós-comercializadas (PC): sem alteração (SA); alteradas com enxerto (ZnO); revestidas (AH); com modificação combinada (ZnO/AH) e impregnadas (MoS ₂).....	55
Tabela 2. Diâmetro médio dos poros das espumas novas (N) e pós-comercializadas (PC): sem alteração (SA); alteradas com enxerto (ZnO); revestidas (AH); com modificação combinada (ZnO/AH) e impregnadas (MoS ₂).....	61
Tabela 3. Volume, densidade e porosidade das espumas novas (N) e pós-comercializadas (PC): sem alteração (SA), revestidas com ácido hexadecanóico (AH), enxertadas com óxido de zinco (ZnO), revestidas e enxertadas (ZnO/AH) e impregnadas com dissulfeto de molibdênio (MoS ₂).	69
Tabela 4. Propriedades físico-químicas da água destilada e salina utilizada nos testes de sorção	70
Tabela 5. Propriedades físico-químicas e reológicas dos óleos utilizados nos testes de sorção.....	71
Tabela 6. Resultados dos testes de sorção no sistema de separação contínuo sob a 1ª condição de operação com as espumas novas (N) e pós-comercializadas (PC): sem alteração (SA), revestidas com ácido hexadecanóico (AH), enxertadas com óxido de zinco (ZnO), revestidas e enxertadas (ZnO/AH) e impregnadas com dissulfeto de molibdênio (MoS ₂).....	102
Tabela 7. Resultados dos testes de sorção no sistema de separação contínuo sob a 2ª condição de operação com as espumas novas (N) e pós-comercializadas (PC): sem alteração (SA), revestidas com ácido hexadecanóico (AH), enxertadas com óxido de zinco (ZnO), revestidas e enxertadas (ZnO/AH) e impregnadas com dissulfeto de molibdênio (MoS ₂).....	104
Tabela 8. Resultados dos testes de sorção no sistema de separação contínuo sob a 3ª condição de operação com as espumas novas (N) e pós-comercializadas (PC): sem alteração (SA), revestidas com ácido hexadecanóico (AH), enxertadas com óxido de zinco (ZnO), revestidas e enxertadas (ZnO/AH) e impregnadas com dissulfeto de molibdênio (MoS ₂).....	106

CAPÍTULO I
INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

Muitas pesquisas vêm sendo realizadas para o desenvolvimento de novas fontes de energia renováveis e limpas. No entanto, o petróleo ainda é a fonte principal que move a indústria global. Paralelo a isso, a preocupação com o meio ambiente vem sendo exaustivamente discutida devido à importância do tema. Organismos internacionais, comunidades científicas e países que detêm alto poder de influência, como a Noruega, por exemplo, dona do maior fundo soberano existente, vêm pressionando as indústrias globais a adotarem amplas modificações na busca da redução dos impactos ambientais promovidos pelos seres humanos (ANDERSEN; GULBRANDSEN, 2020; ZHANG, Xiang; YOUSAF, 2020). Dentre os grandes desafios da indústria petrolífera, está o controle e remediação de danos ambientais causados por acidentes envolvendo derramamento de petróleo e seus derivados. Infelizmente, tanto no Brasil (SOARES *et al.*, 2020) como mundo afora (FINGAS, 2017), grandes vazamentos de óleo já foram registrados, causando danos aos mais diversos biomas.

Quando ocorre um vazamento em alto mar, o óleo tende a flutuar devido à alta insolubilidade e sua menor densidade em relação à água do mar. Além de estancar a fonte que está causando o vazamento, uma das medidas mais importantes se baseia na contenção das manchas de óleo, geralmente através do uso de barreiras de contenção flutuantes. Por meio desta técnica, o óleo contido precisará ser bombeado (por *skimmers*) para reservatórios nos navios de forma a removê-lo do mar, levando consigo um grande volume de água devido ao movimento ondulatório. Este é um dos maiores impedimentos desta técnica, uma vez que demanda grandes volumes de tanques coletores, além de exigir posterior separação e tratamento de todo volume de material coletado (HOANG; CHAU, 2018).

Entre as diversas técnicas alternativas de separação de óleo em água que vêm sendo pesquisadas, a sorção por materiais porosos flexíveis se destaca pela sua capacidade de separação e pela possibilidade de reuso após dessorção, como é o caso das espumas poliméricas (KO *et al.*, 2020; LI, H.; LIU; YANG, 2012). De uma forma geral, a alta capacidade de sorção do óleo e baixa sorção de água são parâmetros que estão diretamente ligados à oleofinidade (alta afinidade da espuma por compostos apolares) e à hidrofobicidade (baixa afinidade da espuma por compostos polares), respectivamente (GAO *et al.*, 2016). Para ser considerado um bom sorvente para a separação óleo/água, espera-se que o material seja capaz de

sorver em seus poros a maior quantidade possível de óleo e, conseqüentemente, o mínimo possível de água.

Algumas estruturas poliméricas sorvem fluidos de ambas as polaridades, tornando-as inadequadas para promover separação. No entanto, é possível modificar esse comportamento pelo simples revestimento com uma substância que aumente consideravelmente sua oleofinidade (KO *et al.*, 2020). Espumas de poliuretano, por exemplo, não são ideais para separação óleo/água, pois sorvem ambas as substâncias em elevadas quantidades. Todavia, quando revestida com uma estrutura polimérica oleofílica, é possível aumentar consideravelmente sua capacidade de separação de óleos derramados em água (LI, H.; LIU; YANG, 2012).

Uma das principais fontes de poliuretano são os colchões, que muitas vezes são 100% compostos por este polímero. Devido a falhas na legislação ambiental, é comum encontrar colchões pós-comercializados descartados irregularmente pelas cidades brasileiras. Desde 2014, o Brasil produz mais de 1 milhão de m³ de novas espumas de poliuretano por dia, o que aumenta a necessidade de estudos sobre sua reutilização e reciclagem (GROTTO; HEMKEMEIER; ROSSATO, 2020).

Nos últimos anos, um grupo de substâncias vêm chamando a atenção de pesquisadores no mundo todo: os dicalcogenetos de metais de transição, tais como o dissulfeto de tungstênio (WS₂), dissulfeto de molibdênio (MoS₂) e o disseleneto de molibdênio (MoSe₂), por exemplo. O dissulfeto de molibdênio, o mais comum dos dicalcogenetos, apresenta uma estrutura 2D e é formado por monocamadas ligadas por Van der Waals, o que confere a ele características apolares que, inclusive, vêm sendo pesquisadas como forma de melhoramento para estruturas de sorção (GAO *et al.*, 2016).

1.1 Objetivo Principal

Recuperar espumas de poliuretano pós-comercializadas promovendo sua reciclagem a partir de modificações superficiais para reutilização na recuperação de óleos derramados em água do mar.

1.2 Objetivos específicos

I – Obter espuma de poliuretano pós-comercializada descartada na natureza para realização dos experimentos;

- II – Adquirir espuma de poliuretano nova com as mesmas características químicas da pós-comercializada para efeito de comparação quanto ao estado de uso das espumas;
- III – Realizar modificações superficiais de baixa complexidade e custo nas espumas novas e pós-comercializadas (enxerto com óxido de zinco; revestimento com ácido hexadecanóico; impregnação com dissulfeto de molibdênio);
- IV - Caracterizar as espumas novas e pós-comercializadas antes e após as modificações (microscopia eletrônica, espectroscopia de energia dispersiva; ângulo de contato; espectroscopia de infravermelho; difratometria de raios X);
- V – Promover testes de sorção estáticos e dinâmicos em sistemas mono e multicomponente e comparar desempenho das espumas;
- VI – Realizar testes de reusabilidade e de resistência à compressão mecânica das espumas com melhor desempenho nos testes de sorção multicomponente;
- VII – Estudar a cinética de adsorção para todas as espumas pós-comercializadas, modificadas ou não, utilizando modelos matemáticos apropriados (Lagergren – pseudoprimeira ordem; Ho & McKay – pseudosegunda ordem; Weber e Morris – difusão intrapartícula; Elovich – quimiosorção; Richards e Verhulst – logístico);
- VIII – Adaptar as espumas para separação de óleos derramados em água do mar de forma contínua em sistema com bombeamento a vácuo;
- IX – Estudar e propor solução de descarte final para as espumas modificadas e impregnadas com óleos.

Os capítulos subsequentes desta tese estão esquematizados da seguinte forma: capítulo II - Aspectos Teóricos e Estado da Arte, em que é apresentada uma revisão dos principais assuntos que compõem a tese e também são apresentados trabalhos científicos atuais que sustentam e possibilitam comparações dos resultados obtidos; capítulo III – Material e Métodos, no qual são apresentados os reagentes, equipamentos, equações e técnicas empregadas nas etapas experimentais e de tratamento de dados; capítulo IV – Resultados e Discussão, em que os resultados são detalhadamente apresentados e discutidos com constante confronto com a literatura mundial; capítulo V – Conclusões, em que são apresentadas as conclusões obtidas frente aos objetivos estabelecidos. Complementando o texto, são apresentadas as Referências Bibliográficas e os Apêndices.

CAPÍTULO II

ASPECTOS TEÓRICOS

E ESTADO DA ARTE

2. ASPECTOS TEÓRICOS E ESTADO DA ARTE

2.1 Derramamento de petróleo

O Brasil ocupou em 2023 a 9ª posição no *ranking* dos maiores produtores de petróleo do mundo, com uma produção diária estimada em cerca de 3 milhões de barris de petróleo (ANP, 2023). Embora existam fazendas produtoras de petróleo em terras brasileiras, a extração em alto mar é a fonte majoritária do óleo que é distribuído pelas refinarias do país. E é em alto mar que se encontra o pré-sal, uma das maiores reservas de petróleo do mundo. O petróleo localizado no pré-sal é extraído nas chamadas “águas profundas”, que são assim chamadas pois podem facilmente chegar a 8 km de profundidade, o que torna o Brasil e a Petrobrás líderes mundiais na extração de petróleo a tamanha profundidade (MORAIS, 2014).

A importância do petróleo para a sociedade atual é incontestável. Combustíveis para veículos, massa asfáltica, produção de plástico e fertilizantes, por exemplo, são apenas algumas das aplicações para o petróleo e seus derivados. No entanto, são muitos os impactos causados pelo uso dos destilados e subprodutos do petróleo, como, por exemplo, o aumento das emissões do CO₂ e o aumento exponencial da contaminação dos biomas pela presença de plásticos descartados incorretamente.

Infelizmente, durante o processo de extração e transporte de petróleo pode ocorrer derramamento acidental. Acidentes com derramamento de petróleo no mar têm sido frequentes tanto no Brasil (SOARES *et al.*, 2020) como mundo afora (FINGAS, 2017). Em 2010, no Golfo do México, um vazamento no poço *Deepwater Horizon* derramou no mar um volume estimado de 3.190.000 de barris de petróleo, se tornando letal para milhares de aves, peixes e outras diversas espécies marinhas (NOAA, 2016). Em 2011, na baía de Campos, Rio de Janeiro, a empresa americana Chevron foi a responsável pelo vazamento de 3700 barris de petróleo em alto mar após erros na interpretação da geologia e da fluidodinâmica do poço (ANP, 2012). Em 2019, ao longo de mais de 3000 km da costa brasileira, atingindo mais de mil praias, manchas de petróleo de origem desconhecida contaminaram areias e corais (SOARES *et al.*, 2020).

Como forma de evitar o espalhamento do petróleo derramado, geralmente usam-se barreiras flutuantes de contenção que funcionam como um cerco. Assim, evita-se que as ondas dissipem as manchas de óleo. Posteriormente, separadores do tipo *skimmers* podem ser utilizados bombeando o petróleo para dentro de

reservatórios em navios a eles conectados (HOANG; CHAU, 2018), conforme ilustrado na Figura 1. O maior desafio para esse modelo é a condição do mar que, quando muito agitado, dificulta a sorção da camada de óleo e introduz tanto água como óleo nos reservatórios. Outro problema é que, caso haja presença de detritos, estes podem causar entupimento dos *skimmers* e interromper seu funcionamento.

Figura 1. À esquerda, barreiras flutuantes de contenção. À direita, *skimmers*.



Fonte: (LIMER, 2015).

Além do uso de *skimmers*, outras técnicas são comumente aplicadas na recuperação do óleo derramado no mar. Evaporação, por exemplo, ocorre naturalmente para os compostos mais voláteis. Os compostos menos voláteis permanecem flutuando no mar (HUYNH *et al.*, 2021). A incineração é outra opção muito utilizada principalmente quando a camada de óleo contida no cerco é espessa e concentrada o suficiente para que a queima se mantenha. No entanto, tanto a evaporação natural como a incineração do óleo são técnicas que produzem gases tóxicos que podem causar doenças cardiorrespiratórias e psicológicas nos seres humanos (ALEXANDER *et al.*, 2018; WEI *et al.*, 2019). Outra técnica de remediação do impacto causado pelos óleos derramados é o uso de dispersantes químicos que são aplicados principalmente quando o cerco com boias de contenção não é eficaz, desta forma os dispersantes aumentam a solubilidade dos óleos impedindo que cheguem até as praias (HUYNH *et al.*, 2021; ZHU *et al.*, 2022). No entanto, a dispersão não anula a presença do óleo e, portanto, seus efeitos ainda afetarão a natureza.

Diante das diversas técnicas alternativas de separação de óleo em água que vêm sendo pesquisadas, a sorção por materiais porosos flexíveis se destaca pela sua capacidade de separação e pela possibilidade de reuso após dessorção, como é o

caso das espumas poliméricas, por exemplo (KO *et al.*, 2020; LI, H.; LIU; YANG, 2012). De uma forma geral, a alta capacidade de sorção do óleo e baixa capacidade de sorção de água são parâmetros que estão diretamente ligados à oleofinidade (alta afinidade da espuma por compostos apolares) e à hidrofobicidade (baixa afinidade da espuma por compostos polares), respectivamente (GAO *et al.*, 2016). Para ser considerado um bom sorvente para a separação óleo/água, espera-se que o material seja capaz de sorver em seus poros a maior quantidade possível de óleo e, conseqüentemente, o mínimo possível de água.

2.2 Eficiência de sorção

Sorver, em uma definição física, é um processo de aspiração, de impregnação de uma determinada substância (adsorvato) em uma superfície sorvente (adsorvente), sendo uma associação dos processos de absorção e adsorção (KOUSKSOU *et al.*, 2014). Enquanto o adsorvente é sempre sólido, o fluido a ser adsorvido pode ser gás ou líquido (adsorvato). Diferentes materiais sorventes são propostos na literatura e, quando comparados, é possível observar que alguns materiais têm uma capacidade de sorção muito maior que outros, tornando-os muito atrativos quanto ao seu custo e benefício.

El Gheriany *et al.* (2020) investigaram o uso das cascas de laranja para a sorção de óleo de motor veicular, assim como óleo diesel. Foi observado que a capacidade de sorção das cascas ficou entre 3 e 5 g·g⁻¹ para os três tipos de óleos estudados. Já Oliveira *et al.* (2020) observaram que as fibras de algodão-seda estudadas foram capazes de sorver 58,46 ± 6,73 g·g⁻¹ de diesel. Após agitação, 85% do óleo permanecia sorvido no algodão-seda, o que indicou alta capacidade de retenção do material sorvido. Embora o primeiro estudo tenha como apelo o uso de rejeitos agroindustriais abundantes na região de estudo, o segundo estudo mostra ampla vantagem nos resultados de sorção do diesel. É importante salientar que a escolha do método alternativo de recuperação de óleos derramados depende que os processos em desenvolvimento sejam capazes de superar os atualmente utilizados, tanto no tocante ao barateamento quanto na eficiência.

Nesse contexto, vários são os caminhos apontados na literatura para o aumento da eficiência de sorção na separação de misturas, sendo a seletividade do material sorvente um dos parâmetros mais importantes.

2.3 Seletividade: hidrofiliidade vs lipofilicidade

A capacidade de sorção de líquidos oleosos demanda uma estrutura química que tenha alta capacidade de selecionar estruturas apolares em detrimento das polares (SHIRAKI; YOKOYAMA, 2020).

Em um derramamento de petróleo e/ou outros combustíveis no mar, a estrutura oleosa tende a flutuar devido à sua menor densidade quando comparada com a água. No entanto, a separação entre os líquidos acontece graças à sua diferença de polaridade: estruturas oleosas são apolares enquanto que a água é polar, o que se explica através do fato dos óleos apresentarem baixo coeficiente de solubilidade (KS) em água. Para que um material seja considerado efetivamente sorvente e capaz de promover separação óleo/água, espera-se que ele tenha afinidade por apenas uma das estruturas e, obrigatoriamente, por aquela que esteja em menor quantidade. No caso dos derramamentos, os óleos dispersos na água sempre estão em menor quantidade se levado em conta a quantidade de água nos oceanos. Assim, o material sorvente deverá ter alta afinidade pela espécie oleosa (lipofilicidade) e baixa afinidade pela água (hidrofobicidade).

O sucesso no desenvolvimento de materiais altamente sorventes e seletivos pode estar em modificações na superfície dos poros, assim como no aumento destes. Muitas vezes, tais modificações são em escala nano ou micro, o que permite uma baixa demanda de reativos, um menor número de operações unitárias (etapas de modificação) e, conseqüentemente, um baixo custo no processo de modificação superficial. Ko *et al.* (2020) sintetizaram espuma de dimetil polissiloxano e a impregnaram com MoS₂. Esta nano modificação permitiu à espuma uma sorção de 100% da própria massa em óleos presentes na água de porão de navios. Já Li *et al.* (2012) revestiram espumas de poliuretano com uma microcamada de lauril metacrilato, que é um polímero altamente apolar. Os resultados mostraram que o simples revestimento causou uma queda de até 50% na sorção de água enquanto que a sorção de diesel foi elevada em até 27%, alcançando uma capacidade de sorção de até 69 g·g⁻¹.

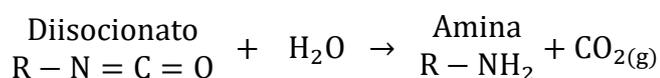
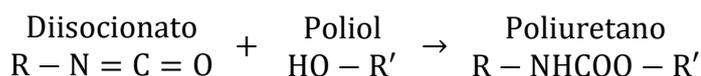
Dentre as diversas espumas sólidas que vêm sendo estudadas como material adsorvente, a de poliuretano, presente na maioria dos estofados e colchões comerciais, se destaca justamente pela sua abundância em setores industriais e domésticos além de possuir um menor custo das matérias primas utilizadas para sua produção.

2.4 Espuma de poliuretano (EPU)

De acordo com Cangemi *et al.* (2009), os poliuretanos ocupam a sexta posição no mercado de polímeros no mundo, sendo majoritariamente destinado à fabricação de assentos e colchões. Os colchões de poliuretano são polímeros complexos obtidos a partir de reações com uma série de compostos: aminas responsáveis por catalisar a reação de expansão da água com o isocianato; estanho como agente reativo na reação de polimerização do isocianato com o polioliol (que é o álcool principal da reação); copolímero de polioliol, que aumenta a capacidade de suportar peso; silicone como agente surfactante e que favorece a reação; diisocianato de tolueno, sendo este junto com o polioliol os dois reagentes fundamentais para a formação do produto final (VILAR, 1998).

O processo de produção das EPU pode, genericamente, ser representado de acordo com a Figura 2, em que a reação de polimerização entre o diisocianato e polioliol produzem o poliuretano. Juntamente com esta reação, o diisocianato reage também com a água e, além de produzir poliuréia (amina), produz também gás CO₂ que, por sua vez, desenvolve pequenos caminhos, poros, interconectados em uma estrutura 3D (VILAR, 1998). Estrutura esta responsável pela expansão da espuma.

Figura 2. Reações típicas da produção de EPU.



Fonte: Adaptado de Vilar (1998).

Colchões, destino mais frequente e com maior volume de EPU produzidas, são motivos de grandes preocupações por parte das autoridades ambientais visto que não são de fácil transporte e, devido a falhas na legislação ambiental, é comum encontrar colchões pós-comercializados descartados irregularmente pelas cidades brasileiras. Desde 2014, o Brasil vem produzindo mais de 1 milhão de m³ de novas EPU por dia, o que aumenta a necessidade de estudos sobre sua reutilização e reciclagem (GROTTO; HEMKEMEIER; ROSSATO, 2020). Embora não exista um levantamento nacional para identificar a quantidade de colchões descartados, um exemplo vem da

cidade de Itapevi, na grande São Paulo, com 200 mil habitantes. Com a instalação de eco pontos pela cidade, a prefeitura recolheu no ano de 2019, em um único bairro, 185 colchões e 569 sofás de espuma (ITAPEVI, 2019). Essas espumas foram destinadas a aterros sanitários.

Por meio de pesquisa é esperado que seja possível agregar valor a essas espumas em vez de descartá-las, simplesmente. Por isso, pesquisadores de todo mundo vêm buscando formas de reaproveitar as EPU como, por exemplo, na reciclagem mecânica das espumas, em que parte da espuma pós-comercializada é misturada aos produtos para formar uma nova, sem que haja perdas significativas na qualidade do produto (CANGEMI; SANTOS; CLARO, 2009). Outra possibilidade que vem sendo estudada para o reaproveitamento das EPU é através do seu uso como sorventes para derramamento de óleos (LI, B. *et al.*, 2015; NIKKHAH *et al.*, 2015; ZHANG, Shifeng *et al.*, 2022). No entanto, as características físicas e químicas destas espumas as tornam pouco seletivas. Desta forma, tanto água como o óleo derramado são sorvidos em grandes quantidades, o que torna as espumas inadequadas para este fim. Como forma de contornar este problema, modificações químicas e/ou físicas podem ser realizadas nos poros e canais das EPU para aumentar a seletividade pelos óleos em detrimento da água de forma a viabilizar sua atuação nos derramamentos de óleos no mar.

2.5 Modificação de EPU para sorção de óleo

Shiraki e Yokoyama (2020) avaliam que métodos físicos e químicos podem ser utilizados para alterar a seletividade das espumas, sendo que os métodos físicos são mais limitados e visam alterações da topografia da superfície (através de cortes e tratamentos térmicos, por exemplo). Já métodos químicos são mais eficientes para o poliuretano, pois podem ser aplicados em superfícies lisas e podem penetrar em todo o material. Assim, altera-se a afinidade da estrutura polimérica.

Joy *et al.* (2020) promoveram alterações em EPU através da impregnação de óxido de grafeno e MoS₂. As espumas foram sintetizadas junto aos reagentes impregnantes. Os resultados mostraram que as EPU modificadas alcançaram entre 83% e 94% de seletividade pelo óleo e que, após 55 ciclos de sorção/dessorção, mais de 80% do óleo permanecia sorvido, o que indicou que a capacidade de sorção se manteve elevada mesmo após longa série de reuso. Quando comparadas, as EPU

sem modificações e as modificadas apresentaram capacidade de sorção de diesel em água igual a 111,68% e 402,15%, respectivamente.

Sittinun *et al.* (2020) modificaram EPU através da incorporação de fibras de celulose extraídas de aguapés. Com o acréscimo destas fibras insolúveis, aumentou-se a hidrofobicidade das EPU assim como o volume dos macroporos. As espumas modificadas foram capazes de sorver $12,49 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ de óleo de motor derramado em água.

Jamsaz e Goharshadi (2020) estudaram a modificação em EPU através da impregnação por partículas de conchas-do-mar moídas + epóxi. As espumas modificadas foram cerca de 7 vezes mais eficientes em sorver óleo hidráulico que as espumas não modificadas, alcançando até $42,17 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ em capacidade de sorção. As espumas modificadas não sofreram perda no volume após 10 ciclos de compressões, enquanto as não modificadas reduziram seu volume pela metade após o mesmo número de ciclos.

Nikkhah *et al.* (2015) sintetizaram EPU associando aos reagentes nanopartículas de argila (nanoargila). As espumas sintetizadas sem adição das nanopartículas foram capazes de sorver $18,5 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ de petróleo leve em água, o que representou cerca de 14% menos sorção que as espumas modificadas, que com 3% (m/m) de nanoargila alcançaram sorção máxima de $21,50 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$.

Li *et al.* (2012) revestiram espumas de poliuretano com lauril metacrilato a partir de técnicas de enxerto (*grafting*). A espuma sem modificação foi capaz de sorver $39,75 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ de diesel disperso em água. Isto representou 15,39% menos sorção se comparado com os $46,98 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ sorvidos com as espumas revestidas com lauril metacrilato.

Keshavarz *et al.* (2015) sintetizaram EPU e associaram carvão ativado à sua estrutura. Quando sem receber nenhuma modificação, as EPU foram capazes de sorver $20,38 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ de petróleo leve em água. Isto representou 25% menos sorção quando comparadas às espumas modificadas com carbono ativado (1% m/m), onde alcançaram-se $27,15 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ de sorção máxima.

Santos *et al.* (2017) estudaram a associação de lignina em EPU. As espumas sem modificação tiveram sorção máxima de $18,64 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ de petróleo bruto em água, o que representou 35,5% menos sorção que as espumas modificadas com 10% (m/m) de lignina, que chegaram a atingir sorção máxima de $28,90 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$.

Já Wang e Geng (2015) revestiram EPU com nanopartículas de sílica. As espumas sem modificação sorveram $17,8 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ de petróleo bruto em água, o que representou 30,46% menos sorção que aquela alcançada através das espumas modificadas, que atingiram $25,60 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ de sorção máxima.

Por fim, Li *et al.* (2015) revestiram EPU com micro hastes de ZnO e também com ácido palmítico. As espumas sem modificação tiveram sorção máxima de $23 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ de petróleo bruto disperso em água. Isso representou 47,7% menos sorção que aquela observada nas espumas modificadas. Estas alcançaram sorção máxima de $44 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$.

Entre as diversas estratégias de modificação de espumas, uma classe de compostos químicos vem ganhando destaque: os dicalcogenetos de metais de transição. São assim chamados por associarem dois grupos da tabela periódica: os calcogênios (elementos da família do oxigênio, grupo 16 da tabela periódica) e os metais de transição (em especial os elementos de transição externa).

2.5.1 Dicalcogenetos de metais de transição (DMT)

Dentre os DMT mais pesquisados estão o WS_2 , MoS_2 e MoSe_2 . O dissulfeto de molibdênio, o mais comum dos dicalcogenetos, apresenta uma estrutura 2D e é formado por monocamadas ligadas por Van der Waals, o que confere a ele características apolares (GAO *et al.*, 2016).

Gao *et al.* (2016) estudaram a impregnação de MoS_2 em espumas de resina melamínica. Após testes, a espuma impregnada foi capaz de sorver 93% de sua massa em óleo diesel e 158% para o clorofórmio. Após 1000 ciclos de compressão a 50%, a espuma modificada não sofreu alteração no formato original.

Krasian *et al.* (2019) estudaram a capacidade de separação na interface óleo/água de uma mistura híbrida de dois dicalcogenetos, MoS_2 e WS_2 , em malhas de ácido polilático. Quando comparados os resultados, as malhas de ácido polilático impregnadas com a mistura híbrida foram 190% superiores na capacidade de sorção do que as malhas sem alterações.

Já Ko *et al.* (2020) sintetizaram espumas de dimetil polissiloxano revestidas com MoS_2 e estudaram sua capacidade de sorver diferentes substâncias apolares. Em todos os casos, a capacidade de sorção foi acima de 97% para compostos como

hexano e óleo de canola, assim como para água de porão de navios petroleiros, por exemplo.

2.6 Cinéticas de adsorção

Para se entender o comportamento da capacidade de sorção pelas espumas, estudos cinéticos e de equilíbrio são amplamente utilizados. Enquanto a cinética busca estudar a capacidade de sorção pelas espumas dentro de um período de tempo, as isotermas permitem a compreensão do equilíbrio entre adsorvente (espuma) e adsorvato (fluido).

Vários modelos cinéticos são estudados para identificar qual o mecanismo controlador do processo de sorção. Alguns exemplos de mecanismos são a transferências de massa para os poros com ou sem reação química. Alguns dos modelos cinéticos mais clássicos são os de Lagergren de pseudoprimeira ordem (LAGERGREN, 1898), Ho e McKay de pseudosegunda ordem (HO; MCKAY, 1999), Weber e Morris de difusão intrapartícula (WEBER; MORRIS, 1963), Elovich de quimiosorção (ROGINSKY; ZELDOVICH, 1934) e logístico de Richards (RICHARDS, 1959).

O modelo cinético de pseudoprimeira ordem descrito por Lagergren é pioneiro no estudo da adsorção de fluidos em superfícies sólidas e está embasada na capacidade de adsorção pelo sólido. Avalia-se, principalmente, se a adsorção é controlada por difusão externa e se independe da concentração do fluido a ser adsorvido. O modelo pode apresentar dificuldade em representar cinéticas de curto intervalo de tempo, o que pode impactar processos de adsorção muito rápidos ou que ocorrem instantaneamente. Para contornar esta deficiência, pode-se extrapolar os dados experimentais para um modelo com tempo tendendo ao infinito ou por técnicas de tentativa e erro (LAGERGREN, 1898).

O modelo cinético de pseudosegunda ordem teorizado por Ho e McKay também visa a modelagem da capacidade de sorção do sólido, mas não enfrenta tantas restrições de faixa de tempo e, portanto, pode ser utilizado em todo o tempo de contato entre adsorvato e adsorvente. Esse modelo cinético depende da quantidade de fluido adsorvido na superfície do sólido e da quantidade que foi sorvida no estado de equilíbrio (HO; MCKAY, 1999).

Tanto o modelo de pseudoprimeira ordem como o de pseudosegunda ordem tem como teoria o gradiente de concentração como força motriz majoritária para o

fenômeno de transporte. Por exemplo, uma espuma (adsorvente) seca quando adicionada a um sistema água-óleo (adsorvatos) não tem inicialmente nenhuma quantidade de água ou óleo em seus sítios, mas a partir do contato a diferença de concentração será a força motriz para o transporte de água e óleo para os poros e canais da espuma ao longo do tempo (HO; MCKAY, 1999).

Diferentes mecanismos podem controlar os perfis cinéticos, sendo a difusão o mais comum deles. Se o adsorvato é transportado do sistema/mistura/solução para o adsorvente através de difusão intrapartícula, então provavelmente o comportamento seja mais bem previsto por um modelo ligado à teoria de difusão intrapartícula derivada da lei de Fick. Esta lei prevê que o filme líquido que envolve o sólido tem contribuição desprezível e que a difusão intrapartícula é quem controla de forma majoritária o mecanismo de adsorção. O modelo desenvolvido por Weber e Morris é um exemplo de difusão intrapartícula (WEBER; MORRIS, 1963).

A adsorção física (fisiosorção) e a adsorção química (quimiosorção) constituem os dois tipos de adsorção existentes. Os dois tipos podem acontecer tanto separadamente quanto de forma simultânea. Na fisiosorção, as forças intermoleculares de atração de Van der Waals retêm o fluido sorvido no adsorvente. Embora estejam presentes em toda a superfície do adsorvente, estas forças são fracas pois são originárias da atração entre dipolo-dipolo (polar) ou dipolo induzido (apolar), mas não há mudança de natureza e a massa de fluido sorvido dependerá mais do adsorvente do que do adsorvato (MASEL, 1996).

Já na quimiosorção há interação entre a superfície sólida do adsorvente e a superfície líquida ou gasosa do adsorvato. Há um enlace entre os elétrons que provoca mudança na natureza do fluido sorvido graças ao rearranjo dos orbitais. No entanto, o rearranjo orbital nem sempre se comporta como um típico enlace, covalente ou iônico, por exemplo, podendo apresentar um rearranjo incompleto com mudança parcial (MASEL, 1996). O modelo cinético de Elovich considera a quimiosorção ao presumir que a superfície sólida do adsorvente é energeticamente não homogênea e que a interação entre adsorvente e adsorvato, assim como a dessorção, não afetam de forma significativa a cinética de adsorção (ROGINSKY; ZELDOVICH, 1934). Esta cinética foi originalmente desenvolvida para modelar a adsorção de gases em superfícies sólidas, mas vem mostrando elevada adequabilidade para adsorção de líquidos (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

O modelo logístico apresenta um comportamento sinodal que inicialmente foi proposto por F. J. Richards para descrever o comportamento do crescimento

populacional de plantas e, posteriormente, para modelar crescimento de micro-organismos (RICHARDS, 1959). Os primeiros modelos foram descritos como função ou curva logística generalizada, que é uma das funções de perfil sigmoide. A forte redução da transferência de massa do adsorvato para o sólido adsorvente é uma característica deste modelo, caracterizada pelo decréscimo da inclinação da curva de rápida ascensão que passa a tender ao equilíbrio. Modelos logísticos são tipicamente utilizados em adsorção quando há uma rápida adsorção nos momentos iniciais de contato seguido por uma rápida redução na adsorção causada pela saturação dos sítios do adsorvente, o que produz a curva tipicamente sigmoide (YAN; VIRARAGHAVAN; CHEN, 2001).

CAPÍTULO III
MATERIAL E MÉTODOS

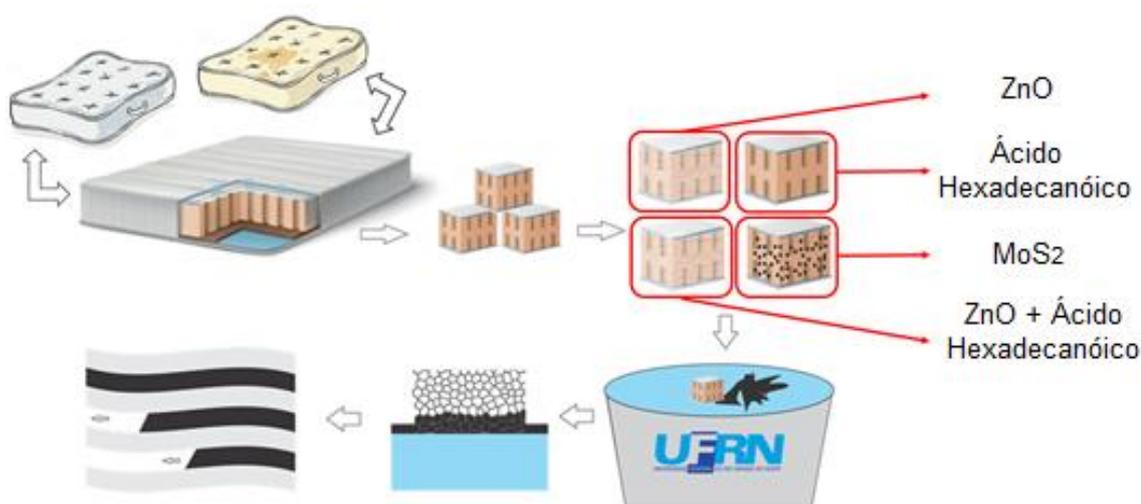
3. MATERIAL E MÉTODOS

Um colchão de espuma de poliuretano pós-comercializado foi obtido em situação de descarte irregular no município de Natal, RN. A espuma não apresentava danos físicos ou compactação mecânica, mas apresentava marcas de uso, como manchas provavelmente de suor e/ou urina, além de pelos e poeira. Um dos principais critérios de escolha da espuma em questão foi a presença do seu rótulo comercial, pois este forneceu informações como fabricante, lote e densidade.

O rótulo informou que a espuma tem densidade D23. Isto significa que foram utilizados 23 kg de reagentes para cada m^3 de espuma sintetizada (ABNT, 2011). Este nível de densidade fica dentro da faixa de 14 a 50 $kg \cdot m^{-3}$, o que caracteriza a espuma em questão como sendo flexível (VILAR, 1998).

Na Figura 3, está ilustrado o esquema experimental utilizado neste trabalho. Após aquisição do colchão de poliuretano pós-comercializado, comprou-se um colchão novo com as mesmas características informadas no rótulo da espuma pós-comercializada. Como ilustrado na Figura 3, ambas as espumas (novas e pós-comercializadas), foram cortadas em tamanhos padronizados, quimicamente modificadas e utilizadas em testes de sorção de óleos derramados em água do mar. O desempenho na recuperação dos óleos por cada espuma foi avaliado e comparado, assim como foram comparados os desempenhos entre a espuma nova e pós-comercializada visando avaliar a influência da condição de uso das espumas.

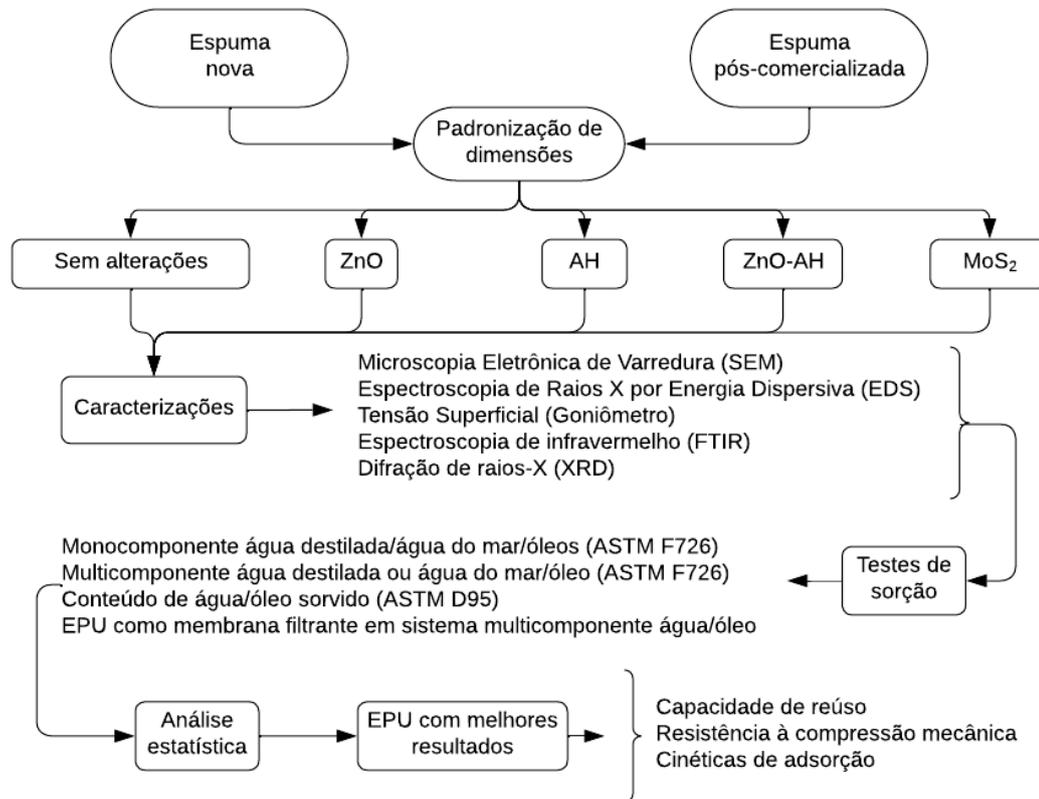
Figura 3. Esquema experimental ilustrativo das etapas utilizadas para cumprir os objetivos deste trabalho.



Fonte: autor (2024).

Na Figura 4, está apresentado o esquema detalhado em fluxograma para as etapas de execução deste trabalho.

Figura 4. Fluxograma das etapas experimentais deste trabalho.



Fonte: autor (2024).

3.1 Material

Espumas de poliuretano de densidade D23 (23 kg de matéria prima por m³ de espuma (ABNT, 2011)) foram cortadas em cubos de volume aproximado de 1 cm³ com uso de lâminas de bisturi de precisão. Foram utilizadas espumas novas e espumas pós-comercializadas, ambas de mesma densidade comercial (D23). Para cada uma das espumas, 4 modificações diferentes foram feitas para futura avaliação da influência de tais modificações na capacidade de sorção de estruturas oleosas: 1 - espuma enxertada com hastes de ZnO; 2 - espuma revestida com ácido hexadecanóico; 3 - combinação das modificações 1 e 2; 4 - espuma impregnada com MoS₂. As modificações 1, 2 e 3 foram adaptadas a partir da metodologia de Li *et al.* (2015).

Antes de qualquer teste e/ou modificação, todas as espumas foram lavadas por 15 min em uma cuba ultrassônica (*SolidSteel*, modelo SSBu 3,8 L, Brasil) de 45 kHz de frequência por 15 min, a 35 °C, imersas em uma mistura de iguais proporções de água destilada e etanol anidro. O objetivo desta etapa foi a remoção de possíveis impurezas nos poros, especialmente das espumas pós-comercializadas. Em seguida, todas as espumas foram secas em estufa (*SolidSteel*, modelo SSE30L, Brasil) a 60 °C até que a massa da amostra não sofresse alteração (massa constante).

Os reagentes acetato de zinco di-hidratado, hidróxido de potássio, nitrato de zinco hexa-hidratado, hexametilenotetramina, Sudan IV, etanol anidro, hexano, metanol anidro e ácido hexadecanóico, todos em grau analítico, foram obtidos através da fornecedora Dinâmica, Brasil. O dissulfeto de molibdênio micronizado com pureza mínima de 99% foi obtido a partir da ER, Brasil. O óleo diesel, óleo motor 20W40 e a terebintina foram obtidos em versão comercial da Distribuidora BR, Brasil. O óleo lubrificante S46 foi obtido junto à Montreal, Brasil. O petróleo foi obtido junto à empresa 3R, Guamaré, RN. A água do mar foi obtida no litoral de Natal, RN (5°52'04.7"S 35°10'40.9"W) e filtrada em papel de filtro faixa azul para a remoção de areia e outros detritos sólidos, assim como algas.

3.2 Métodos

3.2.1 Enxerto com hastes de ZnO (óxido de zinco)

A partir da adaptação da metodologia de Li *et al.* (2015), uma solução de $10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de acetato de zinco di-hidratado e uma solução de $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de hidróxido de potássio, ambas com metanol anidro como solvente, foram preparadas com auxílio de balões volumétricos. Gota a gota, a solução de hidróxido de potássio foi adicionada à solução de acetato de zinco di-hidratada até a faixa de pH ser estabilizada entre 10 e 11, monitorada via peagômetro (B-Max, modelo PH009, China).

Posteriormente, a solução resultante foi transferida para um béquer de 250 mL de capacidade e agitada em agitador mecânico (Tecnal, modelo TE-139, Brasil) a 510 rpm por 90 min. Em seguida, todo o conteúdo foi vertido em tubos cônicos (tubos do tipo Falcon) para centrifugação a 3500 rpm por 10 min (Thermo Scientific, modelo Sorvall ST 16/16R, Alemanha). O sobrenadante foi descartado e o precipitado foi ressuspensionado via vórtex (Labnet, modelo S0200, Brasil) com mistura em proporções

iguais de metanol e água destilada. O processo de ressuspensão e centrifugação foi repetido por 3 vezes para remoção dos íons não reagidos.

O precipitado final foi, então, ressuspendido em água destilada dentro de um béquer de 250 mL de capacidade em volume suficiente para que as espumas ficassem encobertas. A proporção utilizada foi de 1 g de precipitado para cada 50 mL de água destilada. Após 5 min imersas, as espumas sofreram leve compressão manual para eliminar o excesso de solução e foram curadas em estufa a vácuo (FANEM, modelo E099EV, Brasil) por 12 min a 170 °C e – 27 inHg. Todo o processo desde a imersão foi repetido mais duas vezes para maior fixação das hastes de ZnO.

As espumas resultantes do processo supracitado foram, então, imersas em uma solução formada pela mistura de $3 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de nitrato de zinco hexa-hidratado e $3 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de hexametilenotetramina, ambas utilizando água destilada como solvente, e preparadas em um béquer de 250 mL de capacidade. O volume preparado foi o suficiente para manter as espumas submersas durante todo o processo: metade do volume para a solução de nitrato e a outra metade para a solução de hexametilenotetramina. O béquer, selado com vidro de relógio e filme plástico, foi mantido em banho termostaticado (Tecnal, modelo TE-184, Brasil) a 90 °C por 3 h.

Por fim, as espumas foram lavadas com água destilada, levemente comprimidas para remover o excesso de líquido e deixadas em estufa (SolidSteel, modelo SSE30L, Brasil) a 60 °C até secagem completa.

3.2.2 Revestimento com $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$ (ácido hexadecanóico)

Espumas foram imersas em uma solução de $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de ácido hexadecanóico usando etanol anidro como solvente. A solução, após ser preparada em balão volumétrico, foi transferida para um béquer de 250 mL de capacidade em volume suficiente para manter as espumas submersas durante todo o experimento. O béquer foi selado com um vidro de relógio e o sistema mantido em repouso por 48 h em temperatura ambiente ($24 \text{ °C} \pm 3 \text{ °C}$). Cumprido o tempo, as espumas foram lavadas com uma solução de iguais proporções de água destilada e etanol anidro, levemente comprimidas para remoção do excesso de líquido e secas em estufa (SolidSteel, modelo SSE30L, Brasil) a 60 °C até não haver variação na massa da amostra (massa constante).

3.2.3 Combinação ZnO + C₁₆H₃₂O₂

As espumas obtidas através da técnica de enxerto de hastes de ZnO (subitem 3.2.1) foram imersas em uma solução de 10⁻² mol·L⁻¹ de ácido hexadecanóico usando etanol anidro como solvente. A solução, após ser preparada em balão volumétrico, foi transferida para um béquer de 250 mL de capacidade em volume suficiente para manter as espumas submersas durante todo o experimento. O béquer foi selado com um vidro de relógio e o sistema mantido em repouso por 48 h em temperatura ambiente (24 °C ± 3 °C). Cumprido o tempo, as espumas foram lavadas com uma solução composta por água destilada e etanol anidro (em proporções iguais), levemente comprimidas para remoção do excesso de líquido e secas em estufa (SolidSteel, modelo SSE30L, Brasil) a 60 °C até não haver variação na massa da amostra (massa constante).

3.2.4 Impregnação com partículas de MoS₂ (dissulfeto de molibdênio)

Uma massa de 200 mg de MoS₂ foi dissolvida em 200 mL de etanol anidro em um béquer de 250 mL. A solução foi sonicada em potência máxima (frequência 20 kHz e potência 550 W) em um disruptor de células ultrassônico com macroponteira de 13 mm (ECO-SONICS, modelo QR550, Brasil) por 1 h. A solução resultante foi vertida em um béquer de 250 mL e as espumas foram inseridas e mantidas submersas por 5 min. Em seguida, foram secas em estufa a vácuo (FANEM, modelo E099EV, Brasil) por 12 min a 170 °C e – 27 inHg. Todo o processo, desde a imersão das espumas, foi repetido 3 vezes para maior fixação do MoS₂, conforme metodologia adaptada de Gao *et al.* (2016).

3.3 Caracterizações

A morfologia, a superfície e os poros das espumas foram observados a partir de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e os principais elementos presentes foram quantificados através de Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios X (EDS) (Jeol, modelo JSM - 6610LV, Japão). A distribuição e o diâmetro médio dos poros das espumas, assim como seus desvios mínimo e máximos, foram determinados por meio do *software* de uso livre ImageJ (<https://imagej.nih.gov/ij/download.html>). O procedimento está detalhado no Apêndice A.

A difração de raios X (DRX) foi realizada sob os seguintes parâmetros: voltagem de 40 kV, corrente de 40 mA, comprimento de onda (λ) = 1,5418 Å, com tubo de cobre em um difratômetro (Bruker, modelo D8 Advance, Alemanha). A Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foi realizada sob as seguintes especificações: sistema óptico de feixe simples, separador de feixe de germânio revestido com KBr, detector DLATGS, resolução 1 cm⁻¹, exatidão de comprimento de onda \pm 125 cm⁻¹ e relação sinal/ruído 30000/1 (Shimadzu, modelo I Raffinity-1, Japão).

A hidrofobicidade e a lipofilicidade das espumas foram avaliadas a partir das medidas do ângulo de contato fruto da tensão superficial entre a superfície das espumas e as gotas de água/óleo. A análise foi realizada pela técnica do goniômetro (Kruss, modelo DSA 100, Alemanha).

Algumas propriedades físico-químicas da água destilada e água do mar foram estudadas. A temperatura foi determinada por meio de termômetro de mercúrio com escala graduada e calibrada. O pH foi determinado a partir de um peagômetro digital (Ion, modelo PHB-500, Brasil). A turbidez foi aferida a partir de um turbidímetro digital (Merck, modelo Turbiquant 1100T, Alemanha). A condutividade foi medida em um condutivímetro de bancada (Bel, modelo W12D, Brasil). A salinidade foi determinada com um salinômetro portátil (Vodex, modelo VX100SG, Inglaterra). A densidade foi aferida por meio de volumetria/gravimetria com auxílio de um picnômetro de vidro calibrado.

Propriedades físico-químicas e reológicas dos óleos utilizados foram determinadas. A temperatura foi obtida por meio de termômetro de mercúrio com escala graduada e calibrada. A densidade foi aferida por meio de volumetria/gravimetria com auxílio de um picnômetro de vidro calibrado em temperatura ambiente. A viscosidade cinemática foi determinada tanto em temperatura ambiente quanto a 40 °C (ASTM, 2017) através de um viscosímetro do tipo Copo Ford (DidáticaSP, modelo 35866, Brasil).

A porosidade das espumas foi determinada adaptando-se a técnica descrita por Wu *et al.* (2019). As espumas secas foram inseridas em um recipiente com etanol anidro em volume suficiente para ficarem cobertas pelo líquido por 24 h. Em seguida, foram removidas com o auxílio de pinças metálicas deixando escoar o excesso por 30 ± 3 s e, então, transferidas para um vidro de relógio sobre uma balança analítica tarada. O cálculo se deu por meio da Equação 1. A média simples de 6 amostras foi utilizada para o cálculo da porosidade de cada tipo de espuma.

$$\text{Porosidade (\%)} = \frac{M_2 - M_1}{\rho \cdot V} \cdot 100 \quad \text{Equação 1}$$

Em que:

M_2 = massa da espuma após imersão em álcool (g);

M_1 = massa da espuma seca (g);

ρ = densidade do álcool $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$;

V = volume da espuma antes da imersão no álcool calculado a partir de: largura x comprimento x profundidade (cm^3).

As dimensões das espumas foram determinadas com o auxílio de um paquímetro e os dados obtidos foram inseridos na Equação 2 (WU, Fan *et al.*, 2019) para o cálculo da densidade. A média simples de 6 amostras foi utilizada para o cálculo da densidade de cada tipo de espuma.

$$\rho = \frac{m}{V} \quad \text{Equação 2}$$

Em que:

ρ = densidade $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$;

m = massa da espuma (g);

V = volume da espuma calculado a partir de: largura x comprimento x profundidade (cm^3).

3.4 Testes de sorção

3.4.1 Teste de sorção em sistema monocomponente – água destilada ou água do mar

O teste de capacidade de sorção de água foi realizado adaptando-se as metodologias ASTM F726 (ASTM, 2012) e Li *et al.* (2012). Para tanto, 50 mL de água destilada (ou de água do mar) foram adicionados em um frasco Erlenmeyer de 100 mL. A espuma a ser testada, previamente pesada, foi adicionada. Em triplicata, os frascos foram acomodados em um agitador orbital (Satra, modelo KLA-210, Brasil) que foi ajustado para uma agitação a 150 rpm por 15 min e com amplitude de aproximadamente 2,5 cm.

Concluído o tempo, o sistema foi deixado repousar por 2 min. A espuma foi recolhida por uma das pontas com o auxílio de uma pinça e permaneceu suspensa para escoar o excesso de líquido por 30 ± 3 s. Foi, então, transferida para um vidro de relógio previamente pesado. A massa foi registrada em balança analítica e o cálculo foi realizado conforme Equação 3.

$$\text{Massa de líquido sorvido por grama de espuma (g}\cdot\text{g}^{-1}) = \frac{M_2 - M_1}{M_1} \quad \text{Equação 3}$$

Em que:

M1: massa da espuma seca (g);

M2: massa da espuma após o teste (g).

3.4.2 Teste de sorção em sistema monocomponente - óleo

Em um béquer de 50 mL de capacidade, metade do volume foi preenchido com o óleo a ser testado. A espuma a ser avaliada foi cuidadosamente inserida e deixada flutuar livremente por 10 min. Em seguida, recolheu-se a espuma por uma das pontas com o auxílio de uma pinça permitindo-se escoar o óleo excedente por 30 ± 3 s. Em seguida, transferiu-se para um vidro de relógio previamente pesado e a massa foi registrada por meio de uma balança analítica. O cálculo foi realizado conforme a Equação 3. O teste foi realizado adaptando-se as metodologias ASTM F726 (ASTM, 2012) e Li *et al.* (2012). Os testes foram realizados em triplicata.

3.4.3 Teste de sorção em sistema multicomponente – água/óleo

O teste foi realizado adaptando-se as metodologias ASTM F726 (ASTM, 2012), ASTM D95 (ASTM, 2013) e Li *et al.* (2012). Para tanto, 46 mL de água (destilada ou água do mar) e 4 mL do óleo a ser testado foram adicionados em um frasco Erlenmeyer de 100 mL. A espuma a ser testada, previamente pesada, foi adicionada. Em triplicata, os frascos foram acomodados em um agitador orbital (Satra, modelo KLA-210, Brasil) que foi ajustado para uma agitação a 150 rpm por 15 min e com amplitude de aproximadamente 2,5 cm. Concluído o tempo, a sistema foi deixado repousar por 2 min. A espuma foi recolhida por uma das pontas com o auxílio de uma pinça e o excesso de líquido foi deixado escoar por 30 ± 3 s. Depois, transferiu-se a

espuma para um balão de fundo redondo de 500 mL de capacidade previamente pesado. O sistema balão + espuma foi pesado e acoplado a um sistema de destilação integrado a um *trap* (Dean Stark). Terebintina foi usada como solvente, com faixa de destilação entre 151 °C e 240 °C, adicionada em volume suficiente para cobrir a espuma. A destilação foi conduzida até o volume de água no *trap* de destilação ser constante. O volume de água lido no *trap* graduado foi convertido para massa através da densidade (relativa à temperatura do momento da análise), conforme a Equação 4. Já a massa de óleo sorvido foi determinada por meio da Equação 5.

$$\rho = \left(\frac{m}{V}\right) \quad \text{Equação 4}$$

Em que:

ρ : densidade ($\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) da água na temperatura do experimento (disponível em tabelas de densidade);

m: massa de água sorvida pela espuma no experimento (g);

V: volume de água lida na graduação do *trap* de destilação (mL).

$$\text{Massa de óleo sorvido por grama de espuma (g}\cdot\text{g}^{-1}) = \frac{M1-M2-M3-M4}{M4} \quad \text{Equação 5}$$

Em que:

M1: massa do balão + espuma pós teste de sorção (g);

M2: massa do balão seco (g);

M3: massa de água obtida a partir da Equação 4 (g);

M4: massa da espuma seca (g).

A partir da Equação 4, torna-se possível obter a massa de água sorvida por grama de espuma utilizada, conforme Equação 6:

$$\text{Massa de água sorvida por grama de espuma (g}\cdot\text{g}^{-1}) = \frac{M3}{M4} \quad \text{Equação 6}$$

Em que:

M3: massa de água obtida a partir da Equação 4 (g);

M4: massa da espuma seca (g).

3.4.4 Teste de reuso e de resistência à compressão mecânica

Para avaliação da capacidade de reuso, as espumas foram submetidas a 10 ciclos de sorção/dessorção no sistema multicomponente água do mar:óleo. A dessorção foi realizada através de uma morsa/torno (Vertex, modelo BVV3, Taiwan) com força de aperto de 1300 kgf. Com o auxílio de um paquímetro, as espumas foram medidas entre cada teste no intuito de verificar a compactação das espumas (redução do volume aparente).

3.5 Cinéticas de sorção

Dados de sorção foram obtidos a partir dos testes no sistema multicomponente água do mar (92%):(8%) óleo (diesel ou lubrificante S46 ou motor 20W40 ou petróleo) desde o momento $t = 0$ s até $t = 60$ s com intervalos de 5 s, totalizando 12 pontos coletados para cada sistema. A montagem experimental foi idêntica à descrita no subitem 3.4.3. No primeiro ponto ($t = 5$ s), com o sistema já em agitação, a espuma suspensa em uma pinça metálica foi deixada cair livremente na interface líquida. Após 5 s de contato, a espuma foi imediatamente recolhida pela pinça e o excesso escoou por 30 ± 3 s. Em seguida, procedeu-se para a determinação da quantidade de água e óleo sorvida, conforme descrito no subitem 3.4.3. O mesmo foi feito para os demais pontos experimentais até $t = 60$ s. Todos os testes foram replicados 6 vezes (sextuplicada).

O primeiro modelo adotado para a modelagem cinética dos dados experimentais foi o modelo de pseudoprimeira ordem de Lagergren (LAGERGREN, 1898), apresentado na Equação 7.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \quad \text{Equação 7}$$

Em que:

k_1 = constante da taxa de adsorção (s^{-1});

q_e = massa adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio ($g \cdot g^{-1}$);

q_t = massa adsorvida por grama de adsorvente no tempo t ($g \cdot g^{-1}$).

Para determinação da constante k_1 , a equação diferencial ordinária (EDO), descrita pela Equação 7, foi linearizada por meio de integração resultando na Equação 8.

$$\ln(q_e - q_t) = -k_1 \cdot t + \ln q_e \quad \text{Equação 8}$$

Por semelhança com a equação da reta ($y = ax + b$), um gráfico com abscissa t e ordenada $\ln(q_e - q_t)$ foi plotado e um ajuste de tendência linear foi aplicado. A inclinação calculada corresponde ao “a” da equação da reta e, conseqüentemente, ao valor de k_1 . Da mesma maneira, o intercepto calculado corresponde ao “b” da equação da reta e ao valor de $\ln q_e$ na Equação 8.

Aplicou-se a exponencial (e) em ambos os lados da Equação 8 para remoção do logaritmo natural (\ln), resultando, assim, na Equação 9. O valor de k_1 determinado a partir da Equação 8 foi utilizado juntamente com os dados experimentais de q_e entre $t = 0$ s e $t = 60$ s para a plotagem da curva cinética descrita pelo modelo da Equação 9.

$$q_t = q_e \cdot (1 - e^{-k_1 \cdot t}) \quad \text{Equação 9}$$

O segundo modelo cinético utilizado foi o de pseudosegunda ordem de Ho e Mckay (HO; MCKAY, 1999), apresentado na Equação 10.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad \text{Equação 10}$$

Em que:

k_2 = constante da taxa de adsorção ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$);

q_e = massa adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$);

q_t = massa adsorvida por grama de adsorvente no tempo t ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$).

O mesmo mecanismo de linearização e semelhança com a equação da reta utilizado na cinética de pseudoprimeira ordem foi utilizado para o modelo de pseudosegunda ordem. Após integração da EDO na Equação 10, chegou-se à Equação 11. Após rearranjo da Equação 11, chegou-se à Equação 12.

$$\frac{t}{(q_e - q_t)} = k_2 \cdot t + \frac{1}{q_e^2} \quad \text{Equação 11}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e} \cdot t + \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} \quad \text{Equação 12}$$

A constante k_2 e os valores de q_e foram obtidos pela plotagem do gráfico com abscissa t e ordenada $\frac{t}{q_t}$. A inclinação da reta de tendência linear do gráfico plotado retornou o valor corresponde de $\frac{1}{q_e}$ e o intercepto retornou o valor correspondente a $\frac{1}{k_2 \cdot q_e^2}$. A partir destas igualdades, foi possível determinar q_e e k_2 , respectivamente.

Os valores de q_t do modelo cinético foram calculados conforme a Equação 13, obtida a partir do rearranjo da Equação 12.

$$q_t = \frac{k_2 \cdot q_e^2 \cdot t}{1 + k_2 \cdot q_e \cdot t} \quad \text{Equação 13}$$

O terceiro modelo cinético utilizado foi o de Weber e Morris (WEBER; MORRIS, 1963) apresentado na Equação 14.

$$q_t = K_d \cdot t^{0,5} + C \quad \text{Equação 14}$$

Em que:

q_t = massa adsorvida por grama de adsorvente no tempo t ($g \cdot g^{-1}$);

K_d = coeficiente de difusão intrapartícula ($g \cdot g^{-1} \cdot s^{-0,5}$);

t = tempo ($s^{0,5}$);

C = constante do modelo relacionada à resistência difusiva ($g \cdot g^{-1}$).

Após a plotagem do gráfico com ordenada q_t e abscissa $t^{0,5}$, aplicou-se a linha de tendência. A partir do cálculo da inclinação e do intercepto, os valores de K_d e da constante C foram obtidos, respectivamente. Com estes valores determinados, os valores de q_t foram obtidos desde $t = 0$ s até $t = 60$ s.

O quarto modelo cinético utilizado é baseado no modelo conhecido como Elovich (ROGINSKY; ZELDOVICH, 1934), apresentado na Equação 15. Após integração da EDO, o modelo se torna linearizado conforme a Equação 16.

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \cdot e^{-\beta q_t} \quad \text{Equação 15}$$

$$q_t = \frac{1}{\beta} \cdot \ln(1 + \alpha \cdot \beta \cdot t) \quad \text{Equação 16}$$

Em que:

q_t = massa adsorvida por grama de adsorvente no tempo t ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$);

α = taxa de adsorção inicial ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$); β = constante de dessorção ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$);

t = tempo (s).

Após integração e aplicação de condições de contorno semelhantes às aquelas utilizadas na cinética de pseudoprimeira ordem (Lagergren), a Equação 16 se torna a Equação 17.

$$q = \frac{1}{\beta} \cdot \ln(t) + \frac{1}{\beta} \cdot \ln(\alpha \cdot \beta) \quad \text{Equação 17}$$

Um gráfico com ordenada “ q ” e abscissa “ $\ln(t)$ ” foi plotado. Uma linha de tendência linear foi traçada e a inclinação e o intercepto resultaram nos valores correspondentes a $\frac{1}{\beta}$ e $\frac{1}{\beta} \cdot \ln(\alpha \cdot \beta)$, respectivamente. A partir dessas igualdades, foi possível determinar β e α , respectivamente.

O quinto e último modelo cinético utilizado foi o logístico, também conhecido como curva de Richards (RICHARDS, 1959), muito semelhante ao proposto anteriormente por Verhulst (BACAËR, 2011). O modelo é apresentado na Equação 18 em forma de equação diferencial ordinária e, de forma simplificada, na Equação 19.

$$\frac{dq}{dt} = c \cdot q \cdot \left(1 - \frac{q}{a}\right) \quad \text{Equação 18}$$

$$q_t = \frac{a}{1 + b \cdot e^{-c \cdot t}} \quad \text{Equação 19}$$

Em que:

q_t = massa adsorvida por grama de adsorvente no tempo t ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$);

a ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$), b e c (s^{-1}) = constantes do modelo; t = tempo (s).

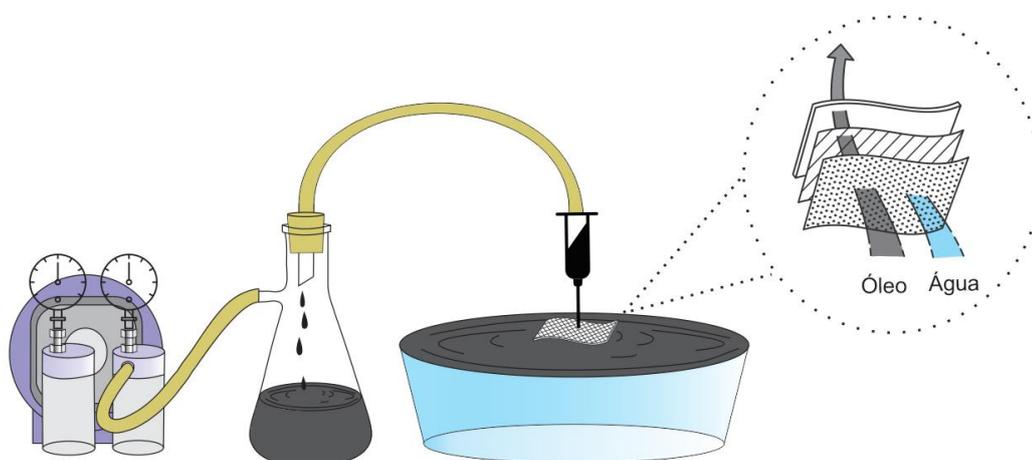
A determinação das constantes do modelo foi realizada através da ferramenta *solver* do *software* Excel. Para tanto, calculou-se a soma residual dos quadrados e presumiram-se três valores iniciais para as constantes a, b e c do modelo. Na ferramenta *solver*, definiu-se como objeto a célula correspondente à soma residual dos quadrados para valores mínimos (pois quanto menor for a soma dos resíduos, melhor a adequação do modelo aos dados experimentais). Em seguida, alteraram-se as células variáveis para abranger, ao mesmo tempo, as células correspondentes às constantes a, b e c do modelo. O método de solução foi o *Generalized Reduced Gradient* (GRG) não linear. O mecanismo descrito está ilustrado no Apêndice Q.

3.6 Sistema de separação contínua

3.6.1 Aparato experimental

A montagem do sistema de separação contínua está ilustrada na Figura 5. Foi utilizada uma bomba de vácuo (Prismatec, modelo 131 2VC, Brasil) para promover pressão diferencial e succionar os fluidos através da EPU. Como forma de evitar o afogamento da bomba, um kitassato foi adicionado como intermediário de forma a reter os líquidos succionados. Uma seringa de 3 mL com agulha de diâmetro 1,2 mm (canhão rosa) foi utilizada para fixar a EPU e para direcionar a pressão de sucção de forma que todo líquido tenha que passar pela espuma antes de ser succionado pela bomba.

Figura 5. Aparato para separação óleo/água de forma contínua usando EPU pós-comercializada.



Fonte: autor (2024).

3.6.2 Testes de sorção contínua

Os testes foram conduzidos em um béquer de 2000 mL de capacidade, com 1000 mL de água do mar e uma camada de 1,5 mm de óleo derramado. Óleos de diferentes viscosidades foram utilizados.

O comprimento, a largura e a altura das EPU foram previamente estudados para avaliar a influência do volume das espumas na capacidade de recuperação dos óleos derramados. O valor final foi fixado e padronizado em 1 cm³, pois este foi o volume que possibilitou a maior reprodutibilidade dos experimentos. A pressão de vácuo aplicada pela bomba foi um dos parâmetros variados e avaliados, sendo monitorado a partir do próprio vacuômetro instalado na bomba. O teste foi conduzido até a inobservância de óleo na superfície da água do mar. Sudan IV (corante lisocrômico) foi utilizado para facilitar a visualização da interface óleo-água. Diesel, petróleo, óleo lubrificante S46 e óleo motor 20W40 foram os óleos derramados, individualmente, em água na proporção água do mar (92%):(8%) óleo.

Ao findar de cada teste, o conteúdo retido no frasco kitassato foi destilado, adaptando-se a norma ASTM D95 (ASTM, 2013), com o auxílio de um aparato de destilação do tipo Dean Stark. A destilação foi processada até que o volume de água do mar no *trap* permanecesse constante. Assim, por diferença, determinou-se a quantidade de óleo recuperado e, conseqüentemente, a eficiência global da separação óleo-água. Os cálculos foram feitos como descrito no subitem 3.4.3.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

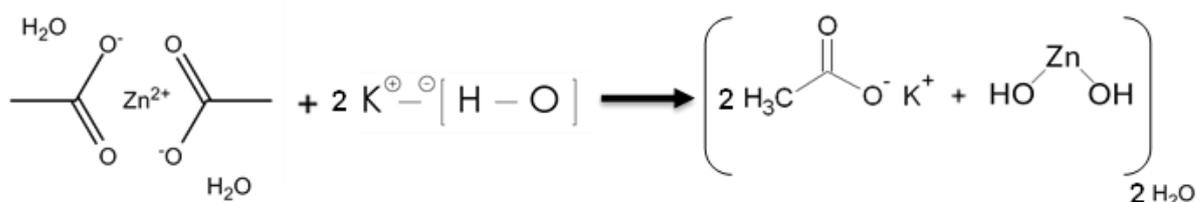
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Modificações

4.1.1 Enxerto com hastes de ZnO

Quatro reações foram realizadas para obtenção das hastes de ZnO. Como ilustrado na Figura 6, o acetato de zinco di-hidratado reagiu com o hidróxido de potássio formando o etanoato de potássio e hidróxido de zinco. A quantidade de hidróxido de sódio adicionada foi determinada a partir de uma solução $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ em quantidade suficiente para manter o pH entre 10 e 11. Esta faixa de pH foi previamente estudada e mostrou-se a melhor para produção de $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

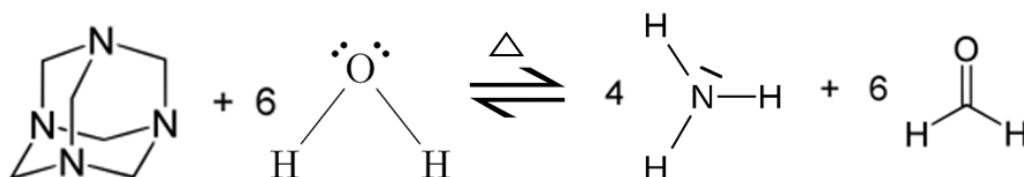
Figura 6. Primeiro estágio da reação para produção das hastes de ZnO.



Fonte: autor (2024).

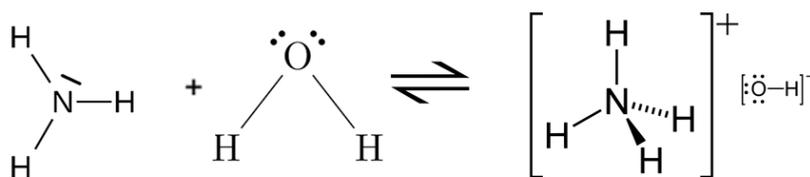
Em uma sequência de reações coadjuvantes, apresentada na Figura 7, Figura 8 e Figura 9, estabeleceu-se uma segunda rota para obtenção de $\text{Zn}(\text{OH})_2$. A decomposição térmica da hexametilenotetramina produziu amônia (Figura 7) que na presença de água sintetizou o hidróxido de amônio (Figura 8), responsável pelo fornecimento dos ânions hidroxila. A presença do sal nitrato de zinco hexa-hidratado induziu a reação de formação do hidróxido de zinco (Figura 9) a partir dos íons hidroxila gerados na reação anterior.

Figura 7. Segundo estágio da reação para produção das hastes de ZnO.



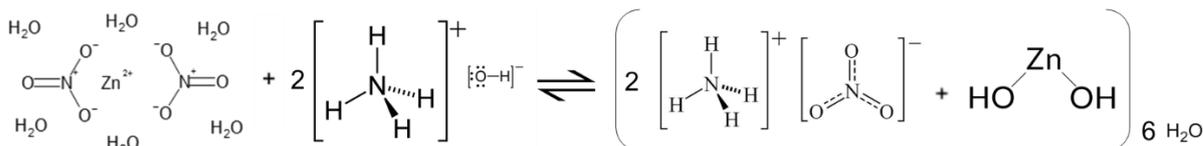
Fonte: autor (2024).

Figura 8. Terceiro estágio da reação para produção das hastes de ZnO.



Fonte: autor (2024).

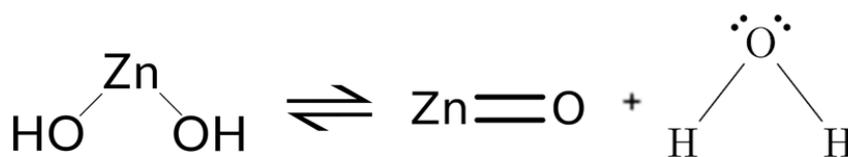
Figura 9. Quarto estágio da reação para produção das hastes de ZnO.



Fonte: autor (2024).

A obtenção do ZnO baseou-se no Princípio de Le Chatelier. Segundo uma das variações deste princípio, um aumento na concentração dos reagentes causa deslocamento para a formação de produtos. Com a utilização de duas rotas diferentes, ambas produzindo Zn(OH)₂, criou-se uma alta concentração deste reagente, forçando-se sua decomposição (catalisada pelo fornecimento de temperatura para o sistema através do banho termostatizado) para a produção de ZnO, conforme Figura 10.

Figura 10. Reação de produção de ZnO.

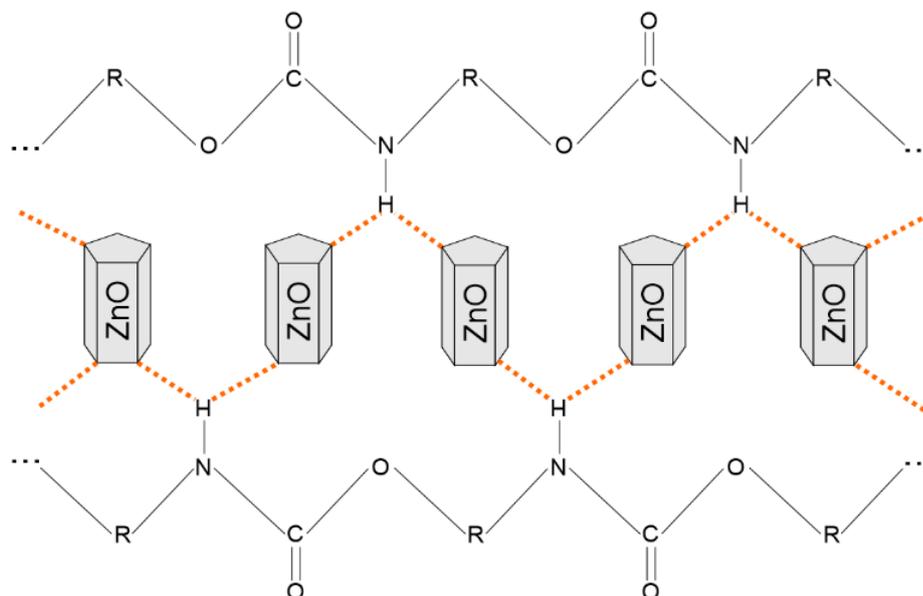


Fonte: autor (2024).

O enxerto permitiu que as hastes de ZnO interagissem com a estrutura do poliuretano. Durante o crescimento, átomos de hidrogênio da molécula de poliuretano se ligaram com as hastes de ZnO, como mostrado na Figura 11. A conexão entre ZnO e H reduz a força da ligação de hidrogênio entre H-N no poliuretano. Uma ligação poderosa e polar se forma quando H é quimicamente conectada com os elementos F, O ou N. Como o objetivo da modificação é reduzir a polaridade da espuma de poliuretano, diminuir a força da ligação H-N é essencial. Seyed Dorraji *et al.* (2018) e Rahman (2020) também associaram a preferência do ZnO para se ligar aos grupos

N-H em diferentes poliuretanos, seja durante o processo de síntese ou durante o enxerto.

Figura 11. Modelo teórico da interação entre as hastes de ZnO e o poliuretano.

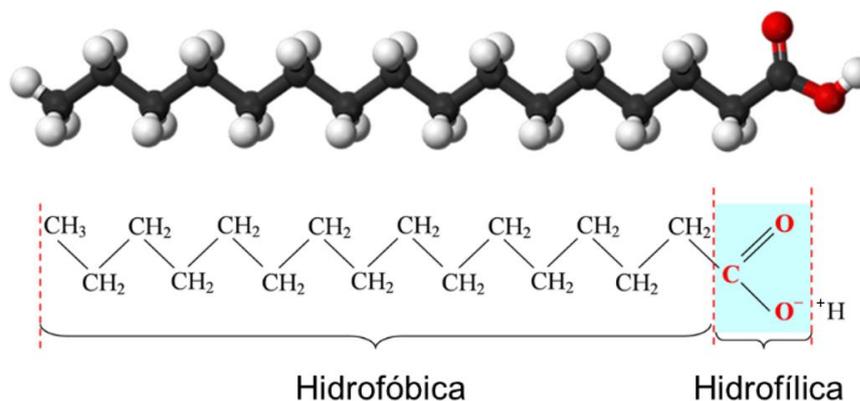


Fonte: autor (2024).

4.1.2 Combinação ZnO + C₁₆H₃₂O₂

Espumas já submetidas ao processo de enxerto de ZnO foram submetidas ao revestimento com ácido hexadecanóico (C₁₆H₃₂O₂). Este processo não apenas visou a hidrofobização da estrutura polimérica como também a oleofilização das espumas, visto o perfil majoritariamente hidrófobo do ácido utilizado para o revestimento, conforme ilustrado na Figura 12.

Figura 12. Estrutura do ácido hexadecanóico.

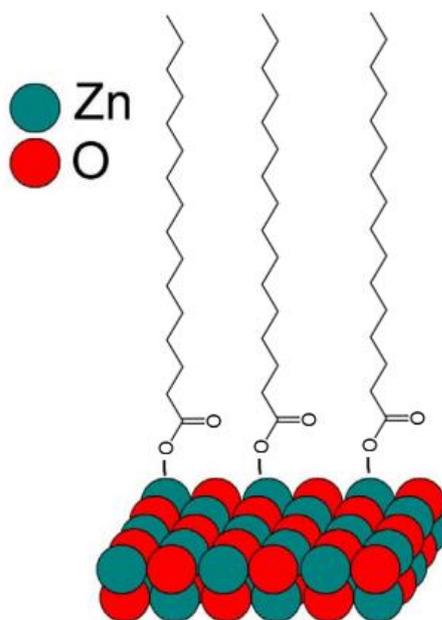


Fonte: autor (produzido no *software* livre ChemSketch) (2024).

Conforme ilustrado na Figura 12, a longa cadeia carbônica do ácido é ligada por forças apolares de London, do tipo dipolo induzido. Toda essa ramificação é tida como hidrófoba. Já a parte final, o grupo carboxila, apresenta ligação de hidrogênio entre o oxigênio e o hidrogênio, o que torna essa terminação altamente polar. Esta ligação é a mais forte das forças intermoleculares clássicas. Todavia, por se tratar de um ácido orgânico de cadeia longa, a influência da parte hidrófoba tende a ser maior que a influência da parte hidrofílica.

A ordem de modificação interfere na interação para a modificação combinada ZnO/AH. Como o enxerto com ZnO ocorre primeiro, seguido pelo revestimento com ácido hexadecanóico (AH), a segunda modificação interage preferencialmente com a primeira, ou seja, o ácido tende a interagir preferencialmente com o ZnO em vez de interagir com o poliuretano. Segovia *et al.* (2011) estudaram a capacidade do ZnO de formar lâminas com alguns compostos orgânicos, especialmente com ácidos carboxílicos. Acredita-se que haja uma atração por dipolo induzido entre o terminal carboxila dos ácidos orgânicos e a parte metálica de estruturas inorgânicas. A mesma observação foi feita por Trino *et al.* (2018), que identificaram a preferência dos grupos com maior força intermolecular nas moléculas orgânicas (carboxila) pelas interações com o ZnO. O modelo teórico dessas ligações está ilustrado na Figura 13.

Figura 13. Modelo teórico de interação entre $C_{16}H_{32}O_2$ e ZnO.

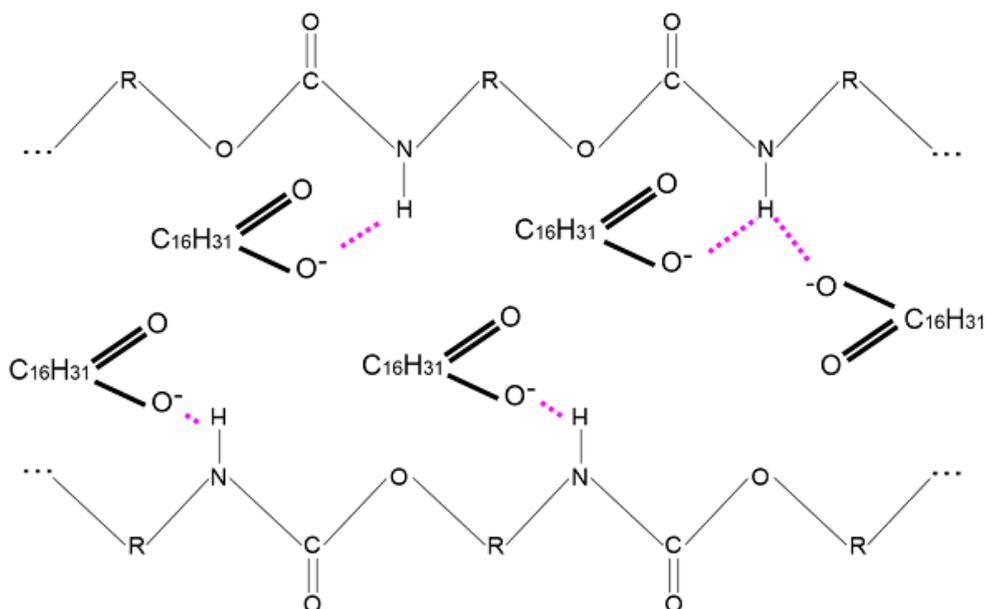


Fonte: adaptado de Trino *et al.* (2018).

4.1.3 Revestimento com $C_{16}H_{32}O_2$ e impregnação com partículas de MoS_2

Sem a presença do ZnO , as interações entre o ácido hexadecanóico e o poliuretano são diretas e regidas por ligações de hidrogênio, conforme ilustrado na Figura 14. O processo de revestimento do poliuretano por imersão em solução de $C_{16}H_{32}O_2$ permite uma ampla capacidade de fixação deste ácido, que é o responsável por promover as interações com os óleos a serem sorvidos. Enquanto a parte polar do ácido é a responsável pela ligação com o poliuretano, a longa cadeia do ácido, completamente apolar, fica “livre” para interagir com os fluidos a serem sorvidos.

Figura 14. Modelo teórico de interação entre $C_{16}H_{32}O_2$ e o poliuretano.



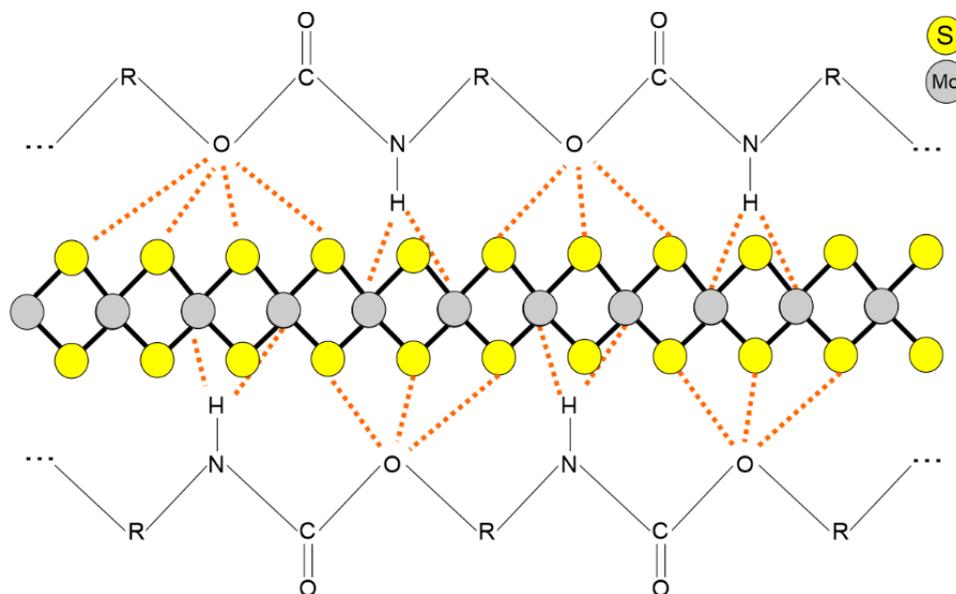
Fonte: autor (2024).

4.1.4 Impregnação com partículas de MoS_2

O mecanismo teórico da impregnação dos poros da EPU com dissulfeto de molibdênio está apresentado na Figura 15. A estrutura laminar do MoS_2 tem a capacidade de atrair suas subseqüentes lâminas, semelhante ao que se observa para o grafite. Essa atração é puramente por forças intermoleculares do tipo Van der Waals. Uma vez impregnadas (*i.e.*, fixadas) nos poros da espuma, estas lâminas de MoS_2 , ligadas e atraídas umas pelas outras por força dipolo induzido, ao mesmo tempo sendo capazes de repelir a água enquanto atraem substâncias apolares, pois

enfraquecem as ligações covalente do poliuretano e, conseqüentemente, sua polaridade. Comportamento semelhante foi observado por Gao *et al.* (2016).

Figura 15. Modelo teórico de interação entre MoS₂ e o poliuretano.



Fonte: autor (2024).

Na Tabela 1, está apresentada a variação de massa nas espumas após as modificações. Os desvios foram obtidos a partir de 5 réplicas.

Tabela 1. Variação na massa após as modificações das espumas novas (N) e pós-comercializadas (PC): sem alteração (SA); alteradas com enxerto (ZnO); revestidas (AH); com modificação combinada (ZnO/AH) e impregnadas (MoS₂)

	% variação na massa ¹	Desvio padrão (± %)
ZnO-N	11,442	1,326
AH-N	1,199	0,278
ZnO/AH-N	6,468	1,409
MoS ₂ -N	2,908	1,554
	% variação na massa ¹	Desvio padrão (± %)
ZnO-PC	13,684	1,678
AH-PC	-0,191	0,539
ZnO/AH-PC	12,210	1,561
MoS ₂ -PC	0,854	0,634

¹ % de variação na massa das espumas após as modificações.

As maiores variações de massa foram observadas na modificação com o enxerto das hastes de óxido de zinco, onde a diferença de massa entre a espuma sem alteração e a espuma após enxerto com óxido de zinco ganhou incremento médio de até $13,68 \pm 1,67\%$ (ZnO-PC).

A variação de massa após o revestimento com ácido hexadecanóico se mostrou positiva para a espuma nova e negativa para a pós-comercializada. Em ambos os casos, a variação de massa foi a menor registrada entre as demais modificações.

A variação negativa pode ser explicada. As espumas pós-comercializadas, obtidas em situação de descarte, foram lavadas com etanol 70% antes dos procedimentos de modificação. No entanto, algumas impurezas de maior dificuldade de remoção podem estar presentes nas paredes dos poros. Como a metodologia de revestimento envolve deixar as espumas submersas por 48 h em etanol anidro (que é o solvente onde o ácido hexadecanóico se encontra), as impurezas de difícil remoção, como óleos corporais, por exemplo, são removidas devido à longa exposição com o solvente. Desta forma, a quantidade de ácido hexadecanóico aplicado foi inferior à quantidade de impurezas removidas, o que resultou em uma variação negativa.

O resultado com a espuma nova (AH-N) corrobora esta teoria. Como não há impurezas de difícil remoção, a variação de massa, embora baixa, foi positiva. Caso o revestimento com o ácido não acontecesse, o resultado da variação de massa na espuma nova seria próximo ou igual a zero.

Em teoria, para a modificação combinada, a massa das hastes de ZnO fixadas somada à massa de ácido hexadecanóico aplicado à espuma deveria produzir uma maior variação na massa do que aquela observada apenas para o enxerto. No entanto, a modificação combinada resultou em redução na variação da massa, indicando que houve uma menor fixação das hastes de ZnO, que são mais pesadas e têm maior influência na variação total.

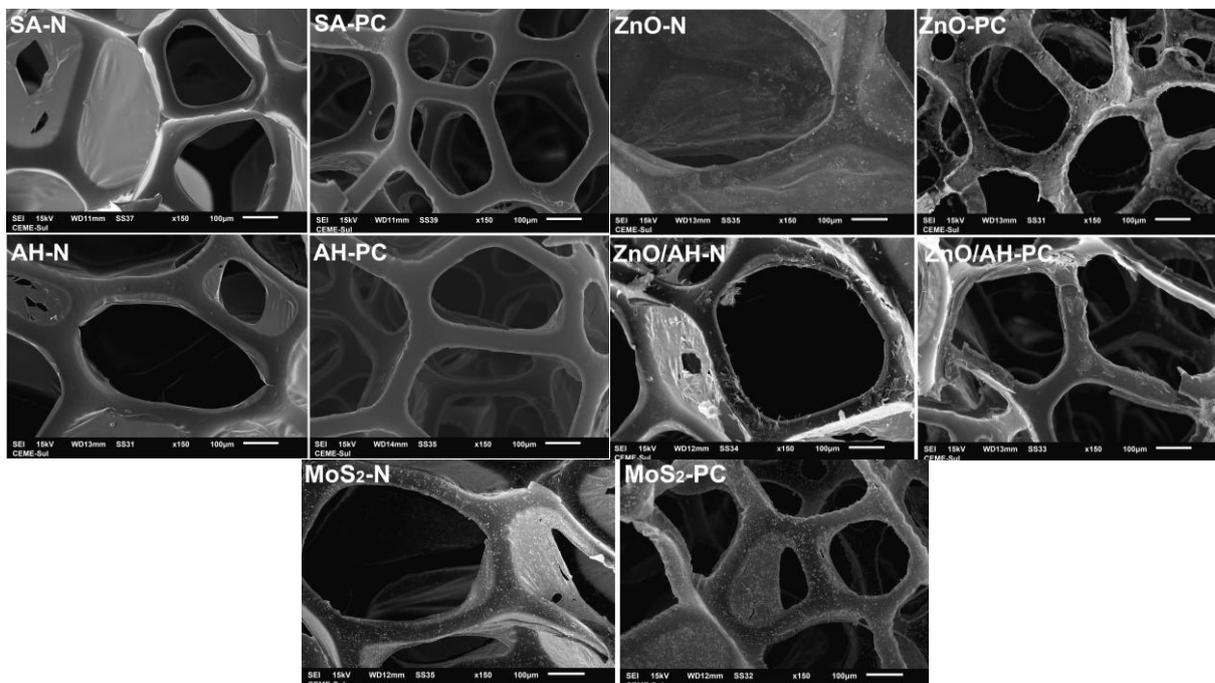
A espuma nova com deposição de MoS₂ apresentou 3 vezes mais variação de massa que a espuma pós-comercializada com a mesma deposição. O sucesso da deposição depende da liberdade de penetração no interior dos poros das espumas pelo solvente onde o MoS₂ está dissolvido. No caso das espumas novas, as finíssimas películas que bloqueiam alguns poros (Figura 16) podem ser as responsáveis pela maior retenção do solvente e, portanto, pela maior deposição de partículas de MoS₂. Nas espumas pós-comercializadas não há bloqueios causados por essas películas e, portanto, a retenção do solvente e das partículas de MoS₂ é menor.

4.2 Caracterização

4.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na Figura 16, estão apresentadas as micrografias para as EPU novas e pós-comercializadas, modificadas e sem alteração.

Figura 16. Micrografias com aumento de 150x das EPU novas (N) e pós-comercializadas (PC): sem alteração (SA), revestidas com ácido hexadecanóico (AH), enxertadas com óxido de zinco (ZnO), com enxerto e revestimento combinados (ZnO/AH), impregnadas com bissulfeto de molibdênio (MoS_2).



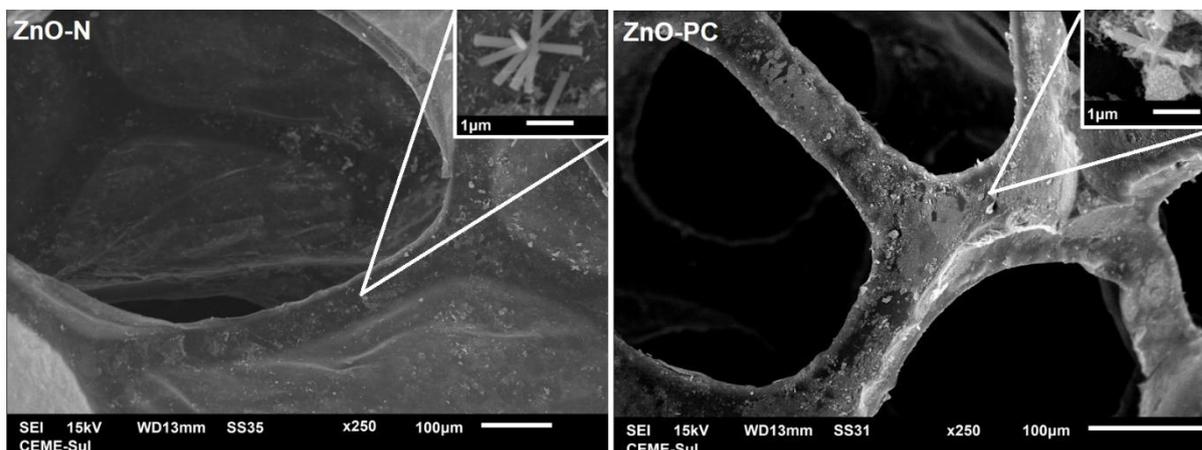
Fonte: autor (2024).

Na espuma SA-N é possível observar que alguns poros estão parcialmente ou totalmente obstruídos por uma finíssima película. Já nas espumas SA-PC os poros estão completamente desobstruídos. Essa película é também de poliuretano e é consequência do processo de produção das espumas. O dióxido de carbono liberado na reação de expansão do poliuretano (Figura 2) é o responsável pela formação dos poros e canais. No entanto, alguns poros ficam isolados durante a expansão (*i.e.*, não se conectam com outras bolhas de CO_2) e acabam revestidos com essa fina película de poliuretano facilmente rompível. Com a compressão e descompressão típicas do

uso cotidiano das espumas, a rápida passagem de ar rompe por completo essas películas, fato este evidente quando observamos os poros e canais da espuma SA-PC. A presença dessa película pode interferir na capacidade de sorção de líquidos.

Enquanto nas espumas SA-N e SA-PC as superfícies dos poros e canais eram lisas, nas espumas enxertadas com hastes de óxido de zinco, ZnO-N e ZnO-PC, as superfícies passaram a apresentar aparência rugosa, craqueada. Essa mudança aponta uma adequada deposição das hastes de ZnO promovendo o revestimento superficial do poliuretano. Na Figura 17, é possível observar a presença das hastes de ZnO com forma bem definida e com medidas aproximadas entre 1 μm e 3 μm .

Figura 17. Micrografias com aumento de 250x da espuma nova (N) e pós-comercializada (PC) após enxerto com óxido de zinco (ZnO); em destaque (aumento 10000x), hastes de ZnO com forma bem definida e medidas entre 1 μm e 3 μm .



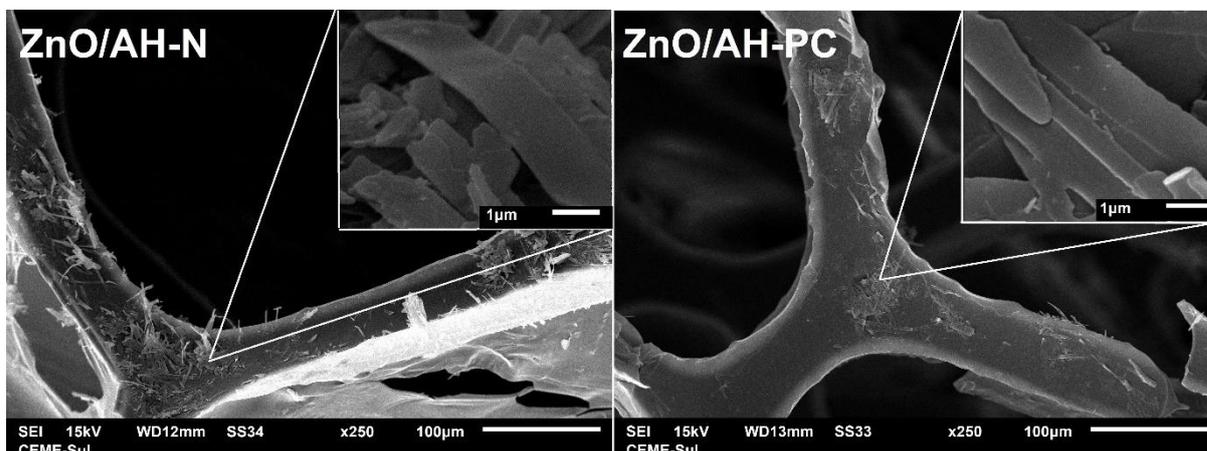
Fonte: autor (2024).

Como esperado, o revestimento com ácido hexadecanóico não mudou a superfície das espumas, conforme micrografias para AH-N e AH-PC. Este revestimento funciona, simbolicamente, como a aplicação de uma finíssima camada de tinta. Mesmo que seja uma fina camada, espera-se que os terminais carboxila do ácido carboxílico (Figura 12) tenham se conectado às superfícies das espumas e que a cadeia carbônica longa seja a responsável pela interação com os fluidos sorvidos.

A combinação entre as técnicas de enxerto com ZnO seguida por revestimento com ácido hexadecanóico alterou a superfície original da EPU. Nos destaques da Figura 18, é possível observar que houve a formação de lâminas espessas e longas, diferentemente das hastes observadas quando apenas o enxerto com ZnO foi utilizado (Figura 17). Essa característica é muito provavelmente causada pela dissolução e

aglomeração das hastes durante o revestimento com a solução etélica de ácido hexadecanóico.

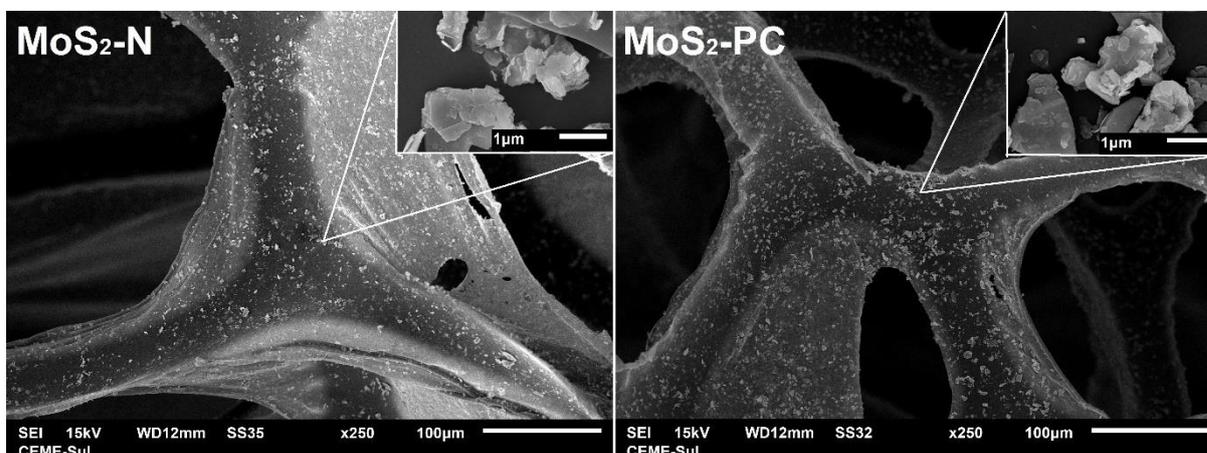
Figura 18. Micrografias com aumento de 250x da espuma nova (N) e pós-comercializada (PC) após enxerto com óxido de zinco (ZnO) e revestimento com ácido hexadecanóico (AH); em destaque (aumento 10000x), lâminas de ZnO/AH.



Fonte: autor (2024).

Por fim, na Figura 19, estão apresentadas as micrografias para a EPU nova e pós-comercializada após impregnação com MoS₂. Observa-se que as superfícies, quando comparada com as espumas sem alteração, foram alteradas de lisas para craqueadas, rugosas. Nos destaques, observa-se que a impregnação do MoS₂ se deu através de grânulos presos às superfícies das espumas.

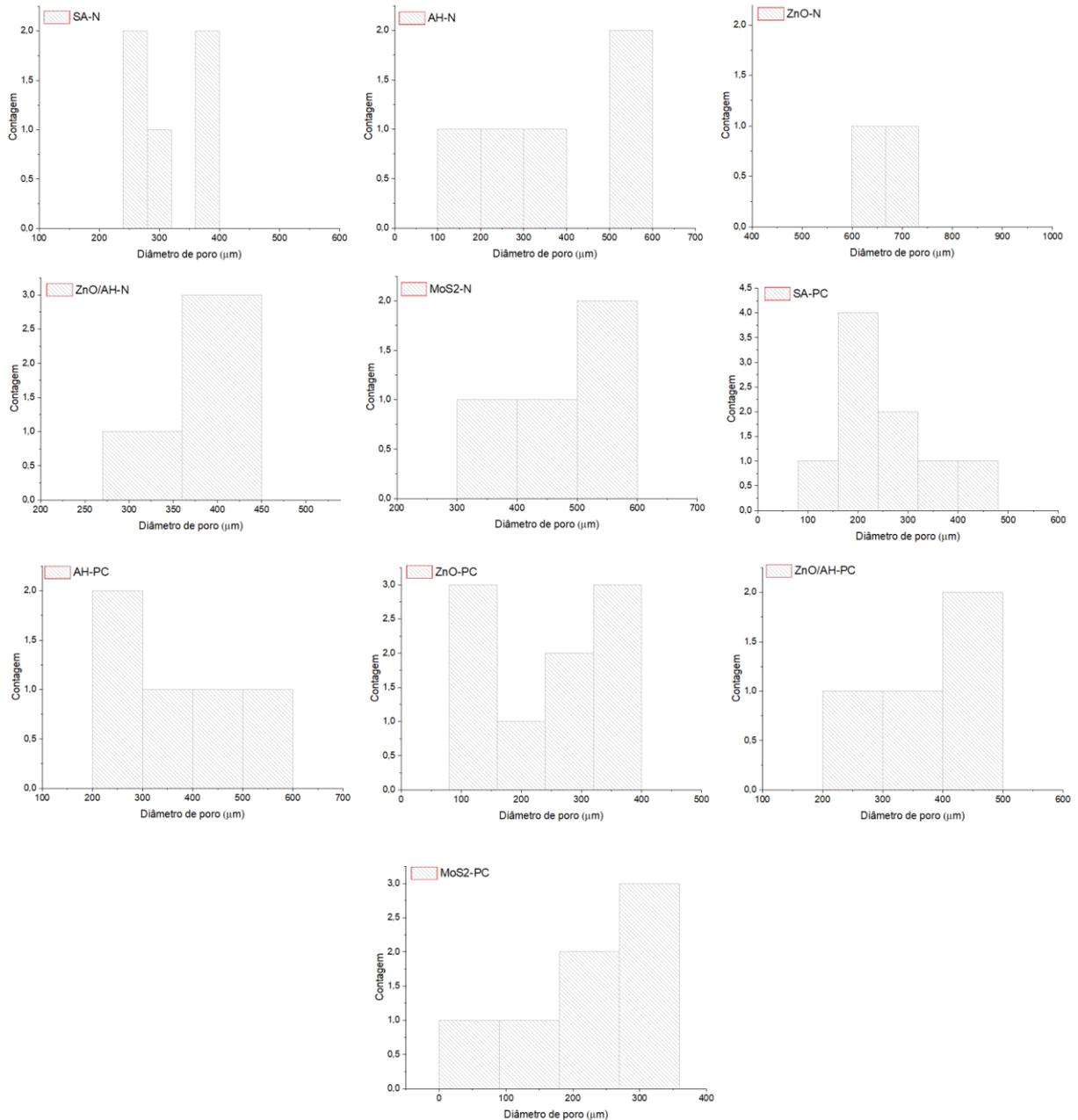
Figura 19. Micrografias com aumento de 250x da espuma nova (N) e pós-comercializada (PC) após impregnação com dissulfeto de molibdênio (MoS₂); em destaque (aumento 10000x), grânulos de MoS₂.



Fonte: autor (2024).

Na Figura 20, está apresentada a distribuição típica do diâmetro dos poros avaliados através das micrografias e o *software* ImageJ.

Figura 20. Distribuição do diâmetro dos poros das espumas novas (N) e pós-comercializadas (PC): sem alteração (SA); alteradas com enxerto (ZnO); revestidas (AH); com modificação combinada (ZnO/AH) e impregnadas (MoS₂).



Fonte: autor (2024).

A distribuição em muitos casos não se concentrou no centro sinodal, comum em uma distribuição gaussiana. Este fato se deve a um baixo número de amostras

(poros medidos), pois a microscopia de partida possuía ampliação mínima de 150x. Se uma microscopia com menor ampliação tivesse sido obtida, como 30x, por exemplo, seria possível uma maior contagem de poros e seus respectivos diâmetros e, conseqüentemente, uma melhor visão da sua distribuição.

Na Tabela 2, estão apresentados os resultados dos cálculos do diâmetro médio e seus desvios para os poros das espumas modificadas e não modificadas.

Tabela 2. Diâmetro médio dos poros das espumas novas (N) e pós-comercializadas (PC): sem alteração (SA); alteradas com enxerto (ZnO); revestidas (AH); com modificação combinada (ZnO/AH) e impregnadas (MoS₂)

	SA-N	AH-N	ZnO-N	ZnO/AH-N	MoS ₂ -N
Diâmetro médio (µm)	316,650	383,583	661,216	384,743	475,189
Desvio padrão ±	69,288	172,962	39,254	74,607	94,722
	SA-PC	AH-PC	ZnO-PC	ZnO/AH-PC	MoS ₂ -PC
Diâmetro médio (µm)	252,676	377,399	240,060	369,026	230,652
Desvio padrão ±	89,814	126,828	110,454	93,626	86,767

Através das ferramentas disponíveis no *software* ImageJ, foi possível traçar uma reta que representasse o maior comprimento possível entre as extremidades dos poros (RHODES, 1994). A média e desvio foram determinados a partir da totalidade de poros disponíveis na microscopia correspondente (TAN *et al.*, 2011).

O diâmetro médio oscilou de cerca de $230 \pm 86 \mu\text{m}$ até cerca de $661 \pm 39 \mu\text{m}$ (Tabela 2). Observou-se que há uma forte heterogeneidade no diâmetro médio de poros. Como o processo de produção do poliuretano tem como expansor o CO₂ liberado durante a reação, as bolhas deste gás são diretamente influentes no tamanho dos poros após solidificação da espuma. Do ponto de vista do processo industrial, é impossível controlar o tamanho das bolhas de CO₂ e, portanto, do tamanho dos poros que serão gerados no poliuretano. Além da heterogeneidade do diâmetro médio dos poros, outro fator que afeta sua medição está na micrografia que foi capturada e submetida à técnica aqui utilizada. A depender do ângulo, seção da espuma e magnificação utilizada, a micrografia pode conter poros de maiores dimensões, como é o caso dos resultados de ZnO-N, por exemplo, frente aos resultados de MoS₂-PC, cuja seção escolhida para obtenção da microscopia mostrou maior concentração de poros menores.

Independente das complexidades da interpretação da heterogeneidade do diâmetro médio dos poros, a Figura 20 mostra que os diâmetros dos poros ficaram, na maioria dos casos, dentro de intervalos similares após as contagens. Isso indica que a maioria dos poros medidos foram relativamente homogêneos, mas alguns poros foram muito maiores que os demais e, por isso, criaram as distorções na determinação da média dos diâmetros mensurados. Esse comportamento também é reportado na literatura para espumas de poliuretano recém-sintetizadas (SOARES, 2012).

4.2.2 Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS)

Na Figura 21, estão apresentados os espectros para quantificação dos principais elementos presentes. Os resultados estão, também, compilados em tabela presente no Apêndice B.

Por limitações de técnica, elementos muito leves, como o hidrogênio, por exemplo, não são detectáveis e, conseqüentemente, não são quantificáveis. O cálculo de porcentagem de massa por EDS é feito conforme a Equação 20.

$$\% \text{massa} = \frac{m}{\sum m_i} \times 100 \quad \text{Equação 20}$$

Em que:

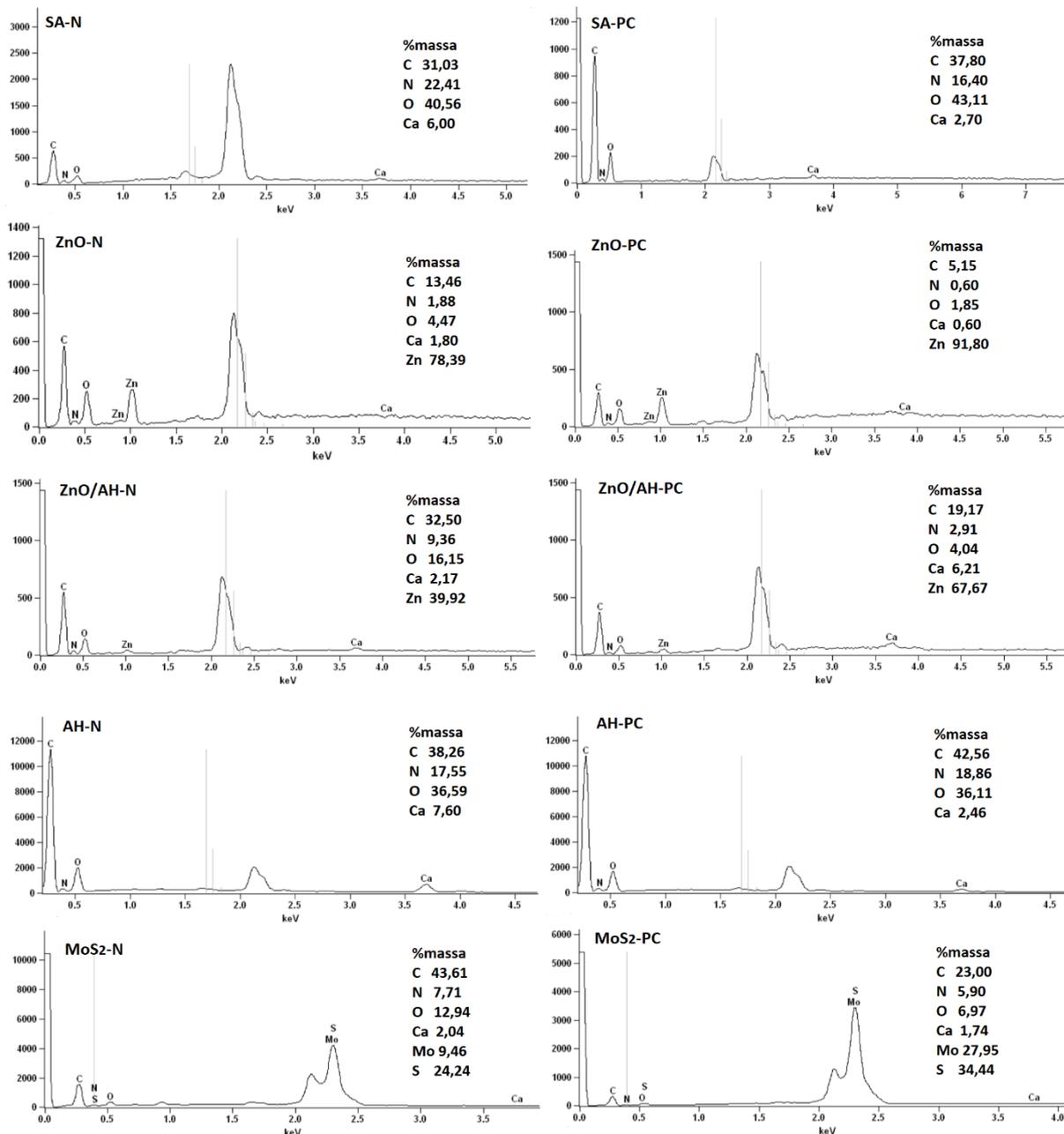
m = massa do elemento (g)

$\sum m_i$ = massa de todos os elementos detectados (g)

O poliuretano é um polímero formado por átomos de hidrogênio, carbono, nitrogênio e oxigênio. No entanto, ao se analisar os espectros de SA-N e SA-PC, observa-se a presença de átomos de Ca. Isso se deve ao processo de produção nacional das EPU, em que os fabricantes utilizam CaCO_3 como “carga” para reduzir custos e padronizar densidade, resistência à compressão e rigidez (SANT’ANNA *et al.*, 2008).

Os espectros das espumas revestidas com ácido hexadecanóico (AH-N e AH-PC) detectaram elementos semelhantes aos observados para as espumas sem alteração (*i.e.*, elementos como C, N, O e Ca). Isso já era esperado visto que o ácido hexadecanóico ($\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$) tem elementos idênticos aos já presentes nas EPU em sua composição.

Figura 21. EDS das EPU novas (N) e pós-comercializadas (PC): sem alteração (SA), revestidas com ácido hexadecanóico (AH), enxertadas com óxido de zinco (ZnO), com enxerto e revestimento combinados (ZnO/AH), impregnadas com bissulfeto de molibdênio (MoS₂).



Fonte: autor (2024).

Tanto nas espumas enxertadas com óxido de zinco (ZnO-N e ZnO-PC) como nas espumas enxertadas e revestidas (ZnO/AH-N e ZnO/AH-PC), o elemento Zn foi o de maior expressão. Isso indica uma adequada fixação e uma forte presença desse elemento na superfície das EPU. Em ambas as modificações, as espumas pós-

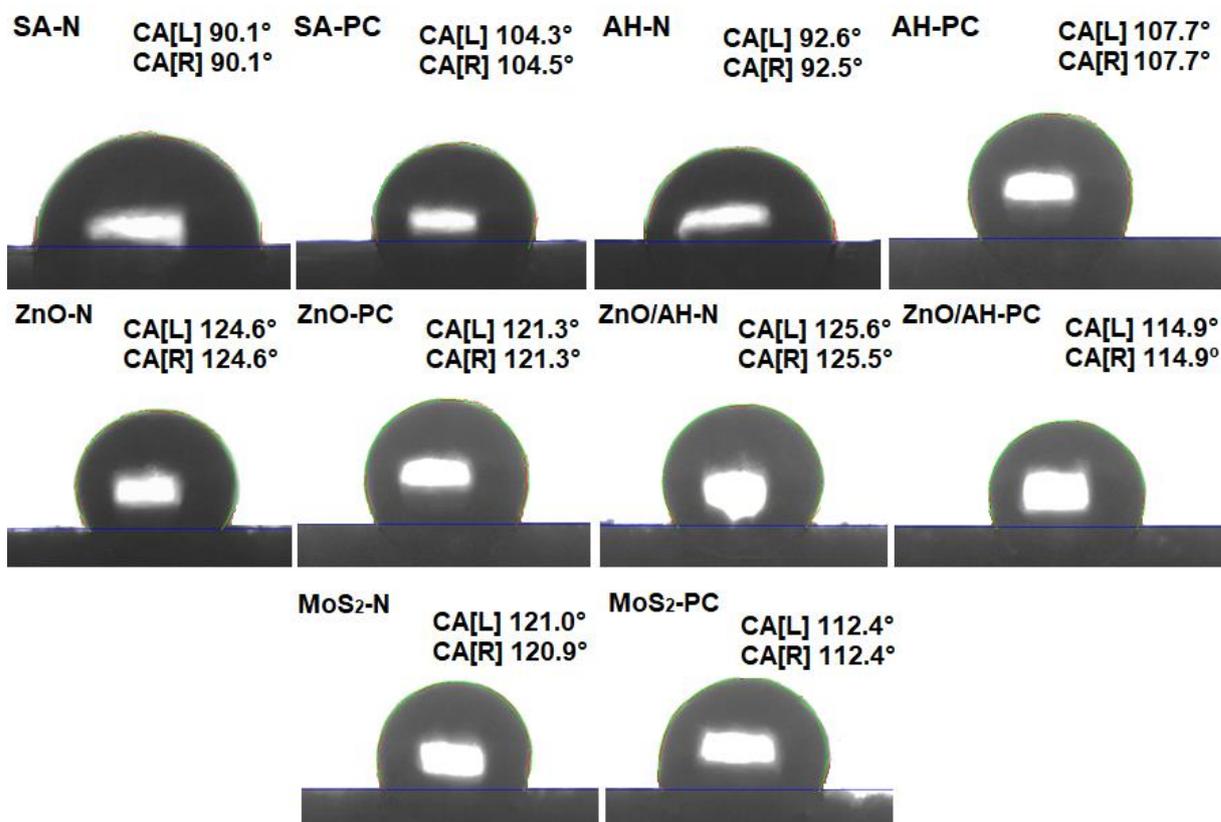
comercializadas apresentaram melhores resultados quanto à fixação do elemento Zn na estrutura das espumas.

Para as espumas impregnadas com dissulfeto de molibdênio ($\text{MoS}_2\text{-N}$ e $\text{MoS}_2\text{-PC}$), os espectros confirmam a presença tanto de átomos de S como de Mo. Assim como nas modificações envolvendo o ZnO, a espuma pós-comercializada ($\text{MoS}_2\text{-PC}$) apresentou melhor resultado relacionado à fixação de Mo quando comparada com a espuma nova.

4.2.3 Tensão superficial

Na Figura 22, estão apresentados os ângulos de contato ($\text{CA} = \text{contact angle}$) calculados entre a gota de água do mar e a superfície das espumas.

Figura 22. Ângulo de contato entre água do mar e a superfície das espumas novas (N) e pós-comercializadas (PC): sem alteração (SA), revestidas com ácido hexadecanóico (AH), enxertadas com óxido de zinco (ZnO), revestidas e enxertadas (ZnO/AH) e impregnadas com dissulfeto de molibdênio (MoS_2).



Fonte: autor (2024).

Uma gota perfeitamente esférica sobre uma superfície perfeitamente plana, sem penetração, produz um ângulo de contato de 180° . Desta forma, se a gota de água não penetra na espuma, considera-se que a superfície da espuma é super-hidrofóbica pois “repele” a água. Conseqüentemente, quanto mais próximo de 0° , mais hidrofílica é a superfície, pois toda a gota de água terá vazado a superfície da espuma (SALVADORI *et al.*, 2010).

Se comparadas com a espuma SA-N, todas as espumas modificadas novas apresentaram elevação nos ângulos de contato entre a gota de água do mar e suas respectivas superfícies, com destaque para modificação combinada ZnO/AH-N que apresentou ângulo médio de $125,5^\circ$, um aumento de $35,4^\circ$.

Assim como para as espumas novas, todas as espumas pós-comercializadas modificadas apresentaram maiores ângulos de contato entre a gota de água do mar e suas respectivas superfícies se comparadas com SA-PC, com destaque para ZnO-PC que apresentou ângulo de $121,3^\circ$, um aumento de $16,9^\circ$.

Na Figura 23, estão apresentados os ângulos de contato calculados entre a gota de óleo lubrificante S46 e a superfície das espumas modificadas e não modificadas. Estão apresentadas, ainda, fotografias das espumas SA-PC e ZnO-PC com gotas de água do mar e de óleo lubrificante S46 sobre suas superfícies.

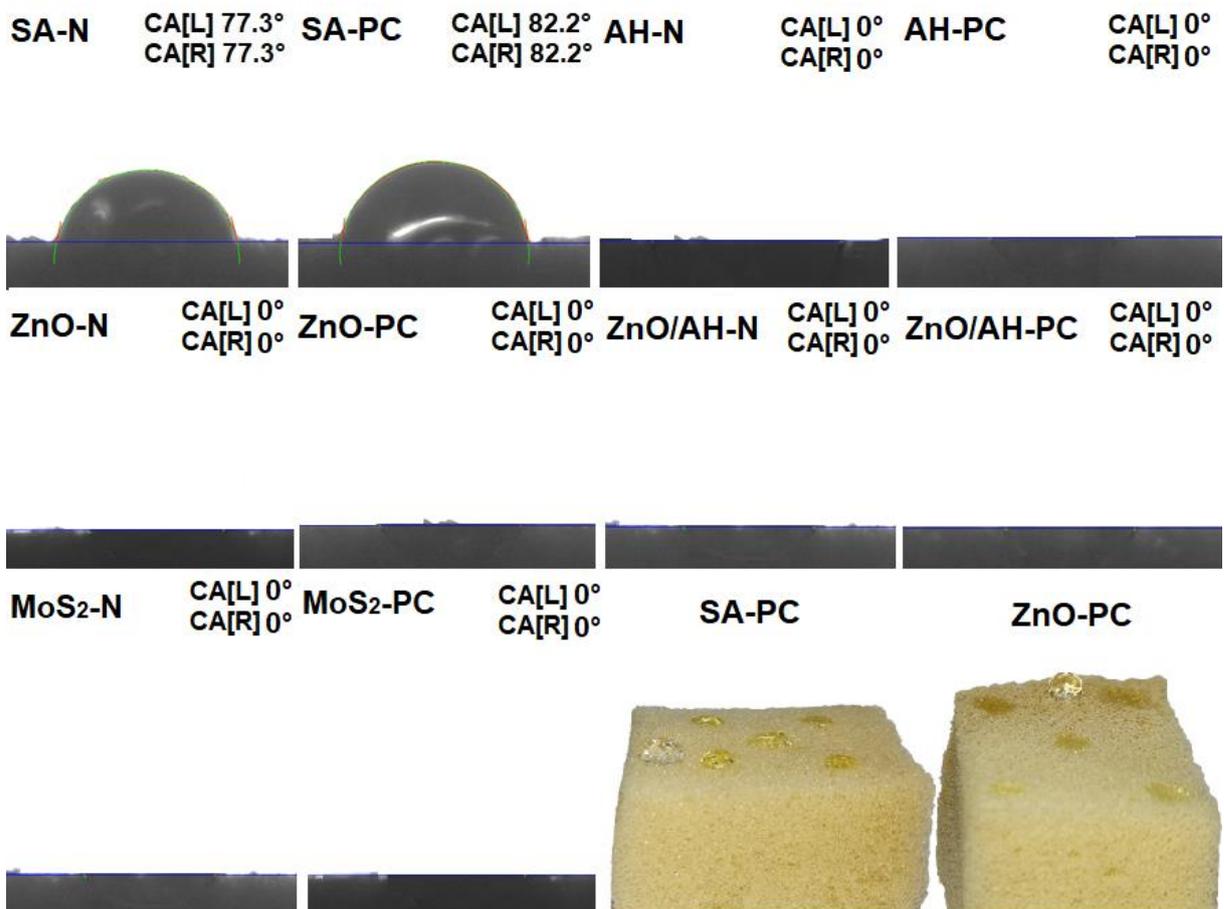
Oposto à hidrofobização, quanto mais próximo de 0° for o ângulo entre a gota de óleo e a superfície das espumas, maior a oleofinidade, pois indica que houve penetração da gota através da superfície da espuma.

Embora as espumas SA-N e SA-PC tenham apresentado pouca afinidade com o óleo lubrificante S46, com ângulos de contato distantes de 0° , todas as espumas modificadas, tanto novas como pós-comercializadas, apresentaram ângulo 0° . O tempo entre a queda da gota de óleo e o cálculo automatizado do ângulo de contato foi de 5 s. Esses resultados indicam que as modificações químicas foram capazes de favorecer a sorção do óleo em um curto intervalo de tempo.

As fotografias da gota de água do mar sobre as superfícies de SA-PC e ZnO-PC mostram que, para SA-PC, a gota tem menor ângulo e está mais achatada que a gota sobre a superfície de ZnO-PC, que apresenta um perfil mais esférico. O achatamento indica maior interação entre a água do mar e a superfície (hidrofilidade) enquanto a esfericidade indica repulsão entre a gota e a superfície da espuma (hidrofobicidade). Para as gotas de óleo lubrificante S46, observa-se que as gotas não estão completamente sorvidas e apresentam ângulo na superfície de SA-PC. Já na

superfície de ZnO-PC há apenas marcas de entrada das gotas de óleo, o que indica maior afinidade da superfície pelo óleo (lipofilicidade).

Figura 23. Ângulo de contato entre o óleo lubrificante S46 e a superfície das espumas novas (N) e pós-comercializadas (PC): sem alteração (SA), revestidas com ácido hexadecanóico (AH), enxertadas com óxido de zinco (ZnO), revestidas e enxertadas (ZnO/AH) e impregnadas com dissulfeto de molibdênio (MoS₂); fotografias das espumas SA-PC e ZnO-PC com gotas de água do mar e de óleo lubrificante S46 sobre suas superfícies.



Fonte: autor (2024).

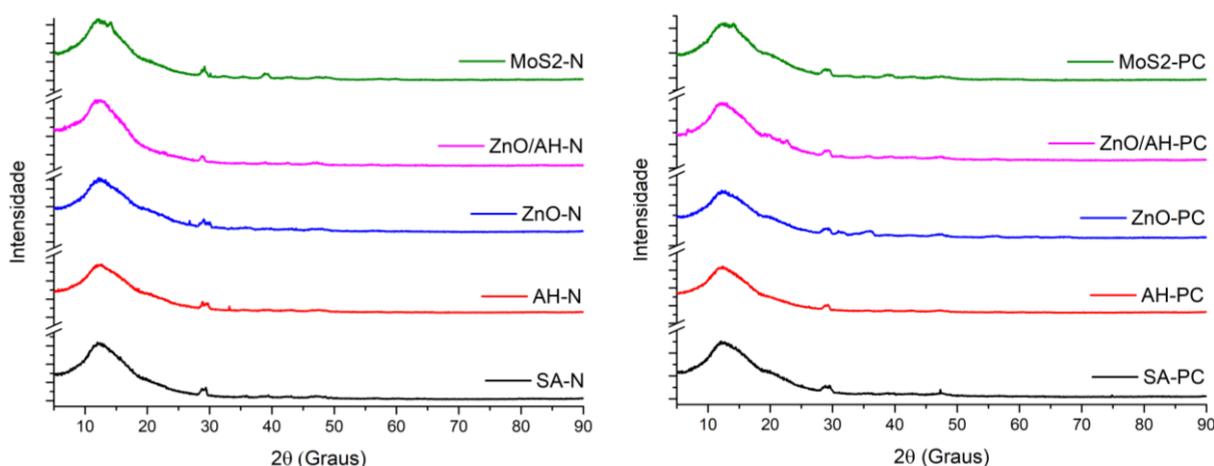
Li *et al.* (2015), utilizando mecanismo similar de enxerto de hastes de óxido de zinco em espumas de poliuretano novas, foram capazes de aumentar o ângulo de contato entre a gota de água destilada e a superfície do poliuretano novo enxertado com ZnO de 98° para 143,3°, correspondendo a um aumento de 45,3° contra 34.5° obtidos neste trabalho.

4.2.4 Difractometria de raios X (DRX)

O pico compreendido entre 10° e 15° em 2θ é característico de estruturas amorfas, que são estruturas com arranjos atômicos aleatórios e sem organização espacial bem definida, como é o caso do poliuretano, por exemplo. Os comportamentos nos difratogramas para a espuma de poliuretano correspondem ao observado na literatura (WU, Fan *et al.*, 2019; ZIA *et al.*, 2008). Os picos observados próximos a 29° em 2θ são correspondentes ao grupo isocianato utilizado na síntese do poliuretano (ZIA *et al.*, 2008). Embora desejado, não foi possível identificar a presença de picos de Zn ou Mo devido aos limites mínimos de detecção da técnica empregada.

Os difratogramas das espumas novas e pós-comercializadas, modificadas e não modificadas estão apresentados na Figura 24.

Figura 24. Difractogramas das espumas novas (N) e pós-comercializadas (PC): sem alteração (SA), revestidas com ácido hexadecanóico (AH), enxertadas com óxido de zinco (ZnO), revestidas e enxertadas (ZnO/AH) e impregnadas com dissulfeto de molibdênio (MoS_2).



Fonte: autor (2024).

4.2.5 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

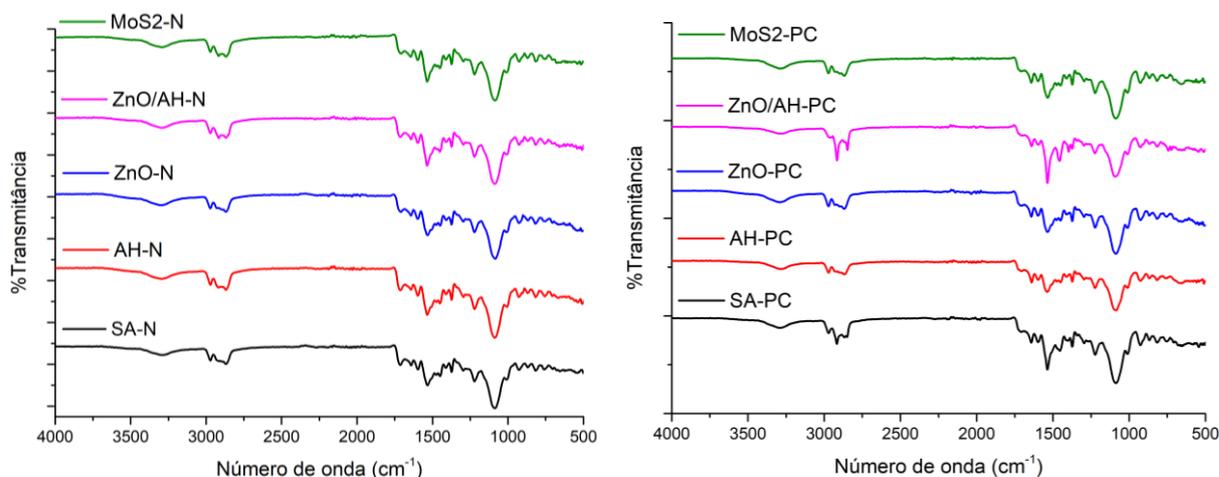
Na espectroscopia, compostos orgânicos com ligações covalentes são capazes de absorver energia na faixa do infravermelho. Através das ondas transmitidas ou absorvidas, é possível identificar as ligações e grupos funcionais característicos. Os espectros da Figura 25, foram semelhantes tanto para as espumas novas e pós-comercializadas, modificadas e não modificadas. O leve pico próximo a 3338 cm^{-1} é

típico para a ligação N-H. Já o pico próximo a 2864 cm^{-1} caracteriza o grupo CH_2 . A sequência de pequenos picos em 1713 cm^{-1} , 1528 cm^{-1} e 1241 cm^{-1} é responsável pelas ligações C=O, N-H/C-H e N-H/C-N, respectivamente. Por fim, o pico mais acentuado em 1100 cm^{-1} é característico da ligação C-O-C. Esses resultados são harmônicos com o observado na literatura (CADDEO *et al.*, 2014; ZIA *et al.*, 2008).

Não houve diferença no espectro das espumas que foram modificadas com ácido hexadecanóico se comparadas com as espumas sem alteração. Como C-H (1528 cm^{-1}), CH_2 (2864 cm^{-1}) e C=O (1713 cm^{-1}) são ligações químicas e grupos funcionais presentes tanto no ácido hexadecanóico como no poliuretano, é justificável que os espectros não sofressem alteração.

Os espectros de infravermelho das espumas novas e pós-comercializadas, modificadas e não modificadas, estão apresentados na Figura 25.

Figura 25. Espectros de infravermelho das espumas novas (N) e pós-comercializadas (PC): sem alteração (SA), revestidas com ácido hexadecanóico (AH), enxertadas com óxido de zinco (ZnO), revestidas e enxertadas (ZnO/AH) e impregnadas com dissulfeto de molibdênio (MoS_2).



Fonte: autor (2024).

4.2.6 Volume, densidade e porosidade das espumas

O volume dos blocos de espuma cortados apresentou heterogeneidade entre os diferentes tipos de tratamento, variando desde pouco mais de 4 cm^3 (para ZnO/AH-PC e MoS_2 -PC) até cerca de 8 cm^3 (SA-N). Como os cortes são manuais, as variações já eram esperadas. Faz-se, no entanto, necessário enfatizar que as faces dos blocos foram cortadas o mais retas possíveis para evitar tensões nos vértices.

As densidades calculadas para ambas as espumas, novas e pós-comercializadas, resultaram em valores próximos ao observado no rótulo comercial das espumas originalmente utilizadas ($23 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3} = 0,023 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$). As variações observadas podem ser justificadas considerando-se que o volume de poros é bastante heterogêneo ao longo das espumas. Em algumas seções, pode haver mais ou menos poros. Dessa forma, onde houver menor número de poros, a massa do bloco utilizado será maior, pois há maior massa de poliuretano e, conseqüentemente, a densidade calculada será maior. No caso contrário, um maior volume de poros significa menor massa de poliuretano e, conseqüentemente, menor densidade.

Na Tabela 3, estão apresentados os valores determinados para o volume, densidade e porosidade das espumas sem alteração e modificadas, novas e pós-comercializadas.

Tabela 3. Volume, densidade e porosidade das espumas novas (N) e pós-comercializadas (PC): sem alteração (SA), revestidas com ácido hexadecanóico (AH), enxertadas com óxido de zinco (ZnO), revestidas e enxertadas (ZnO/AH) e impregnadas com dissulfeto de molibdênio (MoS_2).

	Volume (cm^3)	Densidade ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Porosidade (%)
SA-N	$8,124 \pm 0,689$	$0,020 \pm 0,001$	$58,408 \pm 6,679$
AH-N	$7,109 \pm 0,373$	$0,020 \pm 0,001$	$66,630 \pm 7,864$
ZnO-N	$7,585 \pm 0,098$	$0,022 \pm 0,001$	$68,827 \pm 1,124$
ZnO/AH-N	$5,169 \pm 0,040$	$0,027 \pm 0,002$	$50,793 \pm 3,977$
MoS_2 -N	$5,491 \pm 0,273$	$0,028 \pm 0,002$	$55,500 \pm 5,571$
	Volume (cm^3)	Densidade ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Porosidade (%)
SA-PC	$7,317 \pm 0,434$	$0,022 \pm 0,000$	$92,320 \pm 3,437$
AH-PC	$6,087 \pm 0,453$	$0,023 \pm 0,000$	$76,978 \pm 6,366$
ZnO-PC	$5,861 \pm 0,287$	$0,024 \pm 0,001$	$78,627 \pm 2,362$
ZnO/AH-PC	$4,710 \pm 0,254$	$0,025 \pm 0,001$	$68,872 \pm 11,653$
MoS_2 -PC	$4,716 \pm 0,476$	$0,023 \pm 0,001$	$71,119 \pm 5,570$

Em relação à porosidade, todos os blocos apresentam mais da metade do próprio volume composto por vazios (poros). Comparando-se com as espumas sem alteração, todas as modificações reduziram a porosidade das espumas pós-comercializadas. A modificação combinada (ZnO/AH-PC) apresentou a maior queda na porosidade média: - 25,4%. Como esperado, a entrada de partículas sólidas no

poro tende a reduzir seu diâmetro e, conseqüentemente, o volume disponível para sorção de fluidos. Wu *et al.* (2019) observaram uma queda de 42,81% na porosidade entre a espuma de poliuretano sem modificação e a modificada com 8% de silicone e nano tubos de argila. Já Ng *et al.* (2020) observaram uma queda de apenas 8,5% entre a porosidade da espuma de poliuretano sem alteração e alterada com poli perfluorodecil acrilato (PPFDA).

4.2.7 Propriedades físico-químicas da água destilada e água do mar

Na Tabela 4, estão compilados os resultados das propriedades físico-químicas aferidas para a água destilada e água do mar utilizadas nos testes de sorção. Os resultados das propriedades aferidas vão ao encontro com o reportado na literatura para as águas destilada e do mar (FERREIRA *et al.*, 2019; SILVA; OLIVEIRA, 2017). A água destilada apresentou, como desejado, baixíssima turbidez, condutividade e salinidade. O pH também foi levemente ácido se comparado à água do mar que, devido aos sais dissolvidos, apresentou leve alcalinidade. Como esperado, a salinidade da água do mar e condutividade foram elevadas devido à presença de diversos sais dissolvidos. A densidade da água do mar foi levemente superior a $1 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$ devido à massa extra que os sais dissolvidos representam na aferição.

Tabela 4. Propriedades físico-químicas da água destilada e salina utilizada nos testes de sorção

	Água destilada	Água do mar
Temperatura (°C)	$25,00 \pm 1,00$	$24,00 \pm 1,00$
pH	$5,87 \pm 0,09$	$8,30 \pm 0,11$
Turbidez (NTU)	$0,02 \pm 0,00$	$17,20 \pm 0,09$
Condutividade ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)	$2,5\cdot 10^{-3} \pm 0,56$	$45,32 \pm 1,12$
Salinidade (‰)	0,00	$38,00 \pm 1,00$
Densidade ($\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	$0,997 \pm 0,001$	$1,018 \pm 0,002$

4.2.8 Propriedades físico-químicas e reológicas dos óleos

Como esperado, a viscosidade cinemática foi maior em todos os casos para a temperatura ambiente de trabalho (23 °C) do que a 40 °C. O aumento da temperatura reduziu a viscosidade que, por definição, trata-se da resistência ao escoamento. Em

todos os casos, como esperado, os óleos se mostraram menos densos do que a água. As propriedades aqui determinadas vão ao encontro do que está reportado na literatura tanto para o diesel, lubrificante e motor (CHOUDHURY *et al.*, 2023; ZARO *et al.*, 2021) como para o petróleo (NETO, 2007). Neto (2007), utilizando amostra de petróleo de região próxima (Alto Rodrigues, RN) da região de obtenção da amostra deste trabalho (Guamaré, RN), mensurou densidade ($0,891 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$) levemente acima do que aqui foi determinado, e viscosidade dinâmica de 50 cp ($56,10 \text{ cSt}$), que é mais do que o dobro do determinado para a amostra utilizada neste trabalho.

Na Tabela 5, estão compilados os resultados das propriedades físico-químicas e reológicas aferidas para os óleos utilizados nos testes de sorção.

Tabela 5. Propriedades físico-químicas e reológicas dos óleos utilizados nos testes de sorção

Óleo	Temperatura ¹ (°C)	Viscosidade cinemática ² (cSt)	Viscosidade cinemática ³ 40°C (cSt)	Densidade ⁴ (g·ml ⁻¹)
Diesel	23,00 ± 1,00	5,02 ± 0,08	2,75 ± 0,15	0,839 ± 0,015
Petróleo	23,00 ± 1,00	24,75 ± 0,10	13,22 ± 0,06	0,831 ± 0,009
Lubrificante (S46)	23,00 ± 1,00	97,00 ± 0,18	46,00 ± 0,10	0,820 ± 0,007
Motor (20W40)	23,00 ± 1,00	372,00 ± 0,88	120,00 ± 1,02	0,886 ± 0,012

¹ Temperatura ambiente no dia dos testes de sorção; ² viscosidade calculada na temperatura ambiente;

³ viscosidade calculada a 40 °C (ASTM, 2017); ⁴ densidade aferida na temperatura ambiente.

4.3 Testes de sorção

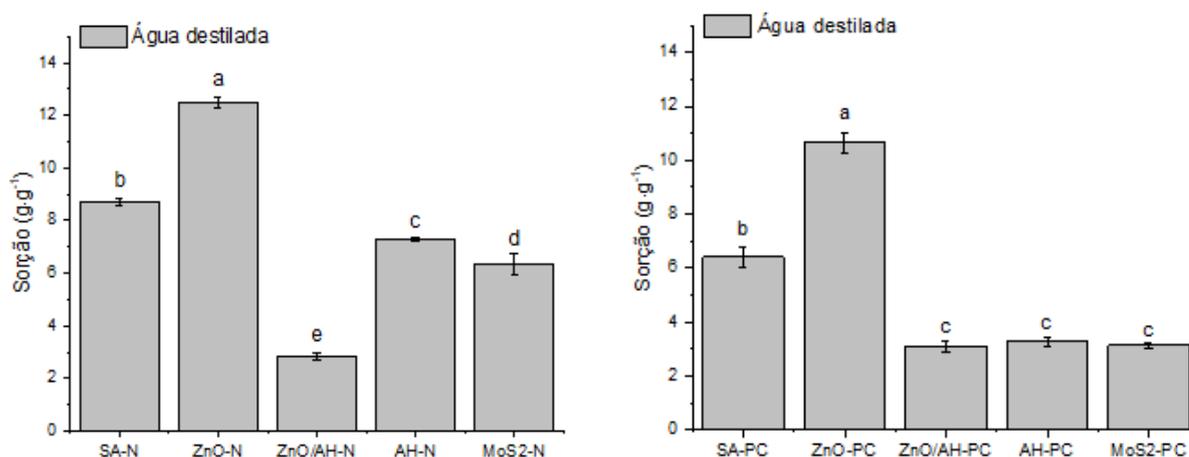
4.3.1 Teste de sorção em sistema monocomponente: água destilada e água do mar

No teste de sorção no sistema apenas com água destilada (Figura 26), as espumas novas modificadas e não modificadas apresentaram resultados estatisticamente divergentes, sorvendo desde $2,85 \pm 0,14 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ até $12,48 \pm 0,21 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ para ZnO/AH-N e ZnO-N, respectivamente. Nas espumas pós-comercializadas, houve semelhança estatística na capacidade de sorção de ZnO/AH-PC, AH-PC e MoS₂-PC, sendo essas as modificações com menor sorção de água destilada.

O desempenho das espumas SA-N e SA-PC, ZnO-N e ZnO-PC, ZnO/AH-N e ZnO/AH-PC na capacidade de sorção de água destilada foi semelhante. No entanto, AH-PC e MoS₂-PC sorveram aproximadamente 55% e 50% menos água, respectivamente, se comparadas com as espumas novas com igual modificação.

Dentre as espumas avaliadas, aquelas com tratamento combinando enxerto e revestimento, ZnO/AH-N e ZnO/AH-PC, foram as que apresentaram melhor hidrofobização ao reduzir em aproximadamente 67% e 51%, respectivamente, a capacidade de sorção de água destilada quando comparadas com as respectivas espumas sem alteração. A presença das hastes de ZnO na superfície do poliuretano associado ao revestimento com ácido hexadecanóico, conectadas por forças dipolo induzido, foram capazes de diminuir a atração/seletividade original do poliuretano por água e, possivelmente, não apenas manter a atração por estruturas apolares como também aumentá-la.

Figura 26. Teste de sorção de água destilada nas espumas novas (N) e pós-comercializadas (PC): sem alteração (SA), revestidas com ácido hexadecanóico (AH), enxertadas com óxido de zinco (ZnO), revestidas e enxertadas (ZnO/AH) e impregnadas com dissulfeto de molibdênio (MoS₂).



Fonte: autor (2024).

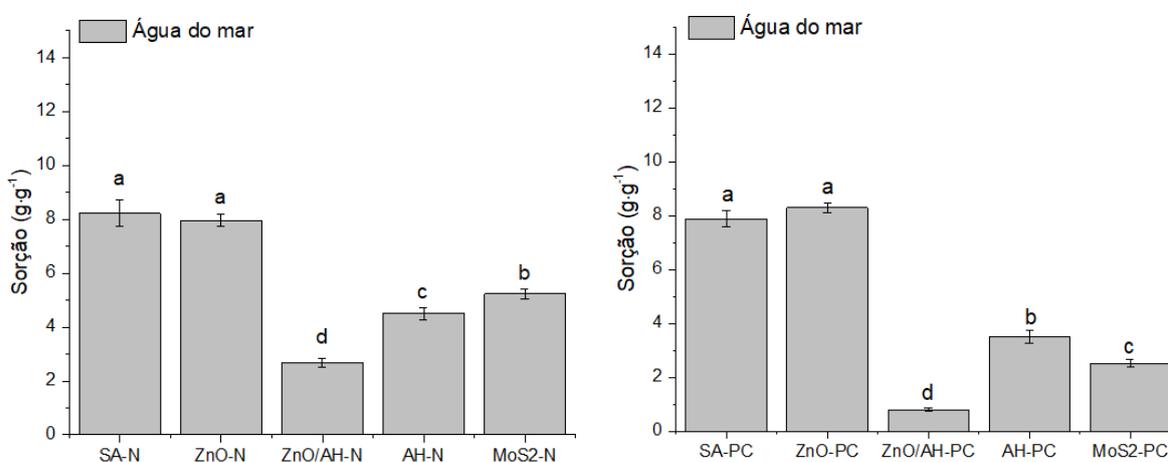
Letras iguais no topo das colunas indicam não haver diferença estatística no teste Tukey (p-valor > 0,05).

No Apêndice C, está apresentada a análise de variância para verificação dos efeitos na capacidade de sorção da água destilada pelas espumas modificadas e não modificadas, novas e pós-comercializadas.

No teste de sorção de água do mar (Figura 27), SA-N e SA-PC assim como ZnO-N e ZnO-PC mostraram comportamento semelhante, alcançando em média $8,08 \pm 0,00 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$. Assim como nos testes de sorção com água destilada, as espumas ZnO/AH-N e ZnO/AH-PC apresentaram os melhores resultados para a hidrofobização em meio à água do mar. Quando comparado com as espumas sem alteração SA-N e SA-PC, o decréscimo na sorção de água do mar pelas espumas ZnO/AH-N e ZnO/AH-PC foi de aproximadamente 67% e 90%, respectivamente.

O porquê do desempenho de ZnO/AH na hidrofobização da espuma pode ser explicado pela associação das forças de repulsão exercidas pelas hastes de ZnO fixadas na superfície do poliuretano e pelo revestimento desta mesma superfície pela longa cadeia carbônica do ácido. Cadeia carbônica longas são tipicamente apolares e capazes de exercer a seletividade de óleo em detrimento da água.

Figura 27. Teste de sorção de água do mar nas espumas novas (N) e pós-comercializadas (PC): sem alteração (SA), revestidas com ácido hexadecanóico (AH), enxertadas com óxido de zinco (ZnO), revestidas e enxertadas (ZnO/AH) e impregnadas com dissulfeto de molibdênio (MoS_2).



Fonte: autor (2024).

Letras iguais no topo das colunas indicam não haver diferença estatística no teste Tukey (p -valor > 0,05).

No Apêndice D, está apresentada a análise de variância para verificação dos efeitos na capacidade de sorção da água do mar pelas espumas modificadas e não modificadas, novas e pós-comercializadas.

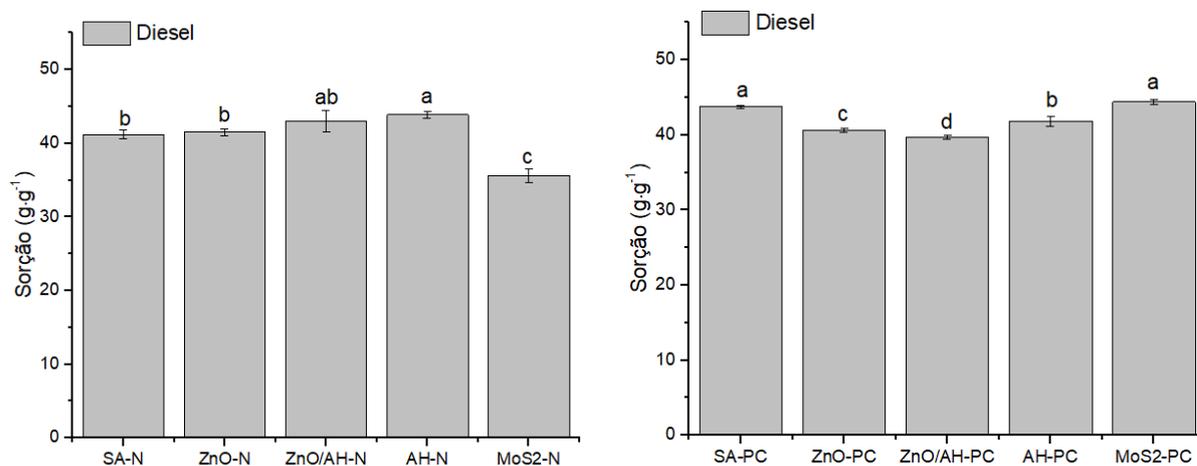
4.3.2 Teste de sorção em sistema monocomponente: óleos

Diferentes óleos foram utilizados, com diferentes faixas de viscosidade determinadas a 40 °C conforme ASTM D445-17 (ASTM, 2017): óleo diesel (3 ~ 5 cSt); petróleo (~13 cSt); óleo lubrificante S46 (46 cSt); óleo de motor 20W40 (120 cSt).

Na Figura 28, estão apresentados os resultados para o teste de sorção de óleo diesel nas espumas modificadas e não modificadas, novas e pós-comercializadas.

Entre as espumas novas, a espuma AH-N foi aquela que estatisticamente se destacou das demais ao sorver até $43,87 \pm 0,48 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ de óleo diesel. Já entre as espumas pós-comercializadas, as espumas SA-PC e MoS₂-PC foram estatisticamente equivalentes e apresentaram os melhores resultados, alcançando até $44,41 \pm 0,35 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ (MoS₂-PC) de sorção de diesel. MoS₂-N e ZnO/AH-PC apresentaram os menores valores de sorção de óleo diesel entre as espumas testadas, sorvendo até $35,60 \pm 0,94 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ e $39,66 \pm 0,24 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente.

Figura 28. Teste de sorção de óleo diesel nas espumas novas (N) e pós-comercializadas (PC): sem alteração (SA), revestidas com ácido hexadecanóico (AH), enxertadas com óxido de zinco (ZnO), revestidas e enxertadas (ZnO/AH) e impregnadas com dissulfeto de molibdênio (MoS₂).



Fonte: autor (2024).

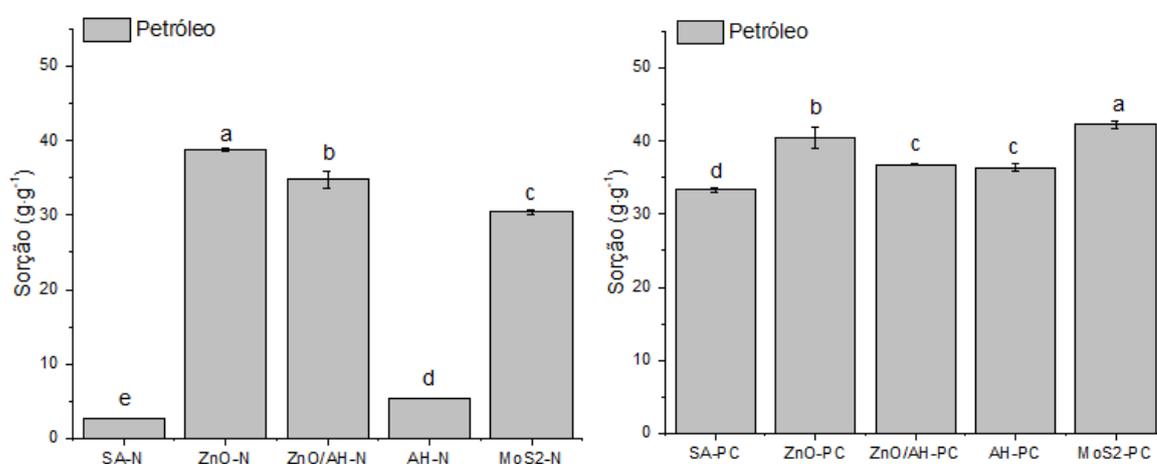
Letras iguais no topo das colunas indicam não haver diferença estatística no teste Tukey (p -valor > 0,05).

Quando comparadas com as espumas sem alteração, as espumas modificadas com melhor desempenho no teste, AH-N e MoS₂-PC, apresentaram um aumento de apenas 6,11% e 1,46%, respectivamente, na sorção de óleo diesel.

No Apêndice E, está apresentada a análise de variância para verificação dos efeitos na capacidade de sorção de diesel pelas espumas modificadas e não modificadas, novas e pós-comercializadas.

Na Figura 29, são apresentados os resultados para o teste de sorção do petróleo nas espumas modificadas e não modificadas, novas e pós-comercializadas.

Figura 29. Teste de sorção de petróleo nas espumas novas (N) e pós-comercializadas (PC): sem alteração (SA), revestidas com ácido hexadecanóico (AH), enxertadas com óxido de zinco (ZnO), revestidas e enxertadas (ZnO/AH) e impregnadas com dissulfeto de molibdênio (MoS_2).



Fonte: autor (2024).

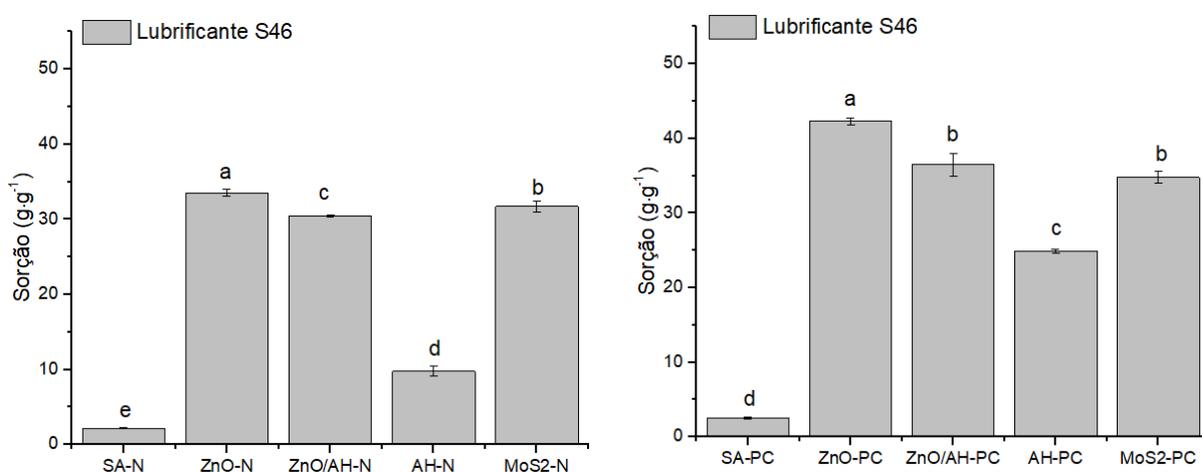
Letras iguais no topo das colunas indicam não haver diferença estatística no teste Tukey (p -valor > 0,05).

No geral, o comportamento foi bastante distinto para a sorção de petróleo quando comparadas as espumas novas e pós-comercializadas. No entanto, as espumas enxertadas com ZnO apresentaram excelentes resultados tanto para as espumas novas (alcançando até $38,78 \pm 0,26 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ para ZnO-N) como para as pós-comercializadas (alcançando até $40,44 \pm 1,45 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ para ZnO-PC). No caso das espumas pós-comercializadas, a modificação com MoS_2 permitiu o melhor resultado, alcançando sorção de petróleo de até $42,23 \pm 0,54 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$. É interessante observar que a espuma SA-PC sorveu cerca de 12x mais petróleo do que a espuma SA-N, indicando que a condição/tempo de uso da espuma exerceu forte influência na capacidade de sorção, aliada à diferença de porosidade determinada no teste da Tabela 3.

No Apêndice F, está apresentada a análise de variância para verificação dos efeitos na capacidade de sorção de petróleo pelas espumas modificadas e não modificadas, novas e pós-comercializadas.

Na Figura 30, estão os resultados para o teste de sorção do óleo lubrificante S46 nas espumas modificadas e não modificadas, novas e pós-comercializadas.

Figura 30. Teste de sorção de óleo lubrificante S46 nas espumas novas (N) e pós-comercializadas (PC): sem alteração (SA), revestidas com ácido hexadecanóico (AH), enxertadas com óxido de zinco (ZnO), revestidas e enxertadas (ZnO/AH) e impregnadas com dissulfeto de molibdênio (MoS_2).



Fonte: autor (2024).

Letras iguais no topo das colunas indicam não haver diferença estatística no teste Tukey (p -valor > 0,05).

A modificação ZnO se destacou estatisticamente entre as espumas novas e pós-comercializadas. Entre as novas, ZnO-N alcançou sorção de óleo lubrificante S46 em até $33,53 \pm 0,41 \text{ g.g}^{-1}$. Comparando-se com o desempenho da espuma nova sem modificação (SA-N), houve um aumento de cerca de 15,5 vezes (equivalente a 1445%) na capacidade de sorção de óleo lubrificante S46. Entre as espumas pós-comercializadas, ZnO-PC sorveu até $42,28 \pm 0,41 \text{ g.g}^{-1}$ de óleo lubrificante S46. Comparado com o resultado para a espuma pós-comercializada sem alteração (SA-PC), houve um aumento de cerca de 16,6 vezes (equivalente a 1558%) na capacidade de sorção de óleo lubrificante S46.

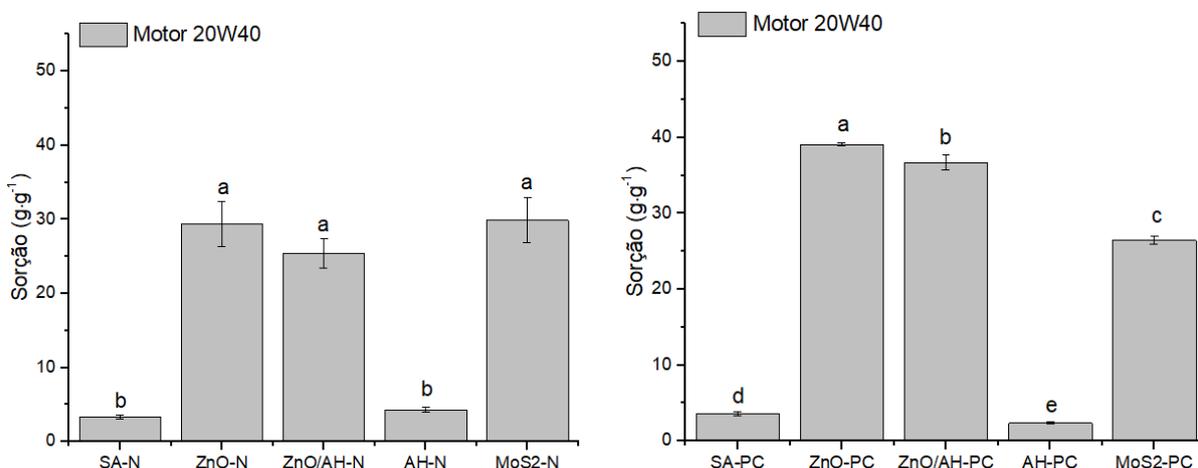
As espumas sem modificação apresentaram os piores resultados na sorção de óleo lubrificante S46, com apenas $2,17 \pm 0,08 \text{ g.g}^{-1}$ e $2,55 \pm 0,11 \text{ g.g}^{-1}$ para SA-N e SA-PC, respectivamente. Estes resultados explicitam a eficácia das modificações

superficiais nos fenômenos de transporte de óleos para o interior dos poros do poliuretano.

No Apêndice G, está apresentada a análise de variância para verificação dos efeitos na capacidade de sorção de lubrificante S46 pelas espumas modificadas e não modificadas, novas e pós-comercializadas.

Na Figura 31, estão os resultados para o teste de sorção do óleo motor 20W40 nas espumas modificadas e não modificadas, novas e pós-comercializadas.

Figura 31. Teste de sorção de óleo motor 20W40 nas espumas novas (N) e pós-comercializadas (PC): sem alteração (SA), revestidas com ácido hexadecanóico (AH), enxertadas com óxido de zinco (ZnO), revestidas e enxertadas (ZnO/AH) e impregnadas com dissulfeto de molibdênio (MoS_2).



Fonte: autor (2024).

Letras iguais no topo das colunas indicam não haver diferença estatística no teste Tukey (p -valor > 0,05).

As modificações ZnO-N, ZnO/AH-N e MoS_2 -N apresentaram resultados estatisticamente semelhantes entre as espumas novas, sorvendo desde $25,38 \pm 1,94 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ (ZnO/AH-N) até $29,88 \pm 3,02 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ (MoS_2 -N) de óleo motor 20W40. Já entre as espumas pós-comercializadas, ZnO-PC se destacou estatisticamente ao alcançar até $39,09 \pm 0,24 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ de sorção de óleo motor 20W40.

As espumas novas e pós-comercializadas revestidas com AH apresentaram os menores resultados na sorção de óleo motor 20W40 entre as espumas modificadas.

No Apêndice H, está apresentada a análise de variância para verificação dos efeitos na capacidade de sorção de óleo motor 20W40 pelas espumas modificadas e não modificadas, novas e pós-comercializadas.

Se comparado com a espuma nova sem modificação, a modificação presente na espuma ZnO-N possibilitou um aumento de sorção de óleo motor 20W40 na ordem de 6 vezes (ou 518%). Já a comparação entre a espuma sem modificação pós-comercializada e a modificação ZnO-PC mostra um aumento na capacidade de sorção de óleo motor 20W40 na ordem de 10,8 vezes (ou 986%).

Tanto no teste de sorção do óleo diesel, óleo lubrificante S46 e óleo motor 20W40, o perfil de sorção foi muito semelhante quando comparadas as espumas novas com as pós-comercializadas. Isso indica que o tempo de uso da espuma (seja nova ou pós-comercializada) não apresentou forte influência nos resultados obtidos para estes óleos.

Jamsaz e Goharshadi (2020) avaliaram a capacidade de sorção de óleos pelas espumas de poliuretano novas sem alteração. Entre os óleos testados, a espuma de poliuretano foi capaz de sorver aproximadamente $4 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ de óleo hidráulico e em torno de $6 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ de óleo cru. Considerando-se que ambos os óleos têm viscosidade cinemática entre 10 e 100 cSt, os resultados são compatíveis com os que foram aqui determinados para os óleos lubrificante S46 e motor 20W40.

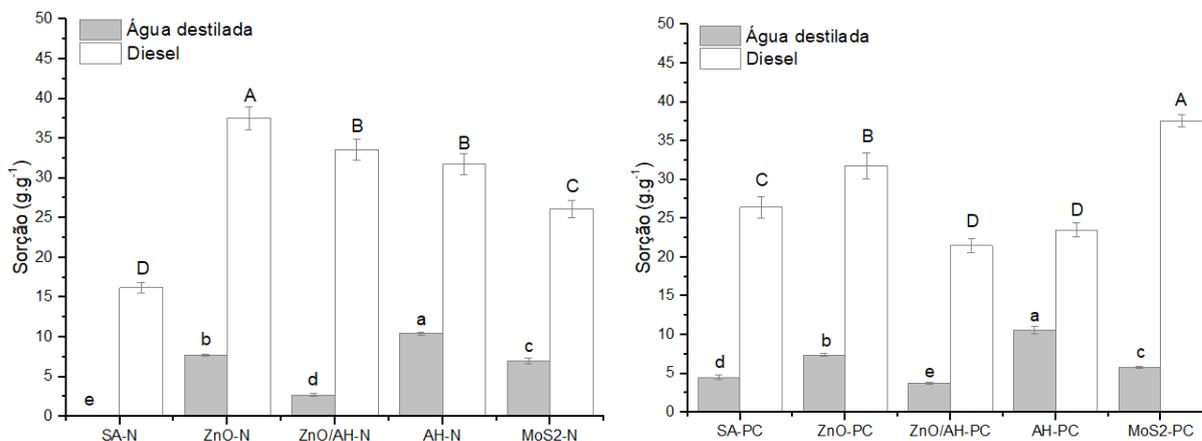
4.3.3 Teste de sorção em sistema multicomponente: água (destilada ou água do mar) - óleo diesel

Na Figura 32, é possível observar que as maiores sorções de óleo diesel foram para ZnO-N ($37,51 \pm 1,42 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$) e MoS₂-PC ($37,58 \pm 0,77 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$) nas espumas novas e pós-comercializadas, respectivamente. Se comparadas com as respectivas espumas não modificadas, o aumento na sorção de diesel causado pelas modificações ZnO-N e MoS₂-PC foi de 131,12% e 42,24%, respectivamente.

A SA-N foi a espuma com menor sorção de água destilada entre todas as demais. Quando a capacidade de sorção de água destilada de AH-N é comparada com SA-N, observa-se que houve um aumento de cerca de 95 vezes. Ao se promover a mesma comparação para as espumas pós-comercializadas, verifica-se que entre SA-PC e AH-PC houve um aumento de apenas cerca de 2 vezes. Com exceção de SA-N, todas as demais espumas novas apresentaram comportamento semelhante às pós-comercializadas para a sorção de água destilada.

No Apêndice I, está apresentada a análise de variância para verificação dos efeitos na capacidade de sorção de água destilada e de óleo diesel pelas espumas modificadas e não modificadas, novas e pós-comercializadas.

Figura 32. Teste de sorção de água destilada e óleo diesel nas espumas novas (N) e pós-comercializadas (PC): sem alteração (SA), revestidas com ácido hexadecanóico (AH), enxertadas com óxido de zinco (ZnO), revestidas e enxertadas (ZnO/AH) e impregnadas com dissulfeto de molibdênio (MoS_2).



Fonte: autor (2024).

Letras minúsculas e maiúsculas idênticas no topo das colunas indicam não haver diferença estatística no teste Tukey (p -valor > 0,05) para água e óleo, respectivamente.

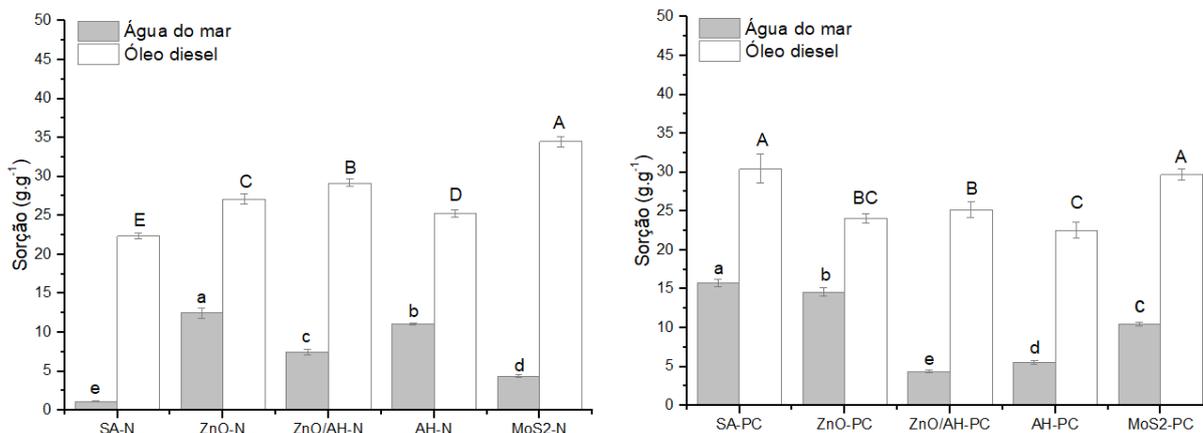
No sistema água do mar-óleo diesel a maior sorção de diesel foi para MoS_2 ($34,48 \pm 0,67 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$) entre as espumas novas. Para as espumas pós-comercializadas SA e MoS_2 foram estatisticamente semelhantes, atingindo sorção máxima de $29,70 \pm 0,77 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ (MoS_2 -PC). Os resultados estão apresentados na Figura 33.

A capacidade de sorção de água do mar pelas espumas SA-PC e ZnO-PC foi consideravelmente elevada, o que indica que durante a competição pelos poros das espumas houve pouca ação hidrofóbica, mesmo na presença das hastes de ZnO. No entanto, a modificação combinada ZnO/AH-PC apresentou sorção estatisticamente semelhante de óleo diesel se comparada com ZnO-PC, mas com sorção de água do mar cerca de 70% menor se feita a mesma comparação.

Joy *et al.* (2020) avaliaram a sorção de diesel em sistema multicomponente água destilada-diesel utilizando espuma de poliuretano pura e modificada com MoS_2 . A espuma pura foi capaz de sorver 111,68% da própria massa em diesel enquanto a espuma modificada sorveu 402,15% da própria massa em diesel.

No Apêndice J, está apresentada a análise de variância para verificação dos efeitos na capacidade de sorção de água do mar e de óleo diesel pelas espumas modificadas e não modificadas, novas e pós-comercializadas.

Figura 33. Teste de sorção de água do mar e óleo diesel nas espumas novas (N) e pós-comercializadas (PC): sem alteração (SA), revestidas com ácido hexadecanóico (AH), enxertadas com óxido de zinco (ZnO), revestidas e enxertadas (ZnO/AH) e impregnadas com dissulfeto de molibdênio (MoS_2).



Fonte: autor (2024).

Letras minúsculas e maiúsculas idênticas no topo das colunas indicam não haver diferença estatística no teste Tukey (p -valor > 0,05) para água e óleo, respectivamente.

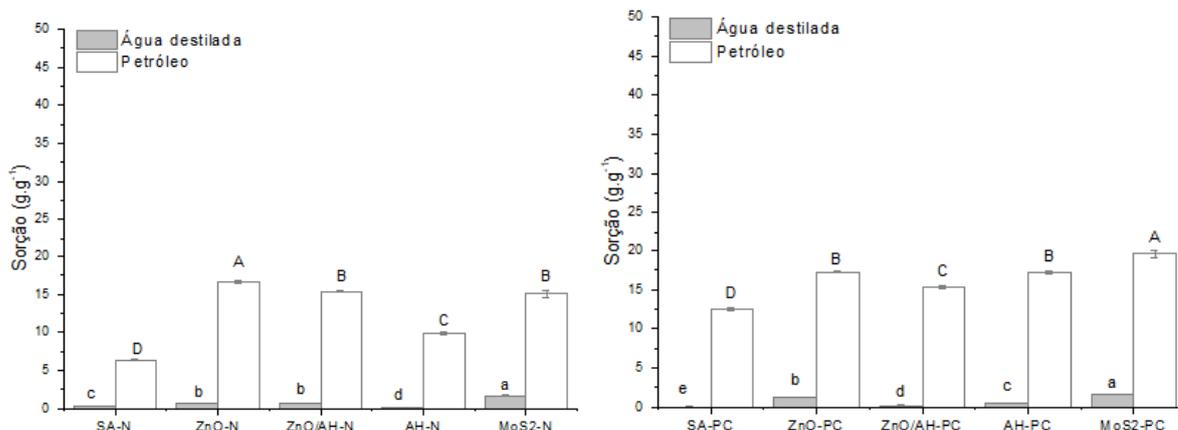
4.3.4 Teste de sorção em sistema multicomponente: água (destilada ou água do mar) - petróleo

No sistema água destilada-petróleo, as espumas modificadas com enxerto de ZnO apresentaram excelentes resultados tanto para a espuma nova como para a pós-comercializada. Entre as espumas novas, ZnO-N foi a que alcançou os melhores resultados ($16,64 \pm 0,13 \text{ g.g}^{-1}$). Já entre as espumas pós-comercializadas, a modificação com MoS_2 apresentou os melhores resultados na recuperação de petróleo ($19,57 \pm 0,44 \text{ g.g}^{-1}$). Em todos os casos, tanto para as espumas novas como para as pós-comercializadas, a sorção de água destilada foi bem baixa, mostrando a seletividade das espumas para o petróleo em detrimento da água.

Na Figura 34, estão apresentados os resultados para os testes de sorção de petróleo no sistema multicomponente água destilada-petróleo utilizando as espumas novas e pós-comercializadas, modificadas e sem alteração.

No Apêndice K, estão apresentadas as análises de variância para verificação dos efeitos na capacidade de sorção de água destilada e de petróleo pelas espumas modificadas e não modificadas, novas e pós-comercializadas.

Figura 34. Teste de sorção de água destilada e petróleo nas espumas novas (N) e pós-comercializadas (PC): sem alteração (SA), revestidas com ácido hexadecanóico (AH), enxertadas com óxido de zinco (ZnO), revestidas e enxertadas (ZnO/AH) e impregnadas com dissulfeto de molibdênio (MoS₂).

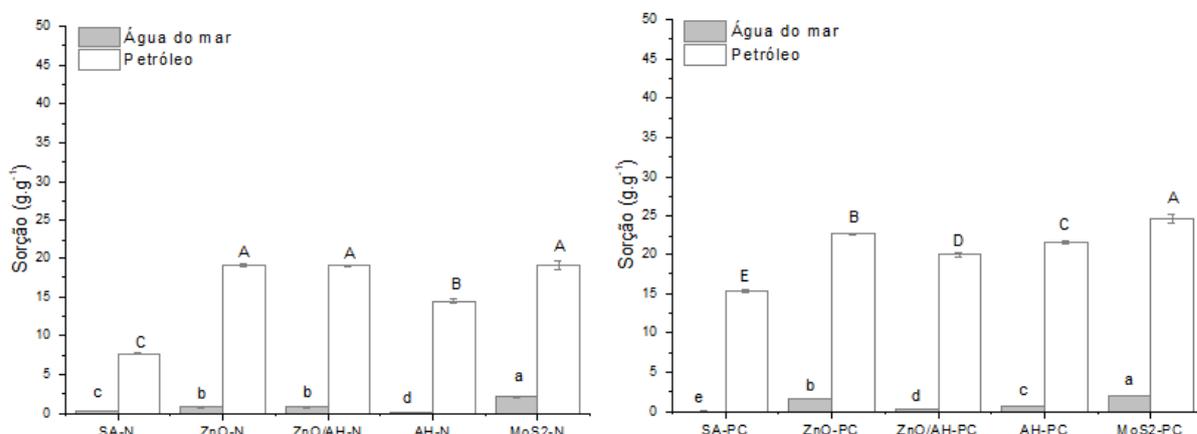


Fonte: autor (2024).

Letras minúsculas e maiúsculas idênticas no topo das colunas indicam não haver diferença estatística no teste Tukey (p-valor > 0,05) para água e óleo, respectivamente.

No sistema água do mar-petróleo, cujos resultados estão apresentados na Figura 35, houve um melhor desempenho na sorção de petróleo pelas espumas pós-comercializadas quando comparadas com as espumas novas.

Figura 35. Teste de sorção de água do mar e petróleo nas espumas novas (N) e pós-comercializadas (PC): sem alteração (SA), revestidas com ácido hexadecanóico (AH), enxertadas com óxido de zinco (ZnO), revestidas e enxertadas (ZnO/AH) e impregnadas com dissulfeto de molibdênio (MoS₂).



Fonte: autor (2024).

Letras minúsculas e maiúsculas idênticas no topo das colunas indicam não haver diferença estatística no teste Tukey (p-valor > 0,05) para água e óleo, respectivamente.

Para as espumas novas, as modificações com óxido de zinco proporcionaram sorção de petróleo em quantidade estatisticamente semelhantes à modificação com MoS₂. Já para as espumas pós-comercializadas, a espuma impregnada com MoS₂ foi capaz de sorver até $24,71 \pm 0,55 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ de petróleo, desempenho este cerca de 30% superior ao observado para MoS₂-N ($19,08 \pm 0,53 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$).

Assim como observado para o sistema água destilada-petróleo, a quantidade de água do mar sorvida em conjunto com o petróleo no sistema água do mar-petróleo foi baixa em todos os casos, seja para as espumas novas ou pós-comercializadas, modificadas ou não, indicando haver maior seletividade das espumas pelo petróleo em detrimento da água do mar.

No Apêndice L, estão apresentadas as análises de variância para verificação dos efeitos na capacidade de sorção de água do mar e de petróleo pelas espumas modificadas e não modificadas, novas e pós-comercializadas.

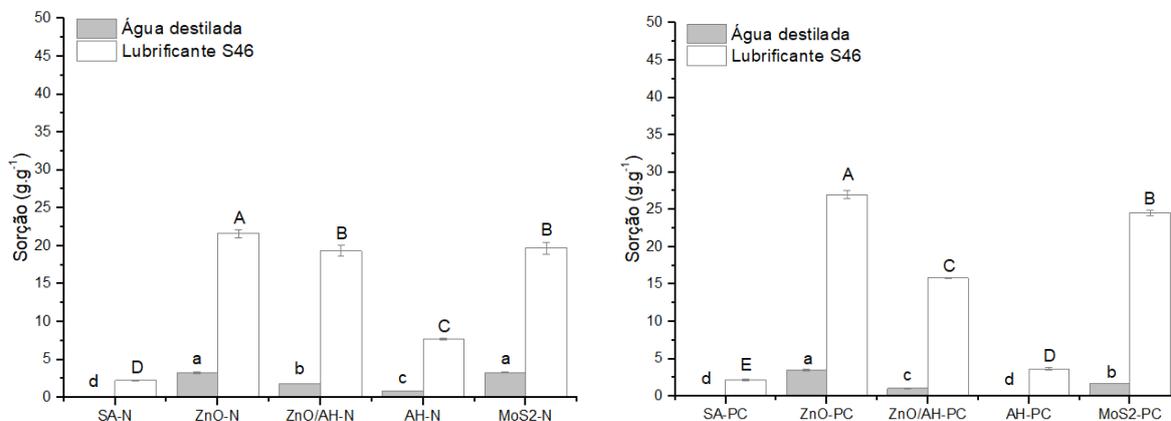
4.3.5 Teste de sorção em sistema multicomponente: água (destilada ou água do mar) - óleo lubrificante S46

No sistema água destilada-óleo lubrificante S46, a modificação ZnO foi a que obteve melhores resultados tanto para as espumas novas como para as pós-comercializadas. Se comparada com as espumas sem alteração, a modificação ZnO permitiu o aumento de aproximadamente 850% e 1137% na capacidade de sorção de óleo lubrificante S46 para as espumas novas e pós-comercializadas, respectivamente. Os resultados estão compilados na Figura 36.

No Apêndice M, estão apresentadas as análises de variância para verificação dos efeitos na capacidade de sorção de água destilada e de óleo lubrificante S46 pelas espumas modificadas e não modificadas, novas e pós-comercializadas.

Quando o tipo de água foi alterado de destilada para água do mar, a modificação com MoS₂ foi a que apresentou o melhor desempenho na sorção de óleo lubrificante S46 tanto para as espumas novas como para as pós-comercializadas no sistema água do mar-óleo lubrificante S46, conforme Figura 37. Se comparada com as espumas sem alteração, a modificação com MoS₂ possibilitou um aumento na sorção de óleo lubrificante S46 de aproximadamente 362% e 611% para as espumas novas e pós-comercializadas, respectivamente.

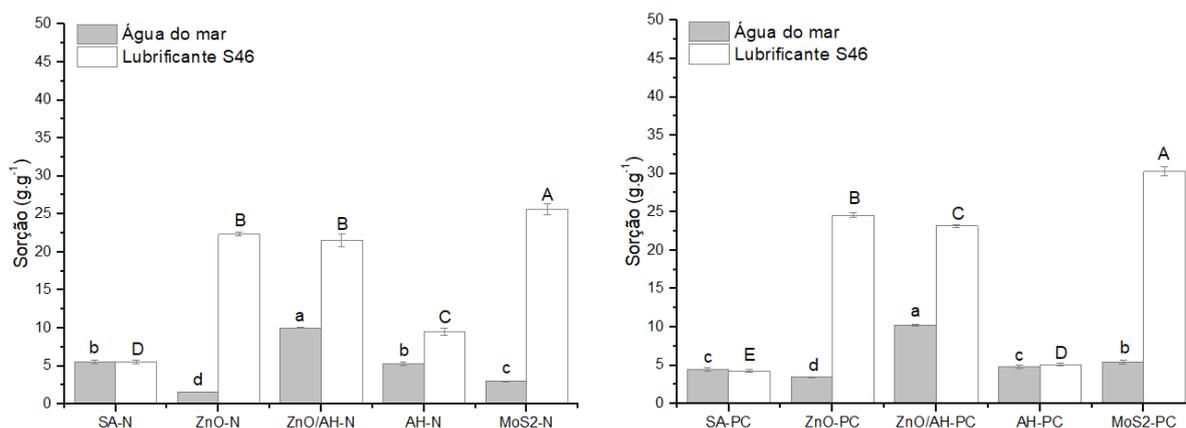
Figura 36. Teste de sorção de água destilada e óleo lubrificante S46 nas espumas novas (N) e pós-comercializadas (PC): sem alteração (SA), revestidas com ácido hexadecanóico (AH), enxertadas com óxido de zinco (ZnO), revestidas e enxertadas (ZnO/AH) e impregnadas com dissulfeto de molibdênio (MoS₂).



Fonte: autor (2024).

Letras minúsculas e maiúsculas idênticas no topo das colunas indicam não haver diferença estatística no teste Tukey (p-valor > 0,05) para água e óleo, respectivamente.

Figura 37. Teste de sorção de água do mar e óleo lubrificante S46 nas espumas novas (N) e pós-comercializadas (PC): sem alteração (SA), revestidas com ácido hexadecanóico (AH), enxertadas com óxido de zinco (ZnO), revestidas e enxertadas (ZnO/AH) e impregnadas com dissulfeto de molibdênio (MoS₂).



Fonte: autor (2024).

Letras minúsculas e maiúsculas idênticas no topo das colunas indicam não haver diferença estatística no teste Tukey (p-valor > 0,05) para água e óleo, respectivamente.

Embora a porcentagem de aumento na sorção de óleo causado pela modificação tenha sido maior para o sistema água destilada-óleo lubrificante S46, a sorção máxima registrada no sistema com água do mar foi maior, alcançando $30,29 \pm 0,57 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ (MoS₂-PC) frente a $26,98 \pm 0,56 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ (ZnO-PC) no sistema com água destilada.

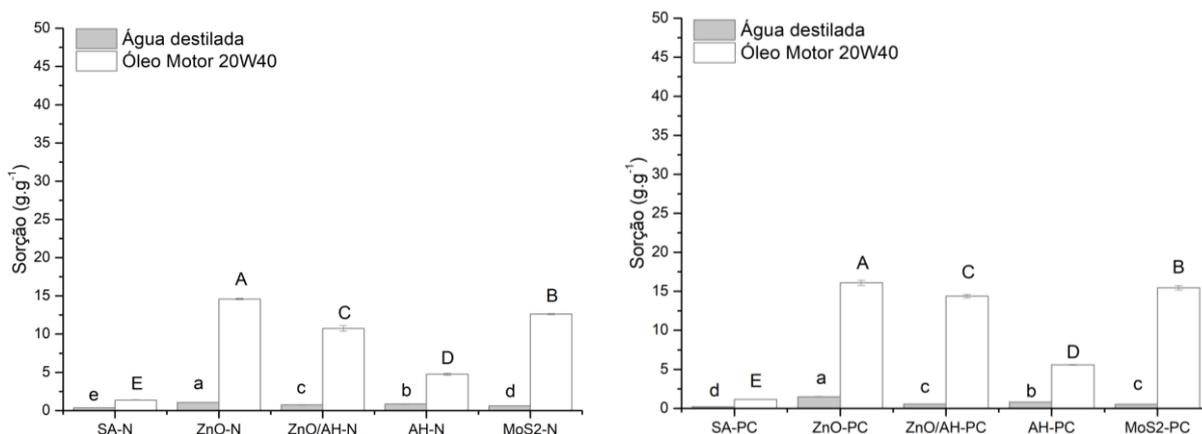
No Apêndice N, estão apresentadas as análises de variância para verificação dos efeitos na capacidade de sorção de água do mar e de óleo lubrificante S46 pelas espumas modificadas e não modificadas, novas e pós-comercializadas.

Wu *et al.* (2023) usando espuma de poliuretano com arranjo multifuncional de lignina enxertada com nano partículas de SiO₂ obtiveram 99% de recuperação tanto de n-hexano como clorofórmio derramado em água. Já Zhang *et al.* (2022) modificaram poliuretano através de deposição de nano partículas de óxido férrico, óxido de grafeno e ácido fítico. Uma recuperação de 98,9% de n-hexano em água foi obtida. Os valores de ambos os estudos são maiores que os observados para a recuperação de óleo lubrificante S46 (95%) e óleo motor 20W40 (92%) utilizados neste presente trabalho. No entanto, a diferença nas viscosidades entre substâncias puras e óleos industriais é um fator que deve ser considerado.

4.3.6 Teste de sorção em sistema multicomponente: água (destilada ou água do mar) - óleo motor 20W40

O comportamento de sorção de água destilada e óleo motor 20W40 foi, em geral, muito similar para as espumas novas e pós-comercializadas, conforme Figura 38.

Figura 38. Teste de sorção de água destilada e óleo motor 20W40 nas espumas novas (N) e pós-comercializadas (PC): sem alteração (SA), revestidas com ácido hexadecanóico (AH), enxertadas com óxido de zinco (ZnO), revestidas e enxertadas (ZnO/AH) e impregnadas com dissulfeto de molibdênio (MoS₂).



Fonte: autor (2024).

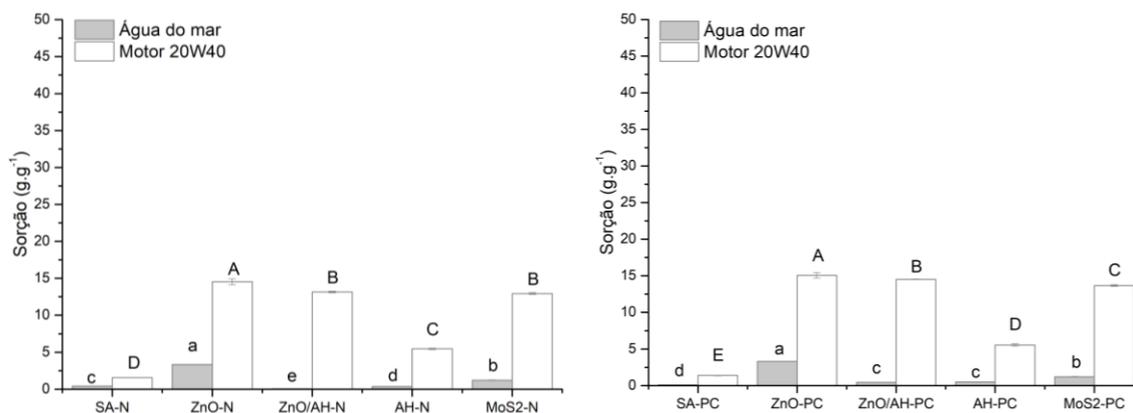
Letras minúsculas e maiúsculas idênticas no topo das colunas indicam não haver diferença estatística no teste Tukey (p -valor > 0,05) para água e óleo, respectivamente.

Quando comparado com SA-N e SA-PC, a sorção do óleo por ZnO-N e ZnO-PC apresentou um aumento de aproximadamente 965% e 1311%, respectivamente.

No Apêndice O, estão apresentadas as análises de variância para verificação dos efeitos na capacidade de sorção de água destilada e óleo motor 20W40 pelas espumas modificadas e não modificadas, novas e pós-comercializadas.

Quando em sistema multicomponente água do mar-óleo motor 20W40, as espumas modificadas com enxerto de ZnO apresentaram os melhores resultados no aumento da capacidade de sorção. ZnO-N e ZnO-PC possibilitaram um aumento de cerca de 9,23x e 10,85x na capacidade de sorção de óleo motor 20W40 se comparadas com SA-N e SA-PC, respectivamente. Na Figura 39, estão apresentados os resultados compilados.

Figura 39. Teste de sorção de água do mar e óleo motor 20W40 nas espumas novas (N) e pós-comercializadas (PC): sem alteração (SA), revestidas com ácido hexadecanóico (AH), enxertadas com óxido de zinco (ZnO), revestidas e enxertadas (ZnO/AH) e impregnadas com dissulfeto de molibdênio (MoS_2).



Fonte: autor (2024).

Letras minúsculas e maiúsculas idênticas no topo das colunas indicam não haver diferença estatística no teste Tukey (p -valor > 0,05) para água e óleo, respectivamente.

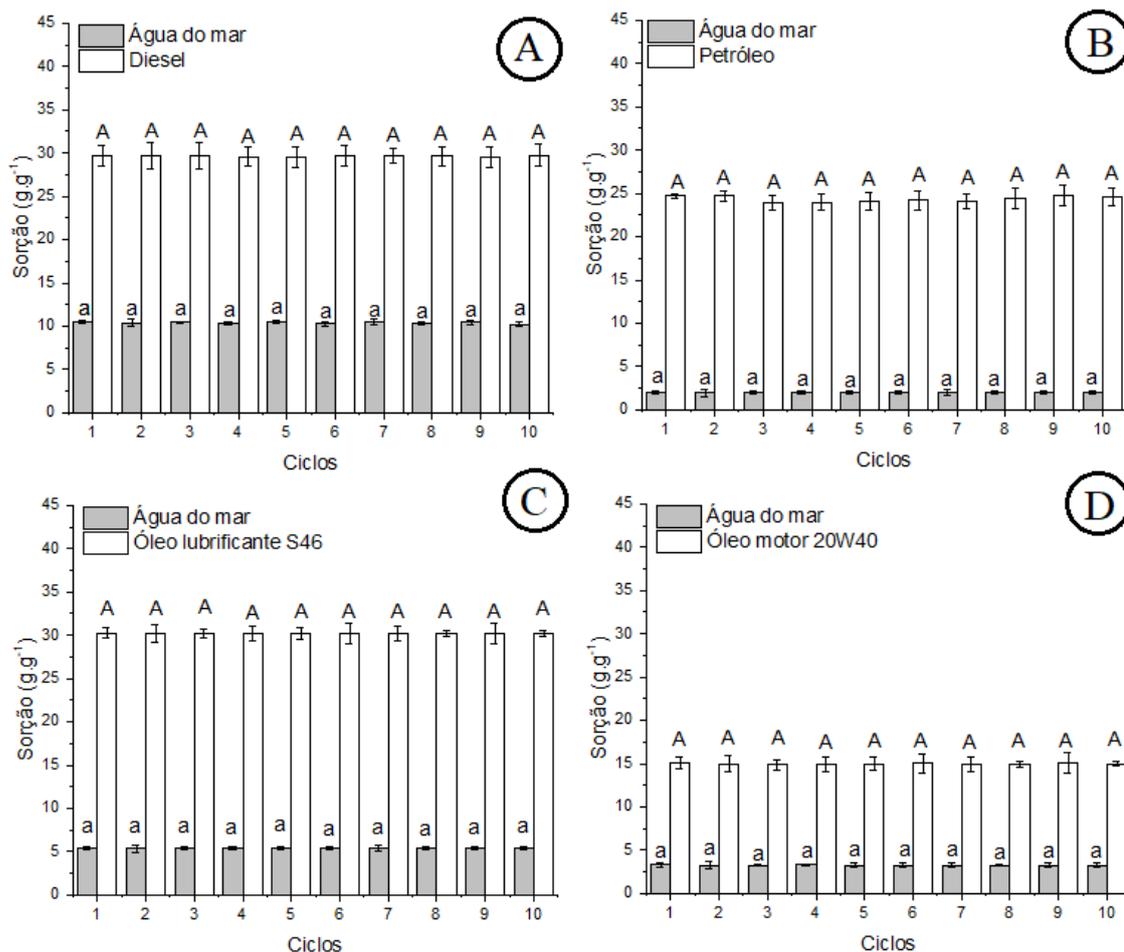
Joy *et al.* (2020) avaliaram a capacidade de sorção de óleo 2T em um sistema água destilada:óleo 2T com espuma de poliuretano pura e modificada com MoS_2 . O óleo 2T tem características semelhantes ao óleo motor 20W40, com viscosidade cinemática perto de 95 cSt. A espuma de poliuretano nova foi capaz de sorver 60,65% da própria massa em óleo 2T enquanto a espuma de poliuretano modificada foi capaz de sorver 255,79%.

No Apêndice P, estão apresentadas as análises de variância para verificação dos efeitos na capacidade de sorção de água do mar e óleo motor 20W40 pelas espumas modificadas e não modificadas, novas e pós-comercializadas.

4.4 Teste de reúso e resistência à compressão mecânica

Os resultados dos testes de reusabilidade das espumas durante 10 ciclos de sorção e dessorção estão apresentados na Figura 40.

Figura 40. Testes de reusabilidade com: MoS₂-PC no sistema água do mar (92%):(8%) diesel (A); água do mar (92%):(8%) petróleo (B); água do mar (92%):(8%) óleo lubrificante S46 (C); ZnO-PC no sistema água do mar (92%):(8%) óleo motor 20W40 (D).



Fonte: autor (2024).

Letras minúsculas e maiúsculas idênticas no topo das colunas indicam não haver diferença estatística no teste Tukey (p-valor > 0,05) para água e óleo, respectivamente.

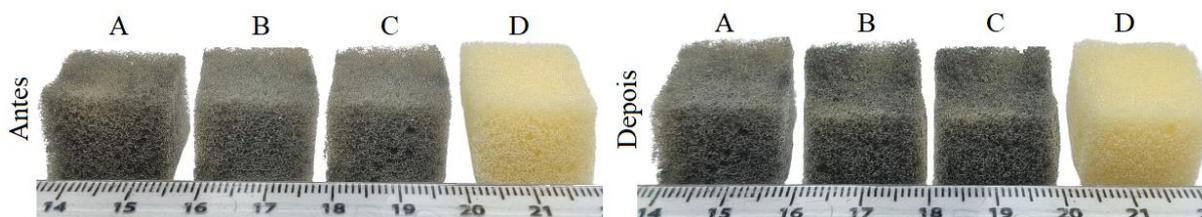
Os testes de reusabilidade foram realizados usando as espumas modificadas que obtiveram os melhores resultados em termos de sorção de óleo em cada sistema multicomponente avaliado: MoS₂-PC no sistema água do mar (92%):(8%) diesel (Figura 33); água do mar (92%):(8%) petróleo (Figura 35); água do mar (92%):(8%) óleo lubrificante S46 (Figura 37); ZnO-PC no sistema água do mar (92%):(8%) óleo motor 20W40 (Figura 39). Apenas os sistemas com água do mar e que utilizaram as espumas pós-comercializadas foram considerados por se tratar do objetivo primário desta tese.

Em todos os casos, estatisticamente não houve perda ou ganho na capacidade de sorção durante 10 ciclos de sorção/dessorção. As quantidades de água do mar e de óleo sorvidas se mantiveram semelhantes ao longo dos 10 ciclos. Do ponto de vista industrial, um material capaz de ser utilizado múltiplas vezes sem necessidade de reparo ou substituição é altamente desejável, pois reduz custos de produção/aquisição do material, do seu transporte e de sua disposição final.

Na Figura 41, estão apresentados os testes de resistência à compressão mecânica para as espumas utilizadas nos testes de reuso acima detalhados. Durante os 10 ciclos de sorção/dessorção, as espumas foram comprimidas por meio de uma morsa com força de aperto de até 1300 kgf. Após os ciclos, não foi observado nenhuma redução no volume aparente das espumas submetidas ao teste.

A ausência de compactação e a capacidade de sorção inalterada após vários ciclos de sorção/dessorção confirmam a potencialidade de uso do poliuretano pós-comercializado como material alternativo para remediação de derramamentos de óleos em água do mar.

Figura 41. Testes de resistência à compressão mecânica após 10 ciclos de sorção/dessorção com: MoS₂-PC no sistema água do mar (92%):(8%) diesel (A); água do mar (92%):(8%) petróleo (B); água do mar (92%):(8%) óleo lubrificante S46 (C); ZnO-PC no sistema água do mar (92%):(8%) óleo motor 20W40 (D).



Fonte: autor (2024).

Joy *et al.* (2020) avaliaram a sorção de diesel em sistema multicomponente água destilada-diesel utilizando espuma de poliuretano pura e modificada com MoS₂. A espuma pura foi capaz de sorver 111,68% da própria massa em diesel enquanto a espuma modificada sorveu 402,15% da própria massa em diesel. Em um teste de reúso no sistema água destilada-diesel, foi observado que, após 35 ciclos de sorção/dessorção, a capacidade inicial de recuperação de diesel se manteve acima de 90%, indicando alta estabilidade da estrutura porosa.

4.5 Cinéticas de sorção

As cinéticas foram construídas para todos os 4 sistemas multicomponentes envolvendo água do mar, alvo desta tese, e óleos nela derramados (diesel, petróleo, óleo lubrificante S46 e óleo motor 20W40). As cinéticas para a sorção da água do mar, assim como dos óleos, foram construídas de forma simultânea para avaliar a velocidade de ocupação dos poros por cada um dos fluidos até o equilíbrio ser atingido. Duas cinéticas (uma para a água do mar e outra para o óleo nela derramado) foram construídas para cada uma das 5 espumas pós-comercializadas aqui estudadas: SA-PC; ZnO-PC; ZnO/AH-PC, AH-PC; MoS₂-PC.

4.5.1 Cinética para o teste de sorção em sistema multicomponente água do mar (92%):(8%) óleo diesel

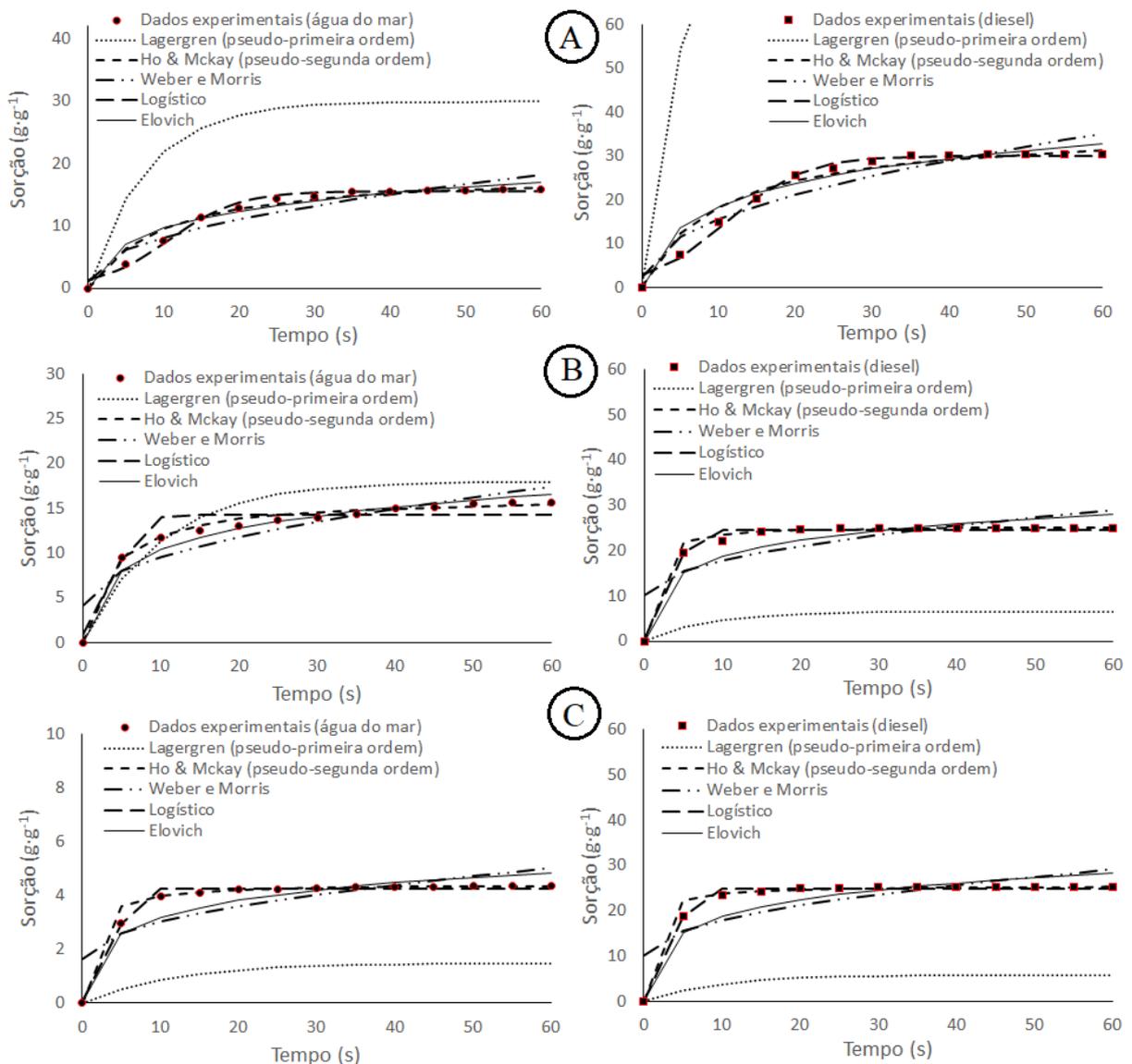
Os resultados finais dos estudos das cinéticas de sorção de água do mar e de óleo diesel se harmonizaram com o resultado global observado na Figura 33 para o sistema água do mar (92%):(8%) diesel.

Para a espuma SA-PC (Figura 42A), as cinéticas de sorção de água do mar e de diesel apresentaram perfil praticamente linear entre $t = 0$ s e $t = 15$ s, indicando, quando comparadas com as cinéticas para as espumas modificadas, uma certa resistência na transferência de massa para os poros da espuma. A sorção de diesel já havia atingido cerca de 67% em 15 s de exposição, alcançando equilíbrio em 35 s quando em torno de 99% do óleo inicialmente derramado havia sido sorvido. Tanto para a água do mar como para o diesel, o modelo de pseudoprimeira ordem (Lagergren) superestimou a capacidade de sorção da espuma sem alteração. Entre os demais modelos, o de pseudosegunda ordem (Ho & McKay) e o logístico (Richards e Verhulst) foram os que melhor descreveram o comportamento de sorção ao longo

do tempo para a água do mar e diesel. Os parâmetros calculados para todos os modelos cinéticos obtidos com a espuma SA-PC no sistema água do mar (92%):(8%) diesel estão apresentados no Apêndice R.

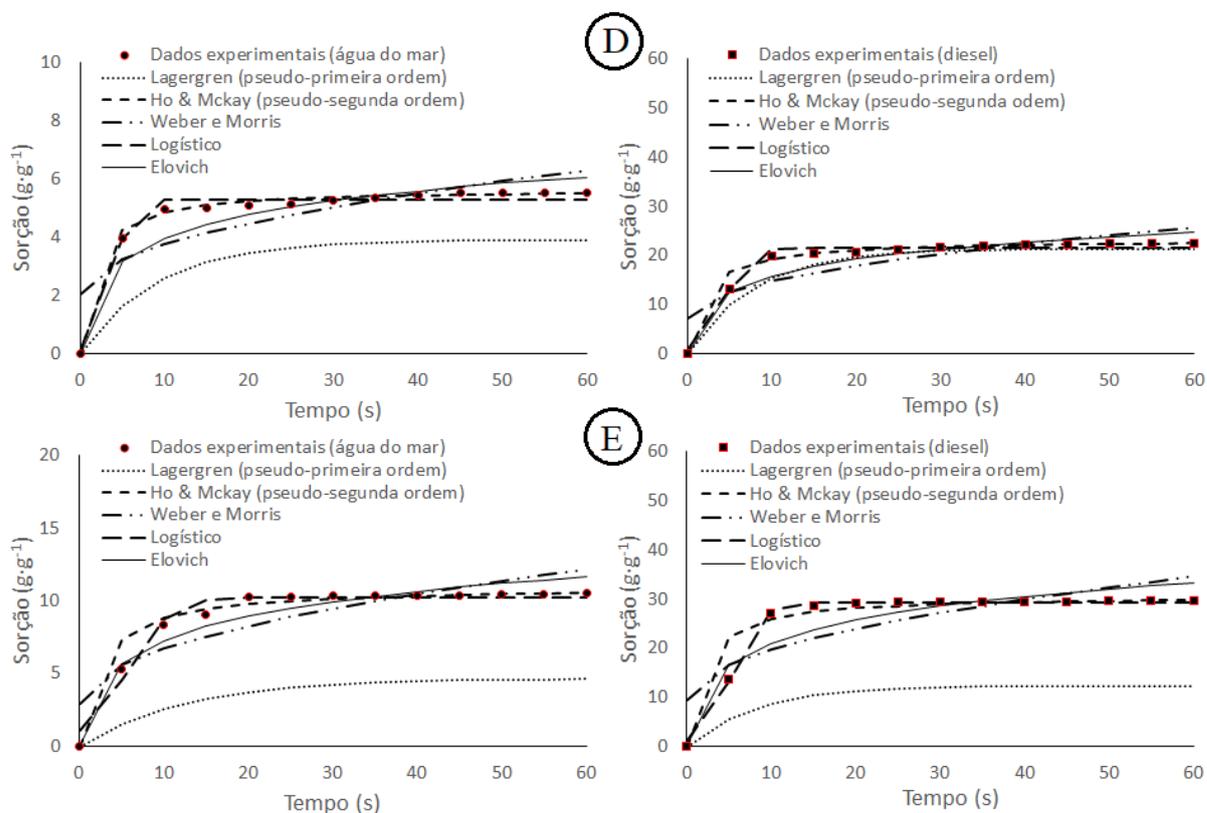
Na Figura 42 e na Figura 43, estão apresentadas as cinéticas de sorção da água do mar e óleo diesel no sistema multicomponente água do mar (92%):(8%) diesel para as espumas SA-PC, ZnO-PC, ZnO/AH-PC e para as espumas AH-PC e MoS₂-PC, respectivamente.

Figura 42. Cinéticas para a sorção de água do mar e óleo diesel no sistema multicomponente água do mar (92%):(8%) diesel pelas espumas SA-PC (A), ZnO-PC (B) e ZnO/AH-PC (C).



Fonte: autor (2024).

Figura 43. Cinéticas para a sorção de água do mar e óleo diesel no sistema multicomponente água do mar (92%):(8%) diesel pelas espumas AH-PC (D) e MoS₂-PC (E).



Fonte: autor (2024).

As sorções de água do mar e de diesel nas espumas modificadas apresentaram uma rápida transferência de massa. Enquanto a espuma sem alteração apresentou um perfil quase retilíneo até se curvar próximo aos 20 s de exposição aos fluidos, as espumas modificadas tiveram um início abrupto com sorção rápida e com taxas de recuperação acima de 75%, em todos os casos, nos primeiros 20 s de exposição. Esse comportamento é explicado pelo aumento da lipofilicidade causado pelas modificações realizadas. Com apenas 10 s de exposição, as espumas ZnO-PC, ZnO/AH-PC, AH-PC e MoS₂-PC já haviam sorvido cerca de 84%, 88%, 75% e 90%, respectivamente, do diesel inicialmente derramado. O equilíbrio para a sorção de diesel foi atingido aos 20 s para as espumas ZnO-PC, ZnO/AH-PC, AH-PC e MoS₂-PC, com recuperação de cerca de 93%, 94%, 78% e 97%, respectivamente, não apresentando diferença estatística significativa no tempo restante de exposição.

Assim como observado para a espuma SA-PC, os modelos cinéticos de pseudosegunda ordem (Ho & McKay) e logístico (Richards e Verhulst) foram aqueles que melhor descreveram o comportamento cinético de ambos os fluidos para todas

as espumas modificadas. Os parâmetros calculados para todos os modelos cinéticos utilizados no sistema água do mar (92%):(8%) diesel para as espumas ZnO-PC, ZnO/AH-PC, AH-PC e MoS₂-PC estão apresentados no Apêndice S, Apêndice T, Apêndice U e Apêndice V, respectivamente.

A superestimação entre os valores experimentais e os calculados pelo modelo de pseudoprimeira ordem de Lagergren (LAGERGREN, 1898) observada na cinética de sorção com a espuma SA-PC (Figura 42A), assim como a subestimação dos valores calculados para as espumas modificadas, podem estar relacionadas com limitações do modelo devido à sua simplicidade e falta de robustez para modelar as diferentes fases no processo de sorção. Rodrigues e Silva (2016) avaliam que o modelo de Lagergren falha ao não ponderar a importância da força motriz nos momentos iniciais da adsorção dos fluidos, ou seja, a importância da interação dos fluidos com a superfície do material adsorvente que “puxa, atrai” os fluidos para si. Devido à esta falha, quando a sorção inicial é rápida ou mesmo instantânea, como é o caso observado para todas as espumas no sistema água do mar-óleo diesel, o modelo falha justamente nas fases iniciais do processo, pois não “sente” o valor de q_e , que só será conhecido nos momentos finais. Desta forma, o modelo sub ou superestima os valores de q_e pois não consegue modelar os dados mais importantes do processo: os primeiros segundos onde praticamente toda a transferência de massa acontece. O modelo cinético de pseudoprimeira ordem tem melhor eficiência em processos adsorptivos em que a transferência de massa é lenta ao longo de toda a exposição adsorvato-adsorvente, mas principalmente nos momentos iniciais.

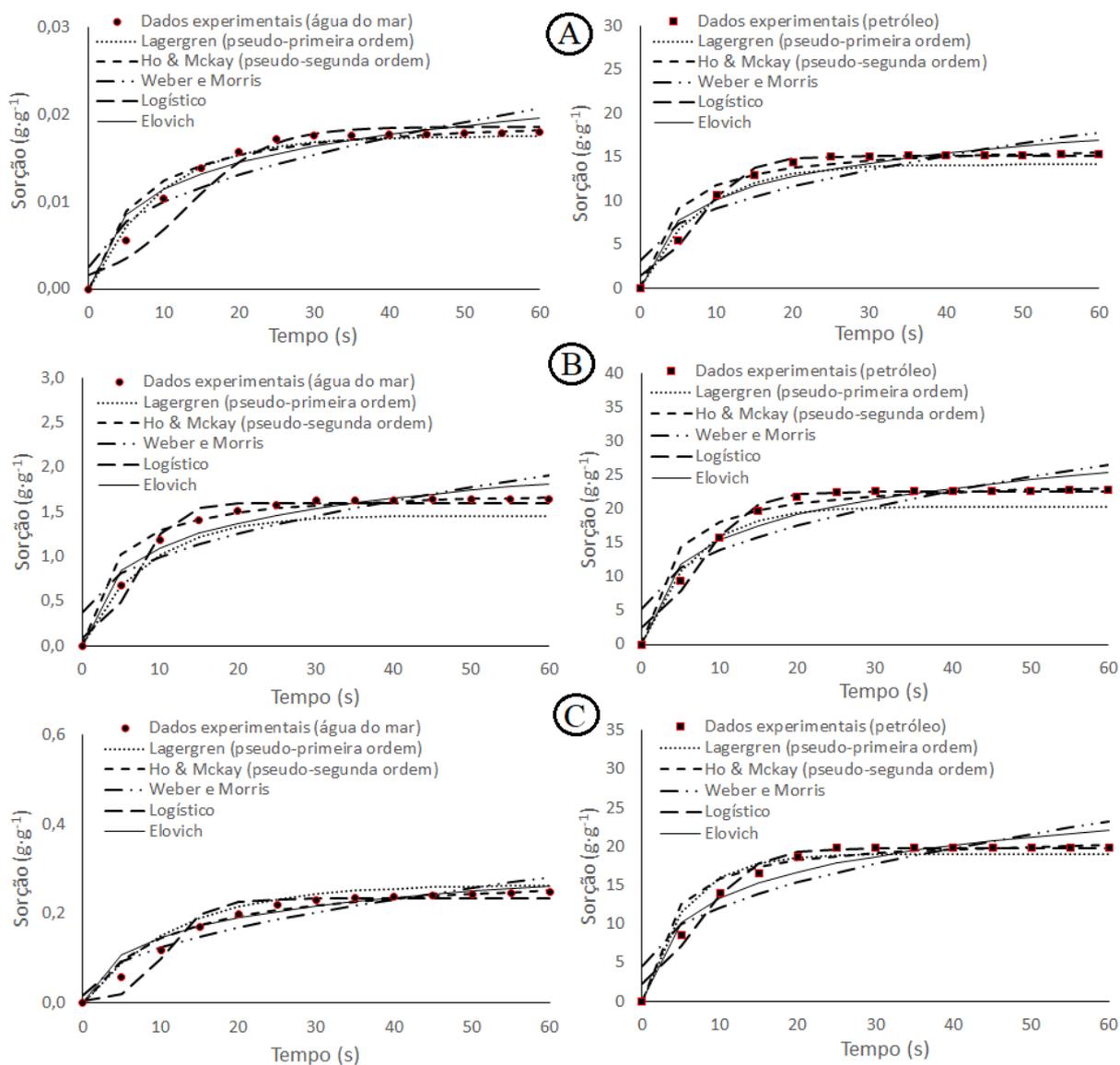
4.5.2 Cinética para o teste de sorção em sistema multicomponente água do mar (92%):(8%) petróleo

Na Figura 44 e Figura 45, estão apresentadas as cinéticas de sorção da água do mar e petróleo no sistema multicomponente água do mar (92%):(8%) petróleo para as espumas SA-PC, ZnO-PC, ZnO/AH-PC e para as espumas AH-PC e MoS₂-PC, respectivamente.

Em todos os casos, em cerca de 25 s a capacidade de remoção de petróleo pelas espumas chegou ao equilíbrio, alcançando recuperação do petróleo inicialmente derramado de cerca de 49%, 85%, 75%, 81% e 81% para as espumas SA-PC, ZnO-PC, ZnO/AH-PC, AH-PC e MoS₂-PC, respectivamente.

Os resultados das cinéticas foram harmônicos com o resultado global previamente determinado no teste de sorção no sistema multicomponente água do mar (92%):(8%) petróleo (Figura 35).

Figura 44. Cinéticas para a sorção de água do mar e petróleo no sistema multicomponente água do mar (92%):(8%) petróleo pelas espumas SA-PC (A), ZnO-PC (B) e ZnO/AH-PC (C).

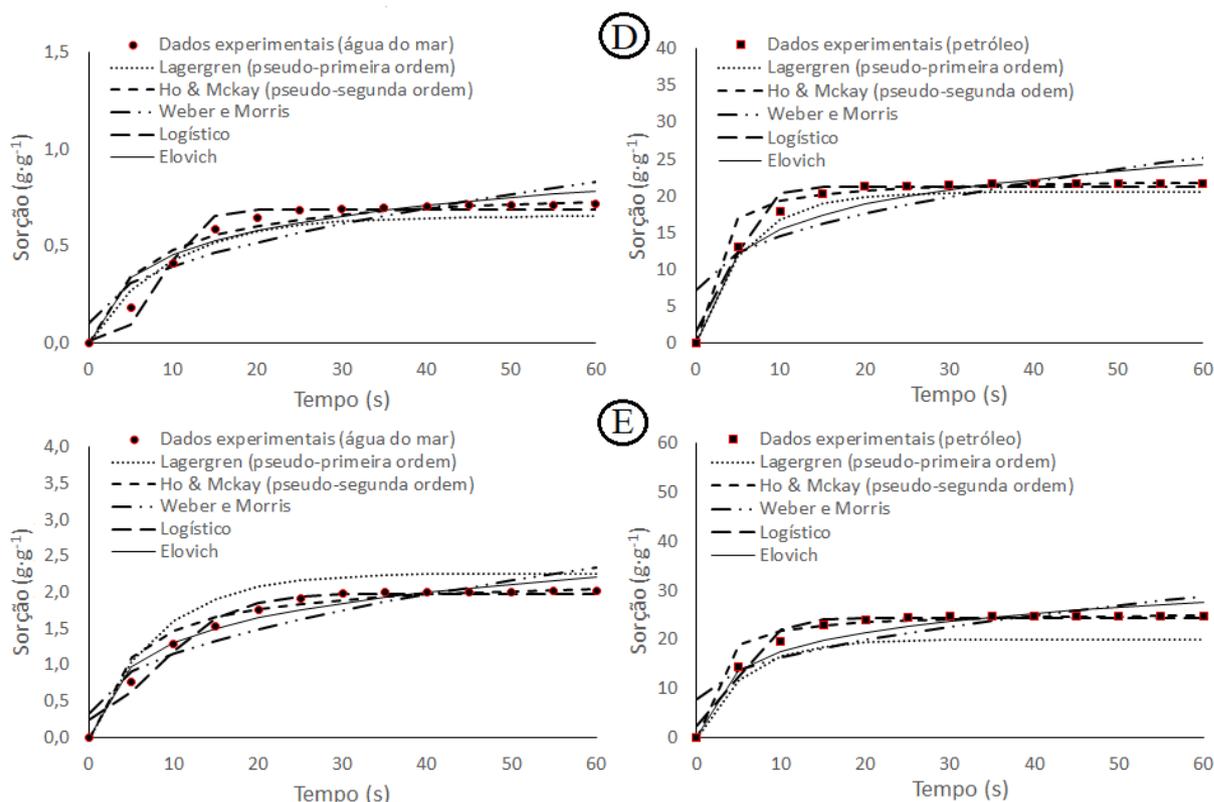


Fonte: autor (2024).

Assim como observado no teste de sorção no sistema multicomponente água do mar (92%):(8%) petróleo (Figura 35), a quantidade de água do mar sorvida juntamente com o petróleo foi baixa em todos os casos. Tais resultados reforçam a

seletividade construída para as espumas pós-comercializadas de forma que houvesse preferência pelo petróleo em detrimento da água do mar.

Figura 45. Cinéticas para a sorção de água do mar e petróleo no sistema multicomponente água do mar (92%):(8%) petróleo pelas espumas AH-PC (D) e MoS₂-PC (E).



Fonte: autor (2024).

Os modelos cinéticos foram satisfatórios em todos os casos, descrevendo o perfil dos dados experimentais com elevada eficiência. Dentre os modelos cinéticos avaliados, o modelo de pseudosegunda ordem (Ho & McKay) e o modelo logístico (Richards e Verhulst) foram aqueles que apresentaram os melhores coeficientes de determinação (R^2) associado a algumas das menores somas dos quadrados dos resíduos (SQR). O modelo de pseudoprimeira ordem (Lagergren) também apresentou bom desempenho em todos os casos da modelagem da sorção de petróleo pelas espumas pós-comercializadas.

Os parâmetros calculados para todos os modelos cinéticos utilizados na sorção de água do mar e petróleo no sistema água do mar (92%):(8%) petróleo estão apresentados no Apêndice W, Apêndice X, Apêndice Y, Apêndice Z e Apêndice AA para as espumas SA-PC, ZnO-PC, ZnO/AH-PC, AH-PC e MoS₂-PC, respectivamente.

4.5.3 Cinética para o teste de sorção em sistema multicomponente água do mar (92%):(8%) óleo lubrificante S46

Na Figura 46 e Figura 47, estão apresentadas as cinéticas para as sorções de água do mar e óleo lubrificante S46 no sistema multicomponente água do mar (92%):(8%) lubrificante S46 por meio das espumas SA-PC, ZnO-PC, ZnO/AH-PC e das espumas AH-PC e MoS₂-PC, respectivamente.

Quando comparadas com as cinéticas observadas no sistema multicomponente água do mar (92%):(8%) diesel, a sorção de água do mar e de lubrificante no sistema multicomponente água do mar (92%):(8%) lubrificante S46 levou mais tempo para atingir o equilíbrio. Este fato está diretamente ligado à maior viscosidade do lubrificante se comparado com o diesel (Tabela 5). O aumento da viscosidade aumenta a resistência ao escoamento e, conseqüentemente, reduz a velocidade de penetração do óleo nos poros das espumas. Os resultados finais das sorções de água do mar e óleo lubrificante obtidos nas cinéticas foram harmônicos com o que foi observado nos testes de sorção no respectivo sistema multicomponente (Figura 37).

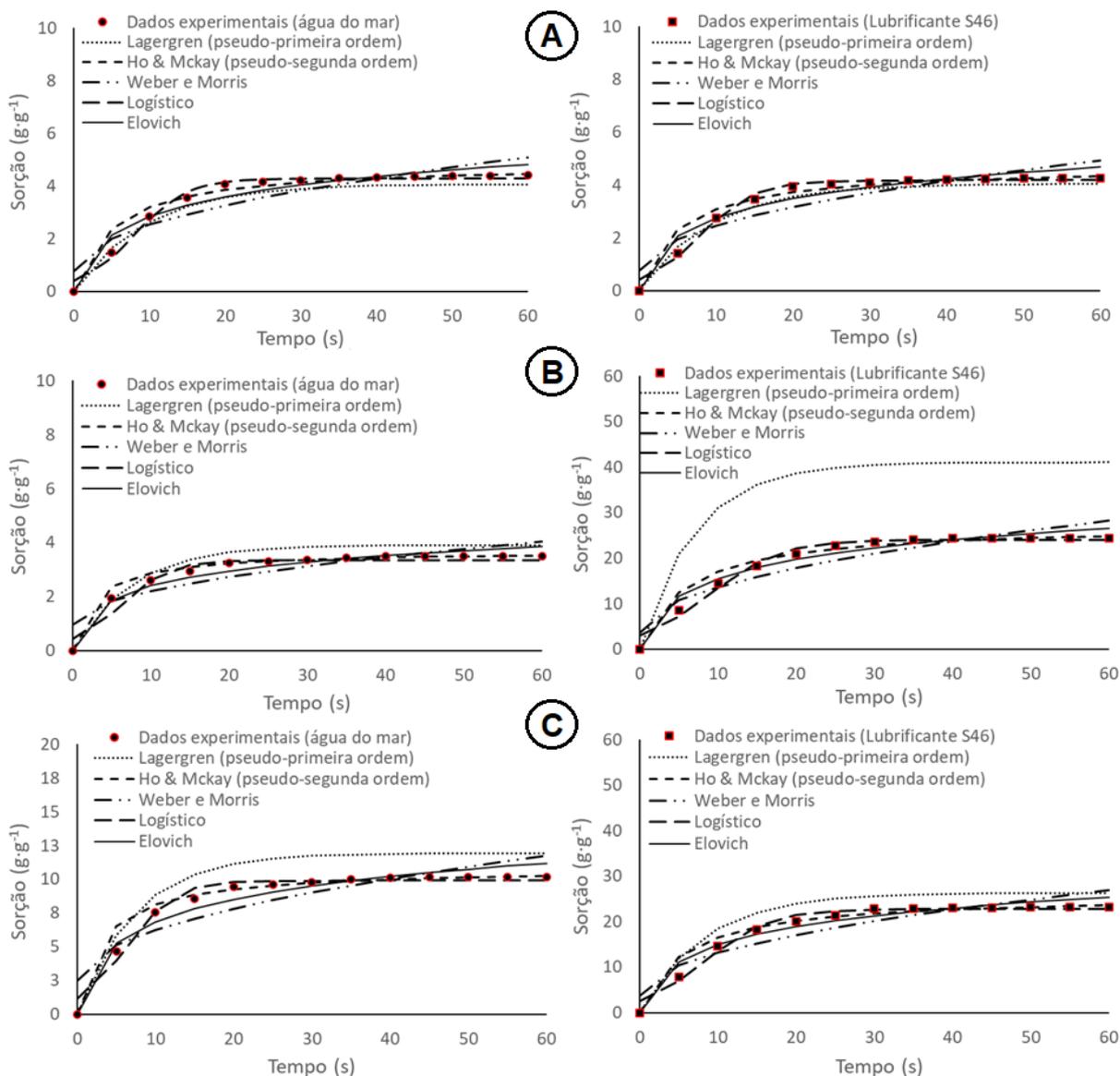
A espuma sem alteração (Figura 46A) levou cerca de 25 s para chegar próxima à saturação da sorção de água do mar e de óleo lubrificante. O equilíbrio para a sorção de lubrificante iniciou aos 30 s quando cerca de 17% do óleo inicialmente derramado havia sido recuperado.

Para as espumas modificadas, a saturação da sorção de água do mar ocorreu entre 25 s e 30 s de exposição. Já o equilíbrio para a sorção de lubrificante para todas as espumas modificadas ocorreu após 35 s de exposição quando cerca de 91%, 87%, 19% e 96% do óleo inicialmente derramado foi sorvido pelas espumas ZnO-PC, ZnO/AH-PC, AH-PC e MoS₂-PC, respectivamente. Tais resultados indicam haver uma interação preferencial das superfícies das espumas pelo fluido oleoso (lipofilicidade) em detrimento da água do mar (hidrofobia). Essa observação não é justificada apenas pela maior sorção de lubrificante do que de água do mar, mas também pelo fato de que a saturação da sorção do óleo lubrificante ocorreu depois da saturação da sorção da água do mar, ou seja, as espumas modificadas continuaram transportando óleo para o interior de seus poros mesmo após se saturarem com água do mar. Tal conjunto de resultados e observações explicitam a influência que as modificações

superficiais exercem na capacidade de seletividade água-óleo pelas espumas de poliuretano pós-comercializadas.

Para a espuma SA-PC (Figura 46A), todos os modelos cinéticos apresentaram um bom comportamento ao descreverem os dados experimentais, com destaque para os modelos de pseudosegunda ordem (Ho & McKay) e logístico (Richards e Verhulst). No Apêndice BB, estão apresentados os parâmetros cinéticos determinados em cada um dos modelos estudados para a espuma SA-PC.

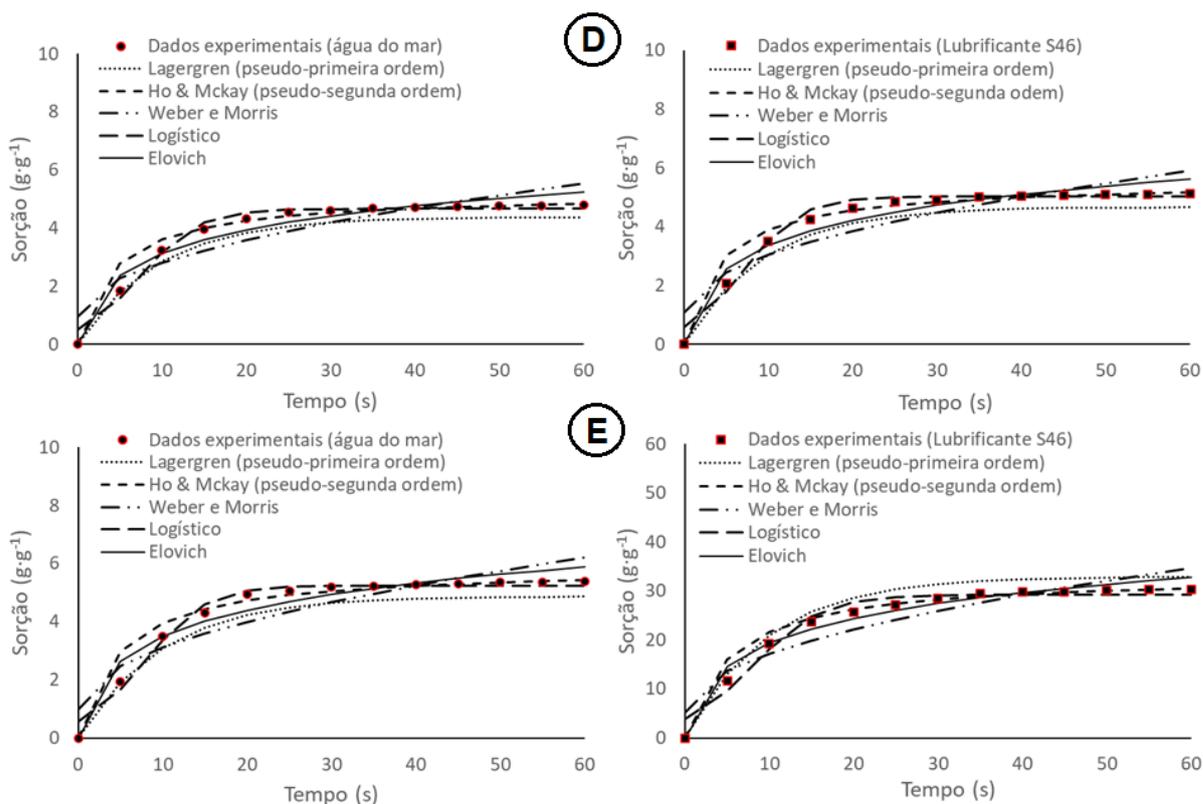
Figura 46. Cinéticas para a sorção de água do mar e óleo lubrificante S46 no sistema multicomponente água do mar (92%):(8%) lubrificante S46 pelas espumas SA-PC (A), ZnO-PC (B) e ZnO/AH-PC (C).



Fonte: autor (2024).

As espumas modificadas, com exceção da sorção de óleo lubrificante S46 pela espuma ZnO-PC (Figura 46B), tiveram os dados experimentais bem modelados por todos os modelos cinéticos, inclusive pelo modelo de pseudoprimeira ordem (Lagergren). O modelo de pseudoprimeira ordem se adequou melhor para os dados de sorção no sistema água do mar (92%):(8%) lubrificante S46 do que para os dados de sorção no sistema água do mar (92%):(8%) diesel. Este fato se justifica pelo início menos abrupto na sorção dos fluidos. Enquanto o diesel flui rapidamente para o interior das espumas, devido à sua baixa viscosidade, o lubrificante S46, que é cerca de 10x mais viscoso que o diesel sob a mesma temperatura (Tabela 5), flui mais vagorosamente e desenvolve uma curva cinética mais “achatada”, o que é favorável ao modelo devido às suas limitações com sorção instantâneas (RODRIGUES; SILVA, 2016).

Figura 47. Cinéticas para a sorção de água do mar e óleo lubrificante S46 no sistema multicomponente água do mar (92%):(8%) lubrificante S46 pelas espumas AH-PC (D) e MoS₂-PC (E).



Fonte: autor (2024).

Uma adequada modelagem aos dados experimentais pelo modelo de pseudoprimeira ordem indica um mecanismo físico (fisiosorção) reversível de

transporte de massa. Já para o modelo de pseudosegunda ordem, sua adequada modelagem dos dados experimentais aponta para um mecanismo simultaneamente físico e químico (quimiosorção) de transporte de massa (PIPEROPOULOS *et al.*, 2018; VOLIKOV *et al.*, 2023).

Os dados experimentais das cinéticas das sorções da água do mar e do óleo lubrificante S46 para todas as espumas modificadas foram mais adequadamente modelados pelas equações de pseudosegunda ordem (Ho & McKay) e logístico (Richards e Verhulst). Ambos os modelos apresentaram elevado coeficiente de determinação ($R^2 > 0,98$) e as menores somas dos quadrados dos resíduos (SQR) entre os demais modelos avaliados, o que indica proximidade entre os dados experimentais e os dados calculados pelos modelos.

Os parâmetros calculados para todos os modelos cinéticos utilizados na sorção de água do mar e óleo lubrificante no sistema água do mar (92%):(8%) lubrificante S46 estão apresentados no Apêndice CC, Apêndice DD, Apêndice EE e Apêndice FF para as espumas modificadas ZnO-PC, ZnO/AH-PC, AH-PC e MoS₂-PC, respectivamente.

4.5.4 Cinética para o teste de sorção em sistema multicomponente água do mar (92%):(8%) óleo motor 20W40

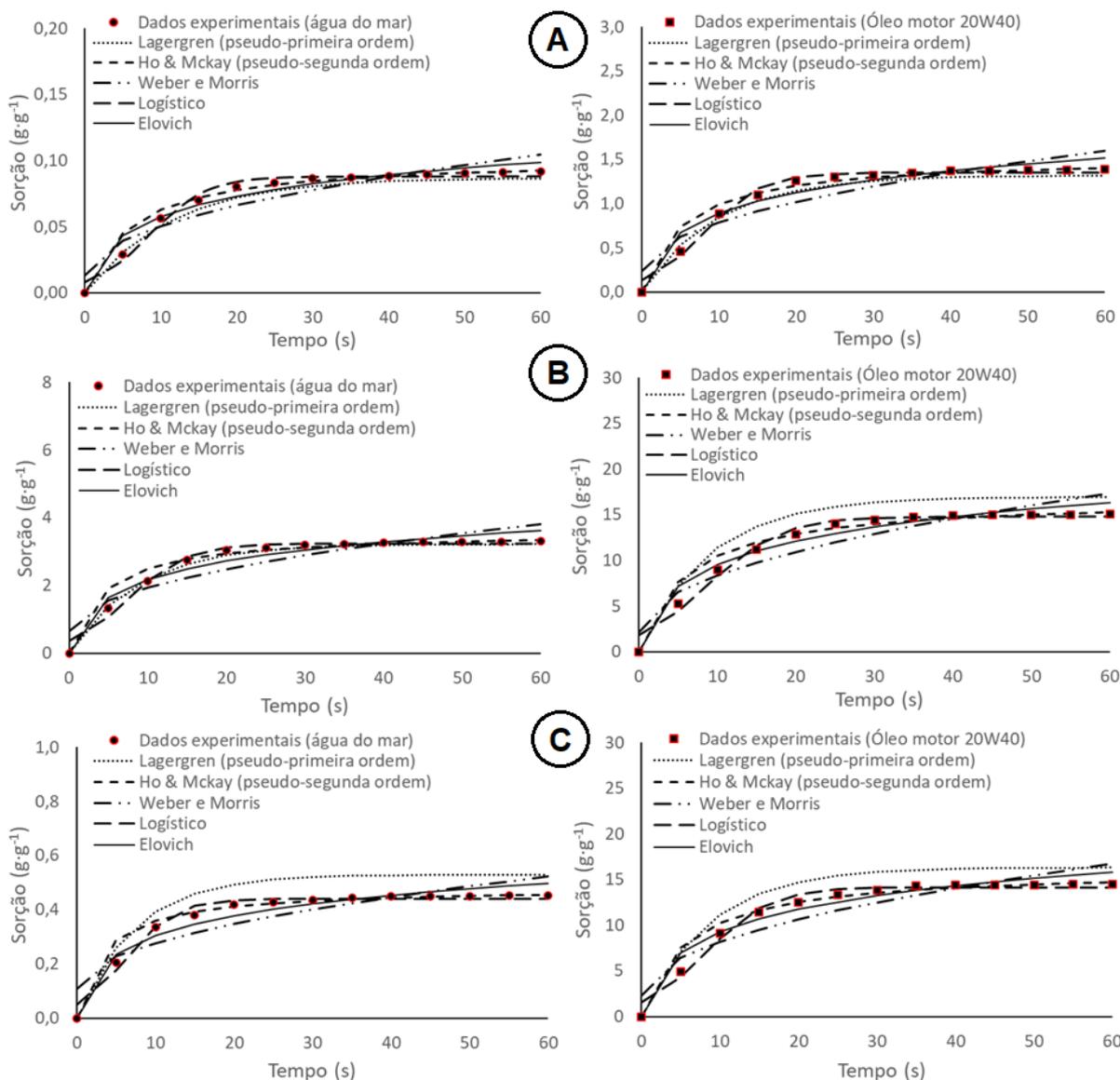
Na Figura 48 e Figura 49, estão apresentadas as cinéticas para as sorções de água do mar e óleo motor 20W40 no sistema multicomponente água do mar (92%):(8%) óleo motor 20W40 por meio das espumas SA-PC, ZnO-PC, ZnO/AH-PC e das espumas AH-PC e MoS₂-PC, respectivamente.

Assim como observado para a sorção de óleo lubrificante no sistema água do mar (92%):(8%) lubrificante S46, a sorção de óleo motor no sistema água do mar (92%):(8%) óleo motor 20W40 apresentou curva cinética inicialmente mais achatada do que o observado para a sorção de diesel no sistema água do mar (92%):(8%) diesel. Assim como o que foi observado pra o óleo lubrificante, a viscosidade do óleo motor foi a responsável pelo achatamento da curva nos momentos iniciais devido ao maior tempo necessário para que o óleo fosse sorvido.

Os resultados finais das sorções de água do mar e óleo motor obtidos nas cinéticas foram harmônicos com o que foi observado nos testes de sorção no respectivo sistema multicomponente (Figura 39).

De uma forma geral, para todas as espumas, as sorções tanto de água do mar como de óleo motor foram bem descritas por todos os modelos cinéticos avaliados, em especial, assim como observados nos outros sistemas multicomponentes estudados, pelos modelos de pseudosegunda ordem (Ho & McKay) e logístico (Richards e Verhulst).

Figura 48. Cinéticas para a sorção de água do mar e óleo motor 20W40 no sistema multicomponente água do mar (92%):(8%) óleo motor 20W40 pelas espumas SA-PC (A), ZnO-PC (B) e ZnO/AH-PC (C).

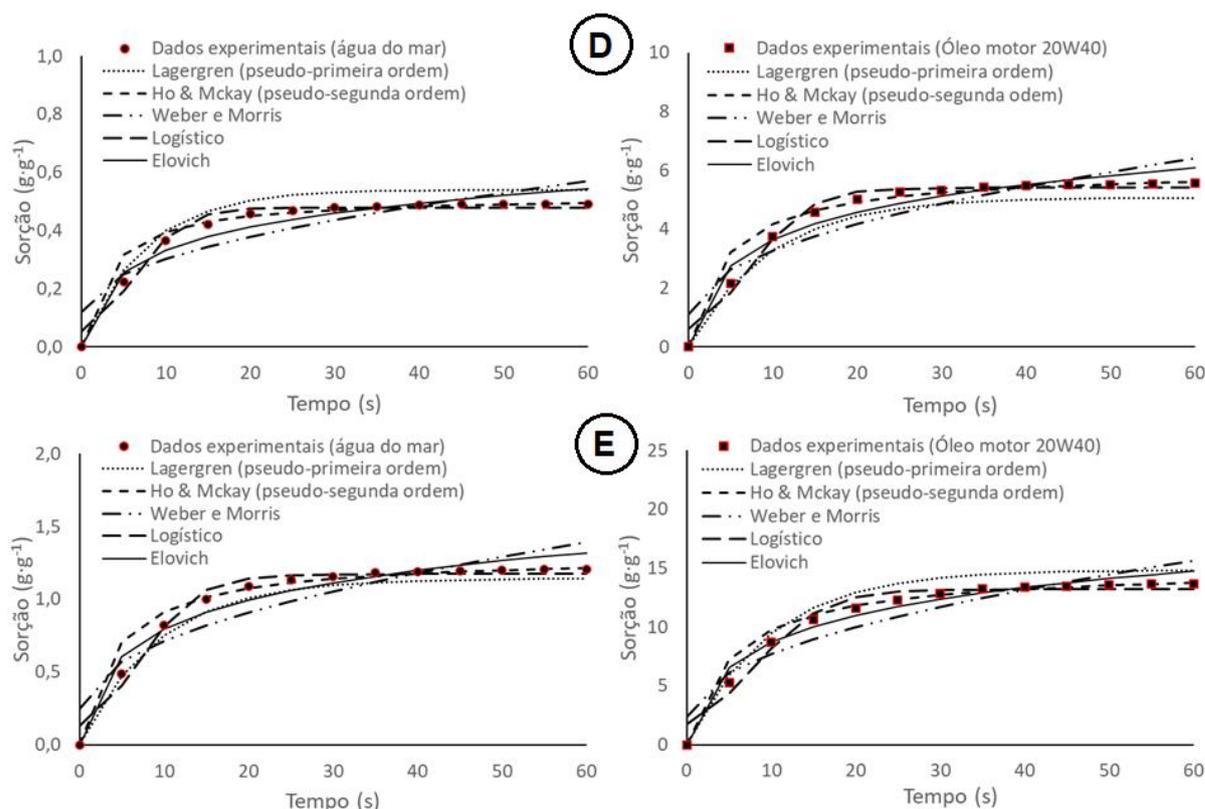


Fonte: autor (2024).

O equilíbrio para a sorção de óleo motor 20W40 foi atingido após 40 s de exposição para todas as espumas, quando aproximadamente 5%, 56%, 54%, 20% e

43% do óleo inicialmente derramado foi recuperado pelas espumas SA-PC, ZnO-PC, ZnO/AH-PC, AH-PC e MoS₂-PC, respectivamente.

Figura 49. Cinéticas para a sorção de água do mar e óleo motor 20W40 no sistema multicomponente água do mar (92%):(8%) óleo motor 20W40 pelas espumas AH-PC (D) e MoS₂-PC (E).



Fonte: autor (2024).

Como a quimiosorção se mostrou relevante como mecanismo de transporte de massa para a sorção tanto de óleo lubrificante S46 como de óleo motor 20W40 por todas as espumas modificadas, um olhar mais detalhado para o desempenho do modelo de Elovich pode contribuir para um maior entendimento desse mecanismo.

No modelo cinético de Elovich, o parâmetro α representa a taxa de sorção inicial enquanto o parâmetro β representa a relação entre a dimensão da superfície do adsorvente e a energia de ativação necessária para promover a quimiosorção nessa superfície (YANEVA; KOUMANOVA; GEORGIEVA, 2012). As superfícies porosas das espumas de poliuretano são consideradas energeticamente heterogêneas, ou seja, os poros têm diferentes tamanhos e formatos e, portanto, diferentes quantidades de energia para interagir com as moléculas dos fluidos a serem adsorvidos (ROGINSKY; ZELDOVICH, 1934).

A partir da observação dos parâmetros β calculados através do modelo de Elovich para todas as espumas tanto no sistema com óleo lubrificante como no sistema com óleo motor (do Apêndice BB ao Apêndice KK), é possível verificar uma tendência de elevação do valor do parâmetro com o aumento da viscosidade do óleo sorvido. O aumento da resistência ao escoamento dos óleos (causado pela elevação da viscosidade) faz com que haja maior necessidade de energia química para o transporte dos fluidos, assim como faz ser necessário haver área superficial disponível na medida que o óleo vai saturando os poros das espumas. Desta forma, faz sentido que o parâmetro β tenha aumentado em todos os casos já que o óleo motor representa um aumento de cerca de 260% na viscosidade se comparado com óleo lubrificante. Tais observações aliadas aos elevados coeficientes de determinação (R^2) calculados para o modelo de Elovich (menor coeficiente foi 0,93 para o lubrificante ZnO-PC), reforçam que a quimiosorção é uma das etapas limitantes do processo de sorção de ambos os óleos em todas as espumas avaliadas.

Yaneva *et al.* (2012) estudaram a sorção de nitro fenóis em perlita expandida. Após observar que o modelo de pseudosegunda ordem apresentava boa adequação aos dados experimentais, o modelo cinético de Elovich foi utilizado e mostrou que o aumento do parâmetro β estava associado a um aumento na quantidade de energia de ativação e área superficial necessária para o quimiosorção. Assim como neste presente trabalho, os autores identificaram a concordância entre os modelos de pseudosegunda ordem e Elovich, ambos com R^2 elevado.

Blaquera *et al.* (2023) estudaram a recuperação de óleo de motor em um sistema água-óleo usando fibras de sumaúma revestidas com estearato de cálcio. O modelo de pseudosegunda ordem apresentou os melhores resultados na modelagem dos dados experimentais ($R^2 > 0,99$), seguido pelo bom desempenho do modelo de Elovich ($R^2 > 0,86$), indicando que houve forte influência da quimiosorção no transporte de massa. Um alto valor de α também foi observado.

Os parâmetros calculados para todos os modelos cinéticos utilizados na sorção de água do mar e óleo motor no sistema água do mar (92%):(8%) óleo motor 20W40 estão apresentados no Apêndice GG, Apêndice HH, Apêndice II, Apêndice JJ e Apêndice KK para as espumas SA-PC, ZnO-PC, ZnO/AH-PC, AH-PC e MoS₂-PC, respectivamente.

O baixo desempenho observado para o modelo cinético de Weber e Morris nos três sistemas multicomponentes pode ser explicado pelo parâmetro C da equação linear que descreve o modelo (Equação 14). Por semelhança com a equação da reta,

o parâmetro C do modelo de Weber e Morris corresponde ao intercepto, ou seja, onde a reta encontra o eixo da ordenada (y), que por sua vez corresponde à quantidade de fluido sorvido nas espumas. Por teoria do modelo, quando o valor do parâmetro C tende a zero, a penetração dos fluidos nos poros da espuma é a etapa limitante do mecanismo de transporte de massa (BLAQUERA *et al.*, 2023; PIPEROPOULOS *et al.*, 2018). Se esse parâmetro tende a zero, apenas restará na equação original do modelo o coeficiente angular, ou seja, apenas o componente que descreve a inclinação da reta. No entanto, como podem ser vistos nos apêndices (do Apêndice R ao Apêndice KK), os valores do parâmetro C calculados pelo modelo foram diferentes de 0, tornando o intercepto $\neq 0$ e, assim, superestimando o valor inicial de sorção dos fluidos, que no $t = 0$ s deveria ser $= 0 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$, pois as espumas ainda não haviam sido expostas aos fluidos.

4.6 Sistema contínuo de separação

Três condições de operação da bomba de vácuo foram avaliadas. Na primeira delas, a bomba foi mantida ligada durante todo o processo de recuperação do óleo derramado em água do mar. A espuma seca, conectada à bomba ligada, foi mantida parcialmente submersa ($\frac{1}{2}$) na interface água-óleo durante todo o ensaio. Na segunda condição, a EPU foi previamente umedecida com água do mar. Em seguida, já conectada à bomba, a espuma foi mantida parcialmente submersa ($\frac{1}{2}$) na interface água-óleo com a bomba já ligada até a remoção do óleo derramado. A terceira condição consistiu em posicionar a espuma previamente umedecida com água do mar, já conectada à bomba (desligada), na interface óleo-água até aparente saturação. Em seguida, a espuma foi suspensa e a bomba ligada até completa sucção dos fluidos nela sorvidos. O procedimento foi repetido até remoção do óleo derramado na água do mar. Os resultados sob a 1ª, 2ª e 3ª condições de operação da bomba estão apresentados na Tabela 6, Tabela 7 e Tabela 8, respectivamente.

As dimensões e o volume das espumas utilizadas foram fixados em 1 cm x 1 cm x 1 cm (L x C x A) e 1 cm³, respectivamente. A pressão máxima de vácuo aplicada na bomba em todos os casos foi de 490 mmHg. A temperatura da bancada de trabalho, assim como os fluidos ambientados, foi de 23 ± 1 °C em todos os ensaios. As viscosidades cinemáticas determinadas nesta temperatura para cada um dos óleos (Tabela 5), foram: $5,02 \pm 0,08 \text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ (óleo diesel), $24,75 \pm 0,10 \text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ (petróleo),

97,00 ± 0,18 mm²·s⁻¹ (óleo lubrificante S46) e 372,00 ± 0,88 mm²·s⁻¹ (óleo motor 20W40).

Tabela 6. Resultados dos testes de sorção no sistema de separação contínuo sob a 1ª condição de operação com as espumas novas (N) e pós-comercializadas (PC): sem alteração (SA), revestidas com ácido hexadecanóico (AH), enxertadas com óxido de zinco (ZnO), revestidas e enxertadas (ZnO/AH) e impregnadas com dissulfeto de molibdênio (MoS₂)

Espuma	Óleo	Vazão* (L·min ⁻¹)	Recuperação** óleo:água (%)	Remoção*** do óleo (%)
SA-PC	Diesel	0,30 ± 0,02	40:60	94
	Petróleo	0,26 ± 0,01	46:54	96
	Lubrificante S46	0,24 ± 0,01	34:66	99
	Motor 20W40	0,19 ± 0,02	21:79	99
ZnO-PC	Diesel	0,41 ± 0,03	44:56	96
	Petróleo	0,38 ± 0,01	47:53	97
	Lubrificante S46	0,30 ± 0,01	38:62	99
	Motor 20W40	0,24 ± 0,01	25:75	99
ZnO/AH-PC	Diesel	0,42 ± 0,01	41:59	96
	Petróleo	0,37 ± 0,03	44:56	97
	Lubrificante S46	0,32 ± 0,03	39:61	99
	Motor 20W40	0,24 ± 0,01	23:77	99
AH-PC	Diesel	0,30 ± 0,01	38:62	93
	Petróleo	0,25 ± 0,03	40:60	96
	Lubrificante S46	0,23 ± 0,04	36:64	99
	Motor 20W40	0,20 ± 0,02	22:78	99
MoS ₂ -PC	Diesel	0,42 ± 0,04	46:54	96
	Petróleo	0,36 ± 0,01	48:52	98
	Lubrificante S46	0,31 ± 0,01	39:61	99
	Motor 20W40	0,23 ± 0,02	27:73	99

* volume de fluidos (óleo + água do mar) que passaram pela espuma durante o tempo que a bomba ficou ligada até remoção do óleo derramado;

** fração correspondente (%) ao óleo e água do mar em relação ao volume total de fluidos bombeados;

*** % de remoção do óleo inicialmente derramado em água do mar

Em todos os casos, independentemente do tipo de espuma utilizada ou do tipo de óleo derramado em água, foi possível observar que houve maior sorção de água do mar do que de óleo sob a 1ª condição de operação (Tabela 6). É possível, ainda, observar que a viscosidade exerceu forte influência sobre os resultados. O volume de fluidos recuperados durante o tempo de funcionamento da bomba (vazão) diminuiu com a elevação da viscosidade do óleo utilizado.

A interface óleo-água tende a ser instável graças às interações intermoleculares repulsivas existentes, além da sua forte imiscibilidade. Em contato com os poros das EPU, a interface óleo-água tende a criar caminhos preferenciais (*viscous fingerings*), onde quanto maior for a razão de viscosidade óleo-água, maior será a tendência de formação desses caminhos e mais acentuados eles serão (VAN MEURS; VAN DER POEL, 1958). Como o diesel é pouco viscoso, rapidamente é bombeado e removido da água do mar. Já o óleo lubrificante e o óleo motor são muito mais viscosos e acabam por retardar sua passagem pelos poros e canais da espuma. No entanto, a água do mar encontra caminhos preferenciais e, como é muito menos viscosa que os óleos, flui em maior quantidade, aumentando a vazão global (água do mar + óleo) e reduzindo a eficiência na proporção óleo-água bombeados.

Sob a 2ª condição de operação (Tabela 7), a proporção de óleo recuperado aumentou consideravelmente quando comparada com a 1ª condição e se mostrou igual ou maior à quantidade de água do mar indesejavelmente bombeada. A explicação se encontra na mudança feita com a pré-umidificação das espumas por meio da água do mar. Na 1ª condição, a parte superior da espuma continua seca mesmo após metade da espuma estar imersa na interface óleo-água. Desta forma, a pressão diferencial aplicada pela bomba (vácuo) acaba succionando ar pela parte superior da espuma, o que reduz a eficiência global da sucção. No entanto, após pré-umidificação das espumas com água do mar, as gotículas de água nos poros da parte superior da espuma agem como bloqueio para a entrada de ar, pois naquela região a pressão da bomba é insuficiente para succioná-las. Assim, os poros fechados favorecem o direcionamento da sucção para a parte central da espuma, que é onde se encontram a ponta da agulha e a interface óleo-água, o que resulta no aumento global da sucção dos fluidos.

Assim como observado para a 1ª condição de operação, a viscosidade dos óleos envolvidos exerceu forte influência nos resultados da 2ª condição.

Tabela 7. Resultados dos testes de sorção no sistema de separação contínuo sob a 2ª condição de operação com as espumas novas (N) e pós-comercializadas (PC): sem alteração (SA), revestidas com ácido hexadecanóico (AH), enxertadas com óxido de zinco (ZnO), revestidas e enxertadas (ZnO/AH) e impregnadas com dissulfeto de molibdênio (MoS₂)

Espuma	Óleo	Vazão* (L·min ⁻¹)	Recuperação** óleo:água (%)	Remoção*** do óleo (%)
SA-PC	Diesel	0,48 ± 0,03	60:40	95
	Petróleo	0,40 ± 0,01	59:41	97
	Lubrificante S46	0,34 ± 0,02	54:46	99
	Motor 20W40	0,29 ± 0,02	51:49	99
ZnO-PC	Diesel	0,53 ± 0,04	64:36	96
	Petróleo	0,48 ± 0,02	66:34	98
	Lubrificante S46	0,42 ± 0,02	56:44	99
	Motor 20W40	0,35 ± 0,01	50:50	99
ZnO/AH-PC	Diesel	0,52 ± 0,04	61:39	96
	Petróleo	0,48 ± 0,05	65:35	98
	Lubrificante S46	0,44 ± 0,03	59:41	99
	Motor 20W40	0,32 ± 0,02	53:47	99
AH-PC	Diesel	0,49 ± 0,05	57:43	95
	Petróleo	0,40 ± 0,03	60:40	97
	Lubrificante S46	0,31 ± 0,03	53:47	99
	Motor 20W40	0,30 ± 0,01	52:48	99
MoS ₂ -PC	Diesel	0,52 ± 0,04	58:42	96
	Petróleo	0,47 ± 0,01	67:33	98
	Lubrificante S46	0,41 ± 0,02	52:48	99
	Motor 20W40	0,33 ± 0,01	50:50	99

* volume de fluidos (óleo + água do mar) que passaram pela espuma durante o tempo que a bomba ficou ligada até remoção do óleo derramado;

** fração correspondente (%) ao óleo e água do mar em relação ao volume total de fluidos bombeados;

*** % de remoção do óleo inicialmente derramado em água do mar

Os resultados obtidos sob a 3ª condição de operação (Tabela 8) mostram que a fração de óleo recuperado foi superior, em todos os casos, à fração corresponde à água do mar indesejavelmente bombeada. Como o modo de operação da bomba na terceira condição consiste em seu acionamento após a espuma saturada com fluidos

ser suspendida, observa-se expressiva melhora na fração de óleo recuperado frente à fração de água do mar. Da mesma forma, como a vazão é calculada pela quantidade de fluidos bombeados por minuto de funcionamento da bomba, houve um aumento considerável nesse parâmetro visto que o tempo de acionamento da bomba foi consideravelmente menor que nos outros dois modos de operação.

Além da melhora nos parâmetros de vazão e fração oleosa nos fluidos recuperados, há ainda o ganho na eficiência energética devido ao menor tempo de uso e esforço do sistema de bombeamento.

Ao se considerar o volume inicial de cada óleo derramado nos sistemas com água do mar e o volume de cada óleo remanescente após uso das espumas, foi possível constatar que a remoção de óleo lubrificante e óleo motor foi praticamente total (99%) em todos os casos independente das modificações. No entanto, para o diesel e para o petróleo, houve fração remanescente (até 9% de diesel para AH-PC na 3ª condição e até 7% de petróleo para SA-PC na 3ª condição), principalmente em forma de microgotas. Como o lubrificante e o óleo motor apresentam viscosidade elevada em comparação ao diesel e ao petróleo, ambos se adsorvem e se mantêm adsorvidos com facilidade nas superfícies das espumas e, assim, são removidos com maior facilidade. Já o diesel e o petróleo se desorvem com certa facilidade e a tentativa de remoção das gotas remanescentes no sistema aumenta drasticamente a fração de água do mar bombeada, prejudicando a eficiência do processo.

Assim como observado nos testes de sorção nos sistemas multicomponentes e nos estudos cinéticos, as espumas ZnO-PC e MoS₂-PC apresentaram os melhores resultados na sorção contínua, com as maiores recuperações de fluidos por tempo de funcionamento do bombeamento (vazão), elevada fração de óleo no volume total de fluidos sorvidos e alta recuperação do óleo inicialmente derramado, com eficiência de recuperação de até 96% para o diesel, 98% para o petróleo e 99% para os óleos lubrificante S46 e motor 20W40.

Entre as três condições de operação avaliadas, a 3ª foi aquela que apresentou o melhor resultado global. O acionamento do bombeamento apenas após saturação das espumas, que ocorreu em menos de 30 s, seguido da suspensão e bombeamento para evitar os caminhos preferenciais que a água do mar naturalmente encontra, produziu resultados comparáveis ao que é reportado na literatura para os métodos tradicionais de remoção de óleos (AN *et al.*, 2021; MCKINNEY *et al.*, 2017).

Tabela 8. Resultados dos testes de sorção no sistema de separação contínuo sob a 3ª condição de operação com as espumas novas (N) e pós-comercializadas (PC): sem alteração (SA), revestidas com ácido hexadecanóico (AH), enxertadas com óxido de zinco (ZnO), revestidas e enxertadas (ZnO/AH) e impregnadas com dissulfeto de molibdênio (MoS₂)

Espuma	Óleo	Vazão* (L·min ⁻¹)	Recuperação** óleo:água (%)	Remoção*** do óleo (%)
SA-PC	Diesel	0,58 ± 0,06	81:19	92
	Petróleo	0,51 ± 0,02	81:19	93
	Lubrificante S46	0,46 ± 0,03	82:18	99
	Motor 20W40	0,36 ± 0,04	81:19	99
ZnO-PC	Diesel	0,61 ± 0,04	94:06	93
	Petróleo	0,58 ± 0,04	96:04	97
	Lubrificante S46	0,52 ± 0,03	97:03	99
	Motor 20W40	0,45 ± 0,02	97:03	99
ZnO/AH-PC	Diesel	0,61 ± 0,05	91:09	93
	Petróleo	0,58 ± 0,01	96:04	97
	Lubrificante S46	0,51 ± 0,01	94:06	99
	Motor 20W40	0,44 ± 0,02	93:07	99
AH-PC	Diesel	0,59 ± 0,04	87:13	91
	Petróleo	0,50 ± 0,01	83:17	95
	Lubrificante S46	0,41 ± 0,02	88:12	99
	Motor 20W40	0,36 ± 0,01	89:11	99
MoS ₂ -PC	Diesel	0,62 ± 0,04	92:08	95
	Petróleo	0,61 ± 0,04	97:03	98
	Lubrificante S46	0,57 ± 0,04	96:04	99
	Motor 20W40	0,53 ± 0,03	97:03	99

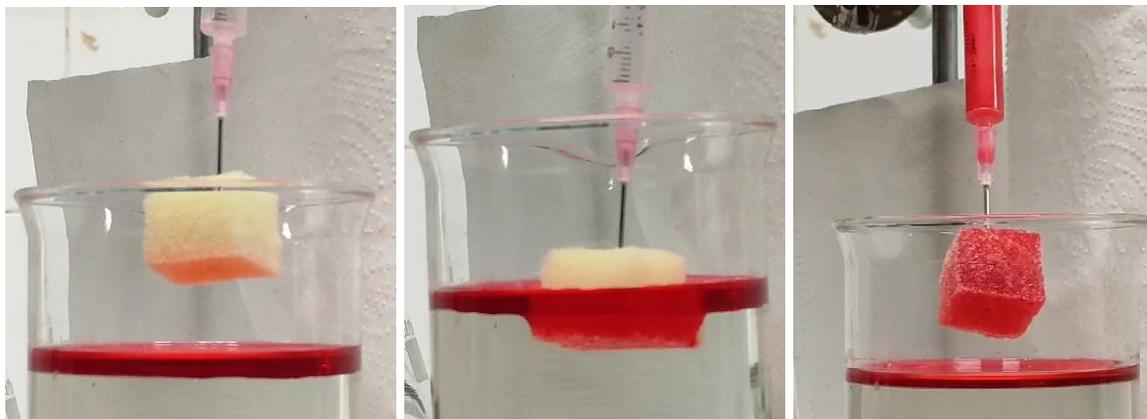
* volume de fluidos (óleo + água do mar) que passaram pela espuma durante o tempo que a bomba ficou ligada até remoção do óleo derramado;

** fração correspondente (%) ao óleo e água do mar em relação ao volume total de fluidos bombeados;

*** % de remoção do óleo inicialmente derramado em água do mar

Na Figura 50, estão apresentadas as fotografias para ilustrar a 3ª condição de operação no sistema água do mar (92%):(8%) óleo lubrificante S46 com a espuma ZnO-PC.

Figura 50. 3ª condição de operação no sistema água do mar (92%):(8%) óleo lubrificante S46 com a espuma ZnO-PC: com a bomba desligada, a espuma é saturada na interface óleo-água, suspensa e, então, a bomba é acionada até sucção completa dos fluidos adsorvidos na espuma.



Fonte: autor (2024).

McKinney *et al.* (2017) avaliaram a performance de dois *skimmers* para a remoção de óleo Hydrocal 300. O primeiro equipamento, do tipo tambor, aplicado na interface óleo-água com uma camada de 12 mm de óleo e exposição de 60 s, foi capaz de remover 87 L (óleo + água = 87 L·min⁻¹) com uma eficiência global de 80%. Já o segundo equipamento, do tipo disco recoberto, aplicado na interface óleo-água com uma camada de 12 mm de óleo e exposição de 60 s, foi capaz de remover 38 L (óleo + água = 38 L·min⁻¹) com uma eficiência global de 76%.

An *et al.* (2021) desenvolveram um sistema vórtex para recuperar óleo derramado em água. Ao gerar o vórtex, a interface óleo-água é direcionada pela força centrífuga até o dreno na porção inferior do dispositivo. Utilizando petróleo bruto, os pesquisadores alcançaram eficiência de remoção de petróleo entre 70% e 80%.

4.7 Disposição final

Após serem removidas do meio ambiente, recicladas por meio das modificações superficiais e reutilizadas na recuperação de óleos derramados em água do mar, as espumas não podem ser descartadas no meio ambiente, assim como se torna inadequado seu descarte em aterros, visto que estarão impregnadas com resíduos oleosos que podem apresentar elevado risco de contaminação de solos em caso de inadequada impermeabilização do aterro sanitário.

Em consonância com práticas que vêm ganhando destaque na revolução de políticas públicas e privadas de ESG (*Environmental, Social, and Governance* - Ambiental, Social e Governança), as espumas impregnadas com óleos podem ser destinadas como combustível para queima em fornos do tipo clínquer.

Empresas de grande porte vêm adaptando seus fornos para utilizar resíduos como fonte de energia. É a nova política chamada Combustível Derivado dos Resíduos – CDR. A Votorantim Cimentos, por exemplo, pratica a queima de resíduos (desde aqueles obtidos da agroindústria até pneus e espumas poliméricas) que atualmente já substituem até 30% da energia que outrora seria obtida a partir de fontes não renováveis, como coque e gás natural, por exemplo (ARAUJO, 2020). Em termos de custos, o preço do coque de petróleo no Brasil gira em torno de R\$ 450/ton, mas para o CDR o preço equivalente energético do coque seria em torno de R\$ 140/ton, representando uma economia direta de cerca de 68% (CREMA, 2022).

4.8 Considerações finais

Os resultados apresentados neste trabalho foram divulgados/publicados na esperança de colaborar com a comunidade científica global na busca de, em conjunto, estimularmos práticas voltadas para a preservação do meio ambiente, responsabilidade com a sociedade e transparência empresarial para uma política ESG eficiente.

Dentre os diversos trabalhos publicados em anais de eventos ou em capítulos de livros, aqui destacam-se dois artigos já publicados com a temática defendida nesta presente tese e presentes no Apêndice LL e Apêndice MM.

CONCLUSÕES

5 CONCLUSÕES

Uma estrutura capaz de sorver óleo derramado em alto mar com alta capacidade de sorção e alta seletividade para o óleo, pode ser uma eficiente alternativa às metodologias em uso de remoção do óleo derramado no mar.

Neste trabalho, espumas de poliuretano pós-comercializadas outrora em situação de descarte irregular, foram superficialmente modificadas para promover hidrofobização e lipofilicidade a fim de serem utilizadas para recuperar óleo derramado em água do mar (um resíduo sendo utilizado para remover outro). Os resultados apresentados ao longo do documento demonstram o cumprimento dos objetivos traçados para este trabalho.

As caracterizações realizadas comprovaram a adequada fixação das modificações realizadas nas superfícies das espumas. Os testes de sorção em sistema mono e multicomponente evidenciaram a influência que as modificações exerceram no aumento da seletividade e da capacidade de recuperação de óleos.

Os estudos de capacidade de reúso e resistência à compressão mecânica revelaram que, mesmo após 10 ciclos de sorção/dessorção, as espumas avaliadas mantiveram o volume e a capacidade de recuperação de óleos sem alterações estatisticamente significantes. Materiais que podem ser utilizados múltiplas vezes sem necessidade de manutenção são economicamente muito atraentes para a indústria.

Os estudos cinéticos evidenciaram que a adsorção do óleo nas espumas ocorreu de forma praticamente instantânea, atingindo a saturação em cerca de 30 s, na maioria dos casos. Tais resultados vão ao encontro de um dos principais requisitos necessários para atuação prática em acidentes envolvendo derramamentos no mar: tempo de resposta reduzido.

Já os testes em sistema contínuo mostraram ser possível obter excelentes frações de recuperação dos óleos derramados em água do mar utilizando as espumas como membranas filtrantes. Estudos futuros são necessários para viabilização do uso das espumas em sistemas com maior vazão visando atuação em grandes derramamentos.

Por fim, após as espumas serem removidas do meio ambiente, recicladas por meio das modificações superficiais e reutilizadas para recuperar óleos derramados em água do mar, este trabalho ainda aponta seu destino final: integrar o Combustível Derivados dos Resíduos com finalidade de produzir energia para síntese de cimento em fornos clínquer.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 13579-1/2: Colchão e colchonete de espuma flexível de poliuretano e bases Parte 1: Requisitos e métodos de ensaio. 2011. Disponível em:

<https://www.abntcatalogo.com.br/norma.aspx?Q=UW03bHIPenN5cmVwQUZCdzVrcms1UE90ZklobDQyRFdTbzVmTHYrUCtSTT0%3D>. Acessado em: 16 jul. 2022.

ALEXANDER, Melannie; ENGEL, Lawrence S.; OLAIYA, Nathan; WANG, Li; BARRETT, John; WEEMS, Laura; SCHWARTZ, Erica G.; RUSIECKI, Jennifer A. The deepwater horizon oil spill coast guard cohort study: A cross-sectional study of acute respiratory health symptoms. **Environmental Research**, vol. 162, p. 196–202, abr. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2017.11.044>.

AN, Wei; ZHANG, Qingfan; ZHAO, Jianping; QU, Liang; LIU, Shuo; YANG, Meng; XU, Jingyu. Mechanism Investigation on a Novel Oil Recovery Skimmer Coupling Free Surface Vortex and Cyclone Separation. **ACS Omega**, vol. 6, nº 31, p. 20483–20491, 10 ago. 2021. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c02506>.

ANDERSEN, Allan Dahl; GULBRANDSEN, Magnus. The innovation and industry dynamics of technology phase-out in sustainability transitions: Insights from diversifying petroleum technology suppliers in Norway. **Energy Research & Social Science**, vol. 64, p. 101447, jun. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.erss.2020.101447>.

ANP. Agência Nacional de Petróleo. Conclusão das investigações do acidente no Campo de Frade. 2012. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/noticias/1545-anp-conclui-as-investigacoes-do-acidente-no-campo-de-frade>. Acessado em: 4 maio 2021.

ANP. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Boletim de produção de petróleo e gás natural. 2023. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/boletins-anp/boletins/boletim-mensal-da-producao-de-petroleo-e-gas-natural>. Acessado em: 30 jun. 2023.

ARAUJO, Geraldo Jose Ferraresi. O coprocessamento na indústria de cimento: definição, oportunidades e vantagem competitiva. **Revista Nacional de Gerenciamento de Cidades**, vol. 8, nº 57, 31 mar. 2020. <https://doi.org/10.17271/2318847285720202069>.

ASTM. D95-13 - Standard Test Method for Water in Petroleum Products and Bituminous Materials by Distillation. **Manual on Hydrocarbon Analysis, 6th Edition**, p. 545-545-3, 2013. <https://doi.org/10.1520/mnl10913m>.

ASTM. D445-17 - Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (the Calculation of Dynamic Viscosity). **Manual on Hydrocarbon Analysis, 6th Edition**, p. 126-126-8, 2017. <https://doi.org/10.1520/mnl10842m>.

ASTM. F726-12 - Standard Test Methods for Sorbent Performance of Adsorbents. **ASTM International**, p. 1-6, 2012. <https://doi.org/10.1520/F0726-12.2>.

BACAËR, Nicolas. Verhulst and the logistic equation (1838). **A Short History of Mathematical Population Dynamics**. London: Springer London, 2011. p. 35-39. https://doi.org/10.1007/978-0-85729-115-8_6.

BLAQUERA, Aimee Lorraine M.; HERRERA, Marvin U.; MANALO, Ronniel D.; MAGUYON-DETRAS, Monet Concepcion; FUTALAN, Cybelle Concepcion M.; BALELA, Mary Donnabelle L. Oil Adsorption Kinetics of Calcium Stearate-Coated Kapok Fibers. **Polymers**, vol. 15, nº 2, p. 452, 15 jan. 2023. <https://doi.org/10.3390/polym15020452>.

CADDEO, Silvia; BAINO, Francesco; FERREIRA, Ana Marina; SARTORI, Susanna; NOVAJRA, Giorgia; CIARDELLI, Gianluca; VITALE-BROVARONE, Chiara. Collagen/Polyurethane-Coated Bioactive Glass: Early Achievements towards the Modelling of Healthy and Osteoporotic Bone. **Key Engineering Materials**, vol. 631, p. 184-189, nov. 2014. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.631.184>.

CANGEMI, J. M.; SANTOS, A. M.; CLARO, N. S. Poliuretano: de travesseiros a preservativos, um polímero versátil. **Química Nova na Escola**, vol. 31, nº 3, p. 159-164, 2009. Disponível em: http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc31_3/02-QS-3608.pdf.

CHOUHDURY, Nabajit Dev; SAHA, Niharendu; BHAUMIK, Shubrajit; KATAKI, Rupam. Production and evaluation of physicochemical, rheological, and tribological properties of Cucurbita pepo L. seed oil. **Biomass Conversion and Biorefinery**, vol. 13, nº 2, p. 1101–1114, 7 jan. 2023. DOI 10.1007/s13399-020-01236-5. Disponível em: <https://link.springer.com/10.1007/s13399-020-01236-5>.

CREMA, Joana Zanette. **Caracterização físico-química de resíduos sólidos urbanos para o desenvolvimento de combustível para a indústria cimenteira**. 2022. 1–50 f. Monografia de Graduação – Universidade Federal de Santa Catarina, Araranguá, 2022.

EL GHERIANY, Iman A.; AHMAD EL SAQA, Fayza; ABD EL RAZEK AMER, Amer; HUSSEIN, Mohamed. Oil spill sorption capacity of raw and thermally modified orange peel waste. **Alexandria Engineering Journal**, vol. 59, nº 2, p. 925–932, abr. 2020. DOI 10.1016/j.aej.2020.03.024. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S111001682030123X>.

FERREIRA, Iêda; FREIRE, Aline; OLIVEIRA, Fernando; STEFFENS, Fernanda. Uso de água do mar em tingimento têxtil para efeito de lavanderia: Uma alternativa prática e sustentável. 2019. **Proceedings of 7° SDS [...]**. Recife: [s. n.], 2019. p. 1–9. FINGAS, M. **Oil Spill Science and Technology**. 2ª. Houston: Gulf Professional Publishing, 2017.

GAO, Xiaojia; WANG, Xiufeng; OUYANG, Xiaoping; WEN, Cuie. Flexible Superhydrophobic and Superoleophilic MoS₂ Sponge for Highly Efficient Oil-Water Separation. **Scientific Reports**, vol. 6, nº 1, p. 27207, 2 jun. 2016. DOI 10.1038/srep27207. Disponível em: <http://www.nature.com/articles/srep27207>.

GROTTO, André Carlos; HEMKEMEIER, Marcelo; ROSSATO, Maiara Vizioli. Sustentabilidade no uso de poliuretano e reutilizações de aparas. **Research, Society and Development**, vol. 9, nº 11, p. e99891110685, 10 dez. 2020. DOI 10.33448/rsd-v9i11.10685. Disponível em: <https://rsdjournal.org/index.php/rsd/article/view/10685>.

HO, Y.S; MCKAY, G. A kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith. **Resources, Conservation and Recycling**, vol. 25, nº 3–4, p. 171–193, mar. 1999. [https://doi.org/10.1016/S0921-3449\(98\)00053-6](https://doi.org/10.1016/S0921-3449(98)00053-6).

HOANG, A. T.; CHAU, M. Q. A MINI REVIEW OF USING OLEOPHILIC SKIMMERS FOR OIL SPILL RECOVERY. **Journal of Mechanical Engineering Research & Developments**, vol. 41, nº 2, p. 92–96, 1 jan. 2018. DOI 10.26480/jmerd.02.2018.92.96. Disponível em: <https://jmerd.org.my/Paper/2018%2C VOLUME 2%2C ISSUE 2/92-96.pdf>.

HUYNH, Benjamin Q.; KWONG, Laura H.; KIANG, Mathew V.; CHIN, Elizabeth T.; MOHAREB, Amir M.; JUMAAN, Aisha O.; BASU, Sanjay; GELDSETZER, Pascal; KARAKI, Fatima M.; REHKOPF, David H. Public health impacts of an imminent Red Sea oil spill. **Nature Sustainability**, vol. 4, nº 12, p. 1084–1091, 11 out. 2021. <https://doi.org/10.1038/s41893-021-00774-8>.

ITAPEVI. Prefeitura de Itapevi: Relatório dos ecopontos de Janeiro a Novembro de 2019. 2019. Disponível em: <https://noticias.itapevi.sp.gov.br/eco-pontos-de-itapevi-coletaram-465-toneladas-de-materiais-em-2019/>. Acessado em: 5 abr. 2021.

JAMSAZ, Azam; GOHARSHADI, Elaheh K. An environmentally friendly superhydrophobic modified polyurethane sponge by seashell for the efficient oil/water separation. **Process Safety and Environmental Protection**, vol. 139, p. 297–304, jul. 2020. DOI 10.1016/j.psep.2020.04.042. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0957582020306935>.

JOY, Josny; ABRAHAM, Jiji; SUNNY, Jesna; MATHEW, Jinu; GEORGE, Soney C. Hydrophobic, superabsorbing materials from reduced graphene oxide/MoS₂ polyurethane foam as a promising sorbent for oil and organic solvents. **Polymer Testing**, vol. 87, p. 106429, jul. 2020. DOI 10.1016/j.polymertesting.2020.106429. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0142941819321348>.

KESHAVARZ, A.; ZILOUEI, H.; ABDOLMALEKI, A.; ASADINEZHAD, A.; NIKKHAH, A. A. Impregnation of polyurethane foam with activated carbon for enhancing oil removal from water. **International Journal of Environmental Science and**

Technology, vol. 13, nº 2, p. 699–710, 2015. <https://doi.org/10.1007/s13762-015-0908-9>.

KO, Tae-Jun; HWANG, Jae-Hoon; DAVIS, Dwight; SHAWKAT, Mashiyat Sumaiya; HAN, Sang Sub; RODRIGUEZ, Kelsey L.; OH, Kyu Hwan; LEE, Woo Hyoung; JUNG, Yeonwoong. Superhydrophobic MoS₂-based multifunctional sponge for recovery and detection of spilled oil. **Current Applied Physics**, vol. 20, nº 2, p. 344–351, fev. 2020. DOI 10.1016/j.cap.2019.12.001. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1567173919303189>.

KOUSKSOU, T.; BRUEL, P.; JAMIL, A.; EL RHAFIKI, T.; ZERAOULI, Y. Energy storage: Applications and challenges. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, vol. 120, p. 59–80, jan. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2013.08.015>.

KRASIAN, Tharnthip; PUNYODOM, Winita; WORAJITTIPHON, Patnarin. A hybrid of 2D materials (MoS₂ and WS₂) as an effective performance enhancer for poly(lactic acid) fibrous mats in oil adsorption and oil/water separation. **Chemical Engineering Journal**, vol. 369, p. 563–575, ago. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.03.092>.

LAGERGREN, Sten. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. **Handlingar**, vol. 24, p. 1–39, 1898.

LI, B.; LIU, X.; ZHANG, X.; ZOU, J.; CHAI, W.; LOU, Y. Rapid adsorption for oil using superhydrophobic and superoleophilic polyurethane sponge. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, vol. 90, nº 11, p. 2106–2112, 2015. <https://doi.org/10.1002/jctb.4646>.

LI, H.; LIU, L.; YANG, F. Hydrophobic modification of polyurethane foam for oil spill cleanup. **Marine Pollution Bulletin**, vol. 64, nº 8, p. 1648–1653, ago. 2012. DOI 10.1016/j.marpolbul.2012.05.039. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0025326X12002603>.

LIMER, E. The frantic first steps to contain an oil spill explained. 2015. Disponível em: <https://www.popularmechanics.com/technology/gadgets/a15666/santa-barbara-oil-spill-skimmers-and-booms/>. Acessado em: 4 maio 2021.

MASEL, Richard I. **Principles of Adsorption and Reaction on solid Surfaces**. 1º ed. New York: John Wiley & Sons, 1996. vol. 1.

MCKINNEY, Kristi; CAPLIS, John; DEVITIS, Dave; VAN DYKE, Keith. Evaluation of oleophilic skimmer performance in diminishing oil slick thicknesses. **International Oil Spill Conference Proceedings**, vol. 2017, nº 1, p. 1366–1381, 1 maio 2017.
<https://doi.org/10.7901/2169-3358-2017.1.1366>.

MORAIS, J. **Petrobrás: uma história das explorações de petróleo em águas profundas e no pré-sal**. 1ª. Rio de Janeiro: Campus, 2014.

NASCIMENTO, Ronaldo; LIMA, Ari; VIDAL, Carla; MELO, Diego; RAULINO, Giselle. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 1º ed. Fortaleza: Imprensa Universitária UFC, 2014. vol. 1.

NETO, Valdir Cotrim Ribeiro. **Desenvolvimento de Sistemas a Base de Tensoativo para Recuperação Avançada de Petróleo**. 2007. 1–98 f. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

NG, Zhi Chien; ROSLAN, Rosyiela Azwa; LAU, Woei Jye; GÜRSOY, Mehmet; KARAMAN, Mustafa; JULLOK, Nora; ISMAIL, Ahmad Fauzi. A Green Approach to Modify Surface Properties of Polyurethane Foam for Enhanced Oil Absorption. **Polymers**, vol. 12, nº 9, p. 1883, 21 ago. 2020.
<https://doi.org/10.3390/polym12091883>.

NIKKHAH, Amir Ahmad; ZILOUEI, Hamid; ASADINEZHAD, Ahmad; KESHAVARZ, Alireza. Removal of oil from water using polyurethane foam modified with nanoclay. **Chemical Engineering Journal**, vol. 262, p. 278–285, fev. 2015. DOI 10.1016/j.cej.2014.09.077. Disponível em:
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S138589471401273X>.

NOAA. National Oceanic and Atmospheric Administration. Deepwater Horizon oil spill: Final programmatic damage assessment and restoration plan and final programmatic environmental impact statement. 2016. Disponível em:

https://www.gulfspillrestoration.noaa.gov/sites/default/files/wp-content/uploads/Chapter-2_Incident-Overview_508.pdf. Acessado em: 4 maio 2021.

OLIVEIRA, Leonardo M.T.M.; OLIVEIRA, Laís F.A.M.; SONSIN, Artur F.; DUARTE, José L.S.; SOLETTI, João I.; FONSECA, Eduardo J.S.; RIBEIRO, Lívia M.O.; MEILI, Lucas. Ultrafast diesel oil spill removal by fibers from silk-cotton tree: Characterization and sorption potential evaluation. **Journal of Cleaner Production**, vol. 263, p. 121448, ago. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121448>.

PIPEROPOULOS, E.; CALABRESE, L.; MASTRONARDO, E.; ABDUL RAHIM, S. H.; PROVERBIO, E.; MILONE, C. Assessment of sorption kinetics of carbon nanotube-based composite foams for oil recovery application. **Journal of Applied Polymer Science**, , p. 47374, 12 dez. 2018. <https://doi.org/10.1002/app.47374>.

RAHMAN, Mohammad Mizanur. Polyurethane/Zinc Oxide (PU/ZnO) Composite—Synthesis, Protective Property and Application. **Polymers**, vol. 12, nº 7, p. 1535, 11 jul. 2020. <https://doi.org/10.3390/polym12071535>.

RHODES, MB. **Low density cellular plastics**. New York: Chapman & Hall, 1994.

RICHARDS, F. J. A Flexible Growth Function for Empirical Use. **Journal of Experimental Botany**, vol. 10, nº 29, p. 290–300, 1959.

RODRIGUES, Alírio E.; SILVA, Carlos Manuel. What's wrong with Lagergreen pseudo first order model for adsorption kinetics? **Chemical Engineering Journal**, vol. 306, p. 1138–1142, dez. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.055>.

ROGINSKY, S. Z.; ZELDOVICH, J. An equation for the kinetics of activated adsorption. **Acta Physicochim**, vol. 1, p. 554–559, 1934.

SALVADORI, M. C.; CATTANI, M.; OLIVEIRA, M. R. S.; TEIXEIRA, F. S.; BROWN, I. G. Design and fabrication of microcavity-array superhydrophobic surfaces. **Journal of Applied Physics**, vol. 108, nº 2, p. 024908, 15 jul. 2010. <https://doi.org/10.1063/1.3466979>.

SANT'ANNA, Sabrina Sá e; SOUZA, Denilson Arlindo de; ARAUJO, Danielle Marques de; CARVALHO, Cornélio de Freitas; YOSHIDA, Maria Irene. Physico-chemical analysis of flexible polyurethane foams containing commercial calcium carbonate. **Materials Research**, vol. 11, nº 4, p. 433–438, dez. 2008.

<https://doi.org/10.1590/S1516-14392008000400009>.

SANTOS, O. S. H.; COELHO DA SILVA, M.; SILVA, V. R.; MUSSEL, W. N.; YOSHIDA, M. I. Polyurethane foam impregnated with lignin as a filler for the removal of crude oil from contaminated water. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 324, nº 1, p. 406–413, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.11.004>.

SEGOVIA, M.; LEMUS, K.; MORENO, M.; ANA, M.A. Santa; GONZÁLEZ, G.; BALLESTEROS, B.; SOTOMAYOR, C.; BENAVENTE, E. Zinc oxide/carboxylic acid lamellar structures. **Materials Research Bulletin**, vol. 46, nº 11, p. 2191–2195, nov. 2011. DOI 10.1016/j.materresbull.2011.06.040. Disponível em:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0025540811002984>.

SEYED DORRAJI, M. S.; RASOULIFARD, M. H.; SHAJERI, M.; ASHJARI, H. R.; AZIZI, M.; RASTGOUY-HOUJAGHAN, M. The role of prepared ZnO nanoparticles on improvement of mechanical and antibacterial properties of flexible polyurethane foams: experimental modeling. **Polymer Bulletin**, vol. 75, nº 4, p. 1519–1533, 30 abr. 2018. <https://doi.org/10.1007/s00289-017-2105-0>.

SHIRAKI, Yoshihiko; YOKOYAMA, Hideaki. Novel hydrophobic and oleophobic surfaces using polyurethane with hydrogenated polyisoprene soft segment.

Materials Today Communications, vol. 24, p. 101243, set. 2020. DOI 10.1016/j.mtcomm.2020.101243. Disponível em:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2352492820318882>.

SILVA, Alex; OLIVEIRA, Ana. Análise dos parâmetros físico-químicos das águas da praia de Ponta Negra em Natal/RN – pH, turbidez, condutividade, salinidade e densidade. 2017. **Proceedings of II CONIDIS** [...]. Campina Grande: [s. n.], 2017. p. 1–6.

SITTINUN, A.; PISITSAK, P.; UMMARTYOTIN, S. Improving the oil sorption capability of porous polyurethane composites by the incorporation of cellulose fibers extracted from water hyacinth. **Composites Communications**, vol. 20, p. 100351, ago. 2020. DOI 10.1016/j.coco.2020.04.017. Disponível em:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2452213920300735>.

SOARES, M. O.; TEIXEIRA, C. E. P.; BEZERRA, L. E. A.; PAIVA, S. V.; TAVARES, T. C. L.; GARCIA, T. M. CAVALCANTE, R. M. Oil spill in South Atlantic (Brazil): Environmental and governmental disaster. **Marine Policy**, vol. 115, nº 1, p. 01–07, 2020. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.marpol.2020.103879>.

SOARES, Márcio Steinmetz. **Síntese e caracterização de espumas de poliuretano para imobilização de células íntegras e aplicação na síntese de biodiesel**. 2012. Universidade de São Paulo, Lorena, 2012.

<https://doi.org/10.11606/D.97.2012.tde-02102013-115013>.

TAN, Suqin; ABRAHAM, Tim; FERENGE, Don; MACOSKO, Christopher W. Rigid polyurethane foams from a soybean oil-based Polyol. **Polymer**, vol. 52, nº 13, p. 2840–2846, jun. 2011. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.04.040>.

TRINO, Luciana D.; DIAS, Leonardo F.G.; ALBANO, Luiz G.S.; BRONZE-UHLE, Erika S.; RANGEL, Elidiane C.; GRAEFF, Carlos F.O.; LISBOA-FILHO, Paulo N. Zinc oxide surface functionalization and related effects on corrosion resistance of titanium implants. **Ceramics International**, vol. 44, nº 4, p. 4000–4008, mar. 2018. DOI 10.1016/j.ceramint.2017.11.195. Disponível em:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884217326640>.

VAN MEURS, P.; VAN DER POEL, C. A Theoretical Description of Water-Drive Processes Involving Viscous Fingering. **Transactions of the AIME**, vol. 213, nº 01, p. 103–112, 1 dez. 1958. <https://doi.org/10.2118/931-G>.

VILAR, Walter Dias. **Química e Tecnologia dos Poliuretanos**. 2º ed. Rio de Janeiro: Vilar Consultoria, 1998. vol. 2, . Disponível em: <https://poliuretanos.com.br/>. Acessado em: 24 jun. 2023.

VOLIKOV, Alexander B.; SOBOLEV, Nikita A.; KHREPTUGOVA, Anna N.; PERMINOVA, Irina V. Static and dynamic sorption of DOM on Bond Elute PPL and Bondesil PPL sorbents: physical-chemical characteristics. **Separation Science and Technology**, vol. 58, nº 4, p. 642–653, 4 mar. 2023.

<https://doi.org/10.1080/01496395.2022.2145224>.

WANG, J.; GENG, G. Highly recyclable superhydrophobic sponge suitable for the selective sorption of high viscosity oil from water. **Marine Pollution Bulletin**, vol. 97, nº 1, p. 118–124, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.06.026>.

WEBER, Walter J.; MORRIS, J. Carrell. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. **Journal of the Sanitary Engineering Division**, vol. 89, nº 2, p. 31–59, abr. 1963. <https://doi.org/10.1061/JSEDAI.0000430>.

WEI, Yaguang; WANG, Yan; DI, Qian; CHOIRAT, Christine; WANG, Yun; KOUTRAKIS, Petros; ZANOBETTI, Antonella; DOMINICI, Francesca; SCHWARTZ, Joel D. Short term exposure to fine particulate matter and hospital admission risks and costs in the Medicare population: time stratified, case crossover study. **BMJ**, , p. l6258, 27 nov. 2019. <https://doi.org/10.1136/bmj.l6258>.

WU, Fan; PICKETT, Kylene; PANCHAL, Abhishek; LIU, Mingxian; LVOV, Yuri. Superhydrophobic Polyurethane Foam Coated with Polysiloxane-Modified Clay Nanotubes for Efficient and Recyclable Oil Absorption. **ACS Applied Materials & Interfaces**, vol. 11, nº 28, p. 25445–25456, 17 jul. 2019. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b08023>.

WU, Jialong; MA, Xiaozhen; GNANASEKAR, Pitchaimari; WANG, Fan; ZHU, Jin; YAN, Ning; CHEN, Jing. Superhydrophobic lignin-based multifunctional polyurethane foam with SiO₂ nanoparticles for efficient oil adsorption and separation. **Science of The Total Environment**, vol. 860, p. 160276, fev. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.160276>.

YAN, Guangyu; VIRARAGHAVAN, T.; CHEN, Min. A New Model for Heavy Metal Removal in a Biosorption Column. **Adsorption Science & Technology**, vol. 19, nº 1, p. 25–43, 7 fev. 2001. <https://doi.org/10.1260/0263617011493953>.

YANEVA, Zvezdana; KOUMANOVA, Bogdana; GEORGIEVA, Nedyalka. Study of the mechanism of nitrophenols sorption on expanded perlite – equilibrium and kinetics modelling. **Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering**, vol. 31, nº 1, p. 101, 15 jun. 2012. <https://doi.org/10.20450/mjcce.2012.61>.

ZARO, Marcelo; SILVESTRE, Wendel Paulo; FEDRIGO, Jéssica Grapilha; ZENI, Mara; BALDASSO, Camila. Sorption of oils by a commercial non-woven polypropylene sorbent. **Research, Society and Development**, vol. 10, nº 14, p. e554101422671, 14 nov. 2021. <https://doi.org/10.33448/rsd-v10i14.22671>.

ZHANG, Shifeng; CHEN, Shupin; LI, Hongqiang; LAI, Xuejun; ZENG, Xingrong. Superhydrophobic, flame-retardant and magnetic polyurethane sponge for oil-water separation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, vol. 10, nº 3, p. 107580, jun. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107580>.

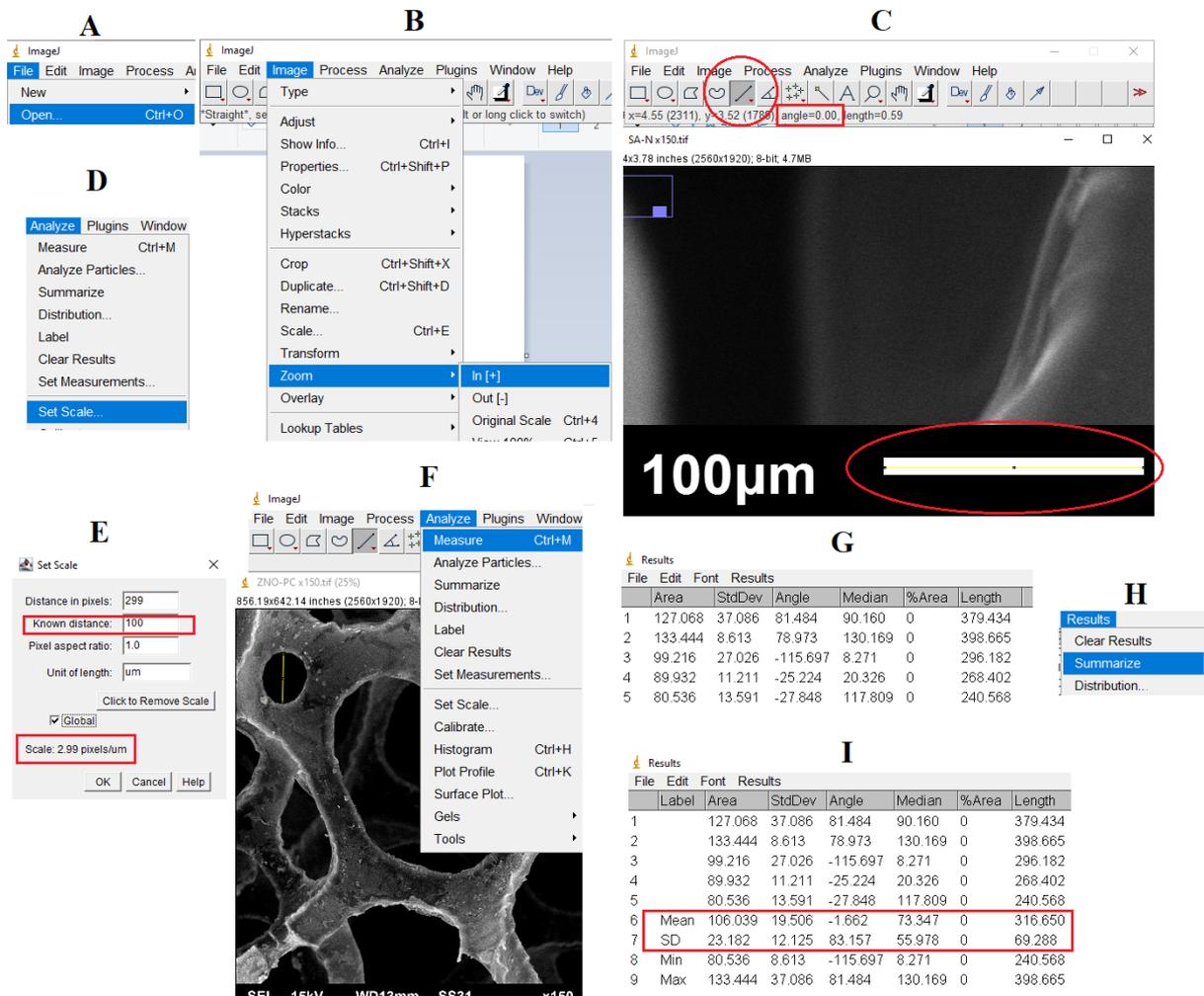
ZHANG, Xiang; YOUSAF, H.M. Abaid Ullah. Green supply chain coordination considering government intervention, green investment, and customer green preferences in the petroleum industry. **Journal of Cleaner Production**, vol. 246, p. 118984, fev. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118984>.

ZHU, Zhiwen; MERLIN, Francois; YANG, Min; LEE, Kenneth; CHEN, Bing; LIU, Bo; CAO, Yiqi; SONG, Xing; YE, Xudong; LI, Qingqi K.; GREER, Charles W.; BOUFADEL, Michel C.; ISAACMAN, Lisa; ZHANG, Baiyu. Recent advances in chemical and biological degradation of spilled oil: A review of dispersants application in the marine environment. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 436, p. 129260, ago. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129260>.

ZIA, Khalid Mahmood; BHATTI, Ijaz Ahmad; BARIKANI, Mehdi; ZUBER, Mohammad; SHEIKH, Munir Ahmad. XRD studies of chitin-based polyurethane elastomers. **International Journal of Biological Macromolecules**, vol. 43, nº 2, p. 136–141, ago. 2008. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2008.04.009>.

APÊNDICES

Apêndice

Apêndice A – Metodologia do cálculo de diâmetro médio dos poros via *ImageJ*

Fonte: autor (2024).

A microscopia foi carregada para o programa selecionando-se *file* e *open* (A). Em seguida, selecionou-se *image*, *zoom* e *in[+]* (B). Ampliou-se a imagem destacando-se a marcação da escala (em destaque em C na marcação oval em vermelho). Usando a ferramenta *straight* (em destaque no círculo vermelho em C), traçou-se uma reta em todo o curso do retângulo branco que representa a marcação da escala de 100 µm (em destaque em C na marcação oval em vermelho). A reta deve possuir ângulo 0 que pode ser monitorado durante o traço (retângulo vermelho em C). Após a construção da reta, em *analyze* e *set scale* (D), no campo *known distance* (retângulo vermelho superior em E) insere-se o valor da marcação de escala da imagem que, na figura em exemplo, é 100. No campo *unit of length* acrescenta-se a unidade que está na marcação da escala, que no exemplo é µm. Desta forma, o programa fará uma relação entre o tamanho inserido e a quantidade de pixels da imagem que, no exemplo, é 2,99 pixels/µm (retângulo vermelho inferior em E). Com a ferramenta *straight*, cada poro foi medido de ponta a ponta entre os pontos mais extremos. A cada reta traçada em cada poro, *analyze* e *measure* (F) foi utilizado para abrir a caixa de diálogo com as medidas registradas (G). Ao fim das medidas, na caixa de diálogo utilizou-se da opção *results* e *sumarize* (H) para o cálculo da média, desvio padrão, min e max (I). Caso necessário, em *analyze* e *set measurements* pode-se selecionar outras formas de medidas.

Apêndice B - EDS identificando os principais elementos presentes nas espumas novas (N) e pós-comercializadas (PC), sem alteração (SA) ou enxertadas com óxido de zinco (ZnO), revestidas com ácido hexadecanóico (HA), com combinação de enxerto e revestimento (ZnO/AH), ou depositas com dissulfeto de molibdênio (MoS₂)

massa %	C	N	O	Ca	Zn	S	Mo
SA-N	31,03	22,41	40,56	6,00	-	-	-
SA-PC	37,80	16,40	43,11	2,70	-	-	-
AH-N	38,26	17,55	36,59	7,60	-	-	-
AH-PC	42,56	18,86	36,11	2,46	-	-	-
ZnO-N	13,46	1,88	4,47	1,80	78,39	-	-
ZnO-PC	5,15	0,60	1,85	0,60	91,80	-	-
ZnO/AH-N	32,50	9,36	16,15	2,17	39,82	-	-
ZnO/AH-PC	19,17	2,91	4,04	6,21	67,67	-	-
MoS ₂ -N	43,61	7,71	12,94	2,04	-	24,24	9,46
MoS ₂ -PC	23,00	5,90	6,97	1,74	-	34,44	27,95
Atomo %	C	N	O	Ca	Zn	S	Mo
SA-N	37,61	23,30	36,91	2,18	-	-	-
SA-PC	44,45	16,54	38,06	0,95	-	-	-
AH-N	46,04	18,11	33,06	2,80	-	-	-
AH-PC	49,16	18,68	31,31	0,85	-	-	-
ZnO-N	40,58	4,87	10,11	1,01	43,43	-	-
ZnO-PC	21,44	2,13	5,79	0,46	70,18	-	-
ZnO/AH-N	53,61	13,24	20,00	1,07	12,07	-	-
ZnO/AH-PC	49,16	6,41	7,78	4,77	31,88	-	-
MoS ₂ -N	61,46	9,31	13,69	1,07	-	12,80	1,67
MoS ₂ -PC	45,69	10,05	10,39	1,30	-	25,62	6,95

Fonte: autor (2024).

Apêndice C - ANOVA para efeito das modificações na sorção de água destilada

Espuma nova					
Efeito	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média quadrática	F	p-valor
Intercessão	854,033	1	854,033	22448,14	0,000
Modificações	147,916	4	36,979	971,99	0,000
Erro	0,380	10	0,038		
Espuma pós-comercializada					
Efeito	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média quadrática	F	p-valor
Intercessão	423,879	1	423,879	7033,969	0,000
Modificações	130,128	4	32,532	539,846	0,000
Erro	0,602	10	0,060		

Fonte: autor

Apêndice D - ANOVA para efeito das modificações na sorção de água do mar

Espuma nova					
Efeito	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média quadrática	F	p-valor
Intercessão	490,205	1	490,205	8143,183	0,000
Modificações	66,894	4	16,723	277,809	0,000
Erro	0,602	10	0,060		
Espuma pós-comercializada					
Efeito	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média quadrática	F	p-valor
Intercessão	316,405	1	316,405	10283,24	0,000
Modificações	133,009	4	33,252	1080,71	0,000
Erro	0,307	10	0,030		

Fonte: autor (2024).

Apêndice E - ANOVA para efeito das modificações na sorção de diesel

Espuma nova					
Efeito	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média quadrática	F	p-valor
Intercessão	25254,890	1	25254,890	41499,640	0,000
Modificações	124,700	4	31,180	51,230	0,000
Erro	6,090	10	0,610		
Espuma pós-comercializada					
Efeito	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média quadrática	F	p-valor
Intercessão	26540,640	1	26540,640	218889,700	0,000
Modificações	48,690	4	12,170	100,400	0,000
Erro	1,210	10	0,120		

Fonte: autor (2024).

Apêndice F - ANOVA para efeito das modificações na sorção de Petróleo

Espuma nova					
Efeito	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média quadrática	F	p-valor
Intercessão	7543,872	1	7543,872	33033,060	0,000
Modificações	3486,219	4	871,555	3816,360	0,000
Erro	2,284	10	0,228		
Espuma pós-comercializada					
Efeito	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média quadrática	F	p-valor
Intercessão	21474,010	1	21474,010	49765,070	0,000
Modificações	148,250	4	37,060	85,890	0,000
Erro	4,320	10	0,430		

Fonte: autor (2024).

Apêndice G - ANOVA para efeito das modificações na sorção de lubrificante S46

Espuma nova					
Efeito	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média quadrática	F	p-valor
Intercessão	6949,345	1	6949,345	35956,140	0,000
Modificações	2522,270	4	630,567	3262,580	0,000
Erro	1,933	10	0,193		
Espuma pós-comercializada					
Efeito	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média quadrática	F	p-valor
Intercessão	11925,800	1	11925,800	23425,850	0,000
Modificações	2938,520	4	734,630	1443,030	0,000
Erro	5,090	10	0,510		

Fonte: autor (2024).

Apêndice H - ANOVA para efeito das modificações na sorção de óleo motor 20W40

Espuma nova					
Efeito	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média quadrática	F	p-valor
Intercessão	5098,219	1	5098,219	1463,254	0,000
Modificações	2185,154	4	546,289	156,792	0,000
Erro	34,842	10	3,484		
Espuma pós-comercializada					
Efeito	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média quadrática	F	p-valor
Intercessão	7025,116	1	7025,116	33077,320	0,000
Modificações	3756,053	4	939,013	4421,280	0,000
Erro	2,124	10	0,212		

Fonte: autor (2024).

Apêndice I - ANOVA para efeito das modificações na sorção de água destilada e óleo diesel

Espuma nova (água destilada)					
Efeito	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média quadrática	F	p-valor
Intercessão	468,618	1	468,618	13596,360	0,000
Modificações	205,358	4	51,339	1489,550	0,000
Erro	0,344	10	0,034		
Espuma nova (óleo diesel)					
Efeito	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média quadrática	F	p-valor
Intercessão	12650,970	1	12650,970	11556,780	0,000
Modificações	816,880	4	204,220	186,560	0,000
Erro	10,950	10	1,090		
Espuma pós-comercializada (água destilada)					
Efeito	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média quadrática	F	p-valor
Intercessão	617,655	1	617,655	10705,370	0,000
Modificações	87,451	4	21,862	378,930	0,000
Erro	0,577	10	0,057		
Espuma pós-comercializada (óleo diesel)					
Efeito	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média quadrática	F	p-valor
Intercessão	11892,470	1	11892,470	10713,040	0,000
Modificações	511,300	4	127,820	115,150	0,000
Erro	11,100	10	1,110		

Fonte: autor (2024).

Apêndice J - ANOVA para efeito das modificações na sorção de água do mar e óleo diesel

Espuma nova (água do mar)					
Efeito	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média quadrática	F	p-valor
Intercessão	801,169	1	801,169	8359,295	0,000
Modificações	263,653	4	65,913	687,731	0,000
Erro	0,958	10	0,095		
Espuma nova (óleo diesel)					
Efeito	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média quadrática	F	p-valor
Intercessão	11487,960	1	11487,960	49092,320	0,000
Modificações	249,210	4	62,300	266,240	0,000
Erro	2,340	10	0,230		
Espuma pós-comercializada (água do mar)					
Efeito	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média quadrática	F	p-valor
Intercessão	1550,937	1	1550,937	13692,250	0,000
Modificações	319,064	4	79,766	704,200	0,000
Erro	1,133	10	0,113		
Espuma pós-comercializada (óleo diesel)					
Efeito	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média quadrática	F	p-valor
Intercessão	10449,080	1	10449,080	12265,760	0,000
Modificações	146,730	4	36,680	43,060	0,000
Erro	8,520	10	0,850		

Fonte: autor (2024).

Apêndice K - ANOVA para efeito das modificações na sorção de água destilada e petróleo

Espuma nova (água destilada)					
Efeito	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média quadrática	F	p-valor
Intercessão	6,475	1	6,475	22326,300	0,000
Modificações	4,875	4	1,218	4202,050	0,000
Erro	0,002	10	0,000		
Espuma nova (Petróleo)					
Efeito	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média quadrática	F	p-valor
Intercessão	2405,512	1	2405,512	63397,140	0,000
Modificações	229,332	4	57,333	1511,010	0,000
Erro	0,379	10	0,038		
Espuma pós-comercializada (água destilada)					
Efeito	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média quadrática	F	p-valor
Intercessão	8,024	1	8,024	26575,270	0,000
Modificações	5,657	4	1,414	4683,610	0,000
Erro	0,003	10	0,000		
Espuma pós-comercializada (Petróleo)					
Efeito	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média quadrática	F	p-valor
Intercessão	4018,393	1	4018,393	89631,650	0,000
Modificações	83,097	4	20,774	463,380	0,000
Erro	0,448	10	0,045		

Fonte: autor (2024).

Apêndice L - ANOVA para efeito das modificações na sorção de água do mar e petróleo

Espuma nova (água do mar)					
Efeito	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média quadrática	F	p-valor
Intercessão	9,583	1	9,583	21905,650	0,000
Modificações	7,652	4	1,913	4373,030	0,000
Erro	0,004	10	0,000		
Espuma nova (Petróleo)					
Efeito	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média quadrática	F	p-valor
Intercessão	3771,260	1	3771,260	62314,190	0,000
Modificações	296,738	4	74,184	1225,780	0,000
Erro	0,605	10	0,061		
Espuma pós-comercializada (água do mar)					
Efeito	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média quadrática	F	p-valor
Intercessão	12,909	1	12,909	27498,93	0,000
Modificações	9,070	4	2,267	4830,48	0,000
Erro	0,004	10	0,000		
Espuma pós-comercializada (Petróleo)					
Efeito	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média quadrática	F	p-valor
Intercessão	6533,183	1	6533,183	93304,400	0,000
Modificações	153,327	4	38,332	547,440	0,000
Erro	0,700	10	0,070		

Fonte: autor (2024).

Apêndice M - ANOVA para efeito das modificações na sorção de água destilada e óleo lubrificante S46

Espuma nova (água destilada)					
Efeito	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média quadrática	F	p-valor
Intercessão	53,298	1	53,298	12598,320	0,000
Modificações	24,006	4	6,001	1418,620	0,000
Erro	0,042	10	0,004		
Espuma nova (óleo lubrificante S46)					
Efeito	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média quadrática	F	p-valor
Intercessão	3001,570	1	3001,570	13505,450	0,000
Modificações	889,842	4	222,460	1000,950	0,000
Erro	2,222	10	0,222		
Espuma pós-comercializada (água destilada)					
Efeito	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média quadrática	F	p-valor
Intercessão	25,635	1	25,635	11761,750	0,000
Modificações	23,562	4	5,890	2702,640	0,000
Erro	0,021	10	0,002		
Espuma pós-comercializada (óleo lubrificante S46)					
Efeito	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média quadrática	F	p-valor
Intercessão	3219,867	1	3219,867	44233,820	0,000
Modificações	1581,816	4	395,454	5432,660	0,000
Erro	0,728	10	0,073		

Fonte: autor (2024).

Apêndice N - ANOVA para efeito das modificações na sorção de água do mar e óleo lubrificante S46

Espuma nova (água do mar)					
Efeito	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média quadrática	F	p-valor
Intercessão	388,486	1	388,486	20396,230	0,000
Modificações	124,909	4	31,227	1639,490	0,000
Erro	0,190	10	0,019		
Espuma nova (óleo lubrificante S46)					
Efeito	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média quadrática	F	p-valor
Intercessão	4294,947	1	4294,947	18128,550	0,000
Modificações	935,483	4	233,871	987,150	0,000
Erro	2,369	10	0,237		
Espuma pós-comercializada (água do mar)					
Efeito	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média quadrática	F	p-valor
Intercessão	483,996	1	483,996	19203,570	0,000
Modificações	84,356	4	21,089	836,760	0,000
Erro	0,252	10	0,025		
Espuma pós-comercializada (óleo lubrificante S46)					
Efeito	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média quadrática	F	p-valor
Intercessão	4584,946	1	4584,946	56758,520	0,000
Modificações	1721,994	4	430,499	5329,280	0,000
Erro	0,808	10	0,081		

Fonte: autor (2024).

Apêndice O - ANOVA para efeito das modificações na sorção de água destilada e óleo motor 20W40

Espuma nova (água destilada)					
Efeito	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média quadrática	F	p-valor
Intercessão	7,812	1	7,812	14983,480	0,000
Modificações	0,825	4	0,206	395,990	0,000
Erro	0,005	10	0,000		
Espuma nova (óleo motor 20W40)					
Efeito	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média quadrática	F	p-valor
Intercessão	1166,174	1	1166,174	41681,190	0,000
Modificações	369,677	4	92,419	3303,230	0,000
Erro	0,280	10	0,028		
Espuma pós-comercializada (água destilada)					
Efeito	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média quadrática	F	p-valor
Intercessão	7,587	1	7,587	16522,350	0,000
Modificações	2,840	4	0,710	1546,220	0,000
Erro	0,004	10	0,000		
Espuma pós-comercializada (óleo motor 20W40)					
Efeito	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média quadrática	F	p-valor
Intercessão	1662,830	1	1662,830	46956,060	0,000
Modificações	547,775	4	136,944	3867,110	0,000
Erro	0,354	10	0,035		

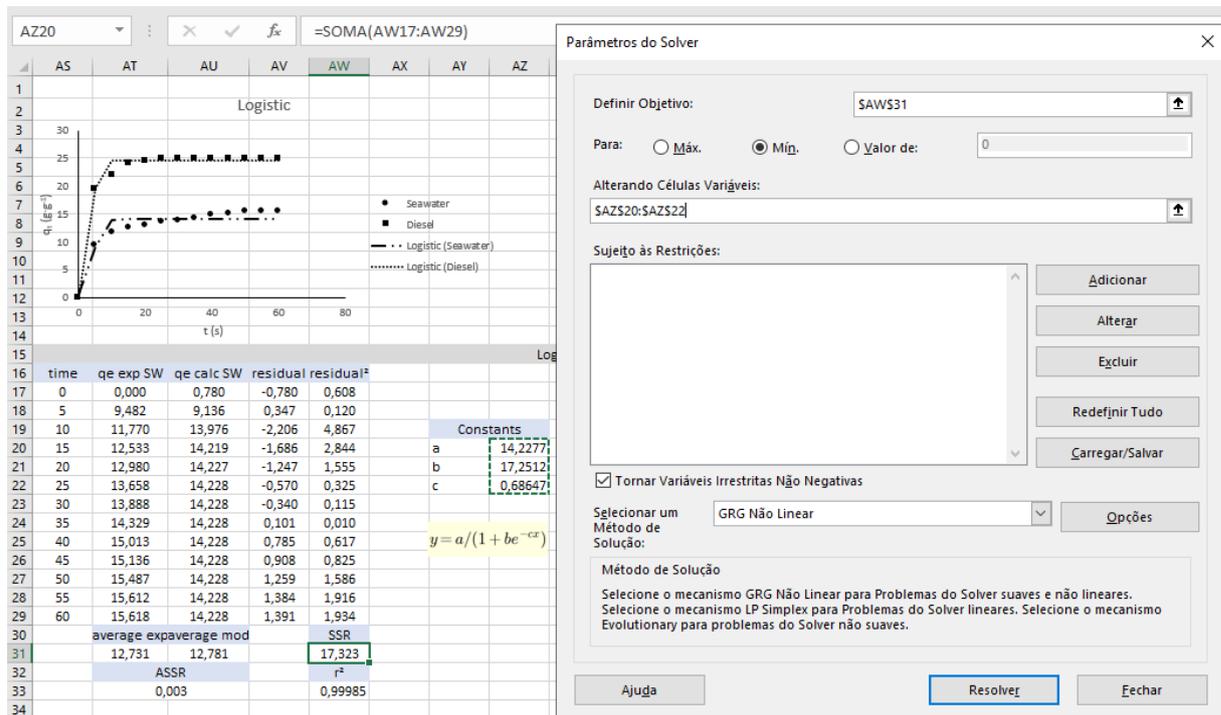
Fonte: autor (2024).

Apêndice P - ANOVA para efeito das modificações na sorção de água do mar e óleo motor 20W40

Espuma nova (água do mar)					
Efeito	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média quadrática	F	p-valor
Intercessão	17,168	1	17,168	41660,760	0,000
Modificações	21,338	4	5,334	12944,690	0,000
Erro	0,004	10	0,000		
Espuma nova (óleo motor 20W40)					
Efeito	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média quadrática	F	p-valor
Intercessão	1361,949	1	1361,949	42881,890	0,000
Modificações	388,929	4	97,232	3061,420	0,000
Erro	0,318	10	0,032		
Espuma pós-comercializada (água do mar)					
Efeito	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média quadrática	F	p-valor
Intercessão	18,493	1	18,493	43906,670	0,000
Modificações	20,019	4	5,004	11882,570	0,000
Erro	0,004	10	0,000		
Espuma pós-comercializada (óleo motor 20W40)					
Efeito	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média quadrática	F	p-valor
Intercessão	1511,807	1	1511,807	56821,410	0,000
Modificações	459,990	4	114,998	4322,190	0,000
Erro	0,266	10	0,027		

Fonte: autor (2024).

Apêndice Q - Plotagem de q_t vs t e uso do *solver* no *software* Excel para determinação das constantes a , b e c do modelo logístico de Richards.



Fonte: autor (2024).

Apêndice R. Parâmetros cinéticos calculados para a sorção de água do mar e diesel no sistema água do mar (92%):(8%) diesel usando a espuma SA-PC

Modelo cinético	Parâmetros	Água do mar	Óleo diesel
Pseudoprimeira ordem (Lagergren)	k_1 (s^{-1})	0,130	0,177
	Q_e (exp.) ($g \cdot g^{-1}$)	15,778	30,271
	Q_e (cal.) ($g \cdot g^{-1}$)	29,898	92,519
	R^2	0,425	0,534
	SQR	2356,067	45907,795
Pseudosegunda ordem (Ho e McKay)	k_2 ($g \cdot g^{-1} \cdot s^{-1}$)	0,005	0,002
	Q_e (exp.) ($g \cdot g^{-1}$)	15,778	30,271
	Q_e (calc.) ($g \cdot g^{-1}$)	18,792	36,301
	R^2	0,951	0,949
	SQR	12,385	48,982
Quimiosorção (Elovich)	α ($g \cdot g^{-1} \cdot s^{-1}$)	3,458	6,596
	β ($g \cdot g^{-1}$)	0,228	0,118
	R^2	0,955	0,954
	SQR	19,427	73,562
Fusão intrapartícula (Weber e Morris)	K_d ($g \cdot g^{-1} \cdot s^{-0,5}$)	2,189	4,244
	C ($g \cdot g^{-1}$)	1,184	2,128
	R^2	0,900	0,903
	SQR	32,326	117,430
Logístico (Richards e Verhulst)	a ($g \cdot g^{-1}$)	15,462	29,988
	b	10,109	9,490
	c (s^{-1})	0,217	0,203
	R^2	0,998	0,998
	SQR	3,542	13,315

Fonte: autor (2024).

SQR = Soma do Quadrado dos Resíduos

Apêndice S. Parâmetros cinéticos calculados para a sorção de água do mar e diesel no sistema água do mar (92%):(8%) diesel usando a espuma ZnO-PC

Modelo cinético	Parâmetros	Água do mar	Óleo diesel
Pseudoprimeira ordem (Lagergren)	k_1 (s^{-1})	0,101	0,126
	Q_e (exp.) ($g \cdot g^{-1}$)	15,618	25,013
	Q_e (cal.) ($g \cdot g^{-1}$)	17,975	6,500
	R^2	0,804	0,252
	SQR	73,705	4025,010
Pseudosegunda ordem (Ho e McKay)	k_2 ($g \cdot g^{-1} \cdot s^{-1}$)	0,016	0,051
	Q_e (exp.) ($g \cdot g^{-1}$)	15,618	25,013
	Q_e (calc.) ($g \cdot g^{-1}$)	16,328	25,396
	R^2	0,984	0,992
	SQR	2,357	8,246
Quimiosorção (Elovich)	α ($g \cdot g^{-1} \cdot s^{-1}$)	6,342	17,580
	β ($g \cdot g^{-1}$)	0,283	0,189
	R^2	0,942	0,792
	SQR	6,258	73,805
Fusão intrapartícula (Weber e Morris)	K_d ($g \cdot g^{-1} \cdot s^{-0,5}$)	1,709	2,418
	C ($g \cdot g^{-1}$)	4,128	10,160
	R^2	0,834	0,625
	SQR	35,398	214,209
Logístico (Richards e Verhulst)	a ($g \cdot g^{-1}$)	14,227	24,609
	b	17,249	146,104
	c (s^{-1})	0,686	1,268
	R^2	0,981	0,999
	SQR	17,323	7,699

Fonte: autor (2024).

SQR = Soma do Quadrado dos Resíduos

Apêndice T. Parâmetros cinéticos calculados para a sorção de água do mar e diesel no sistema água do mar (92%):(8%) diesel usando a espuma ZnO/AH-PC

Modelo cinético	Parâmetros	Água do mar	Óleo diesel
Pseudoprimeira ordem (Lagergren)	k_1 (s^{-1})	0,085	0,100
	Q_e (exp.) ($g \cdot g^{-1}$)	4,360	25,219
	Q_e (cal.) ($g \cdot g^{-1}$)	1,484	5,889
	R^2	0,906	0,841
	SQR	100,290	4441,460
Pseudosegunda ordem (Ho e McKay)	k_2 ($g \cdot g^{-1} \cdot s^{-1}$)	0,192	0,052
	Q_e (exp.) ($g \cdot g^{-1}$)	4,360	25,219
	Q_e (calc.) ($g \cdot g^{-1}$)	4,435	25,560
	R^2	0,994	0,994
	SQR	0,403	12,893
Quimiosorção (Elovich)	α ($g \cdot g^{-1} \cdot s^{-1}$)	2,602	17,346
	β ($g \cdot g^{-1}$)	1,054	0,186
	R^2	0,831	0,793
	SQR	1,912	77,369
Fusão intrapartícula (Weber e Morris)	K_d ($g \cdot g^{-1} \cdot s^{-0,5}$)	0,437	2,445
	C ($g \cdot g^{-1}$)	1,622	10,184
	R^2	0,666	0,622
	SQR	5,847	221,387
Logístico (Richards e Verhulst)	a ($g \cdot g^{-1}$)	4,250	24,879
	b	63,278	122,441
	c (s^{-1})	0,993	1,182
	R^2	0,999	0,999
	SQR	0,152	3,074

Fonte: autor (2024).

SQR = Soma do Quadrado dos Resíduos

Apêndice U. Parâmetros cinéticos calculados para a sorção de água do mar e diesel no sistema água do mar (92%):(8%) diesel usando a espuma AH-PC

Modelo cinético	Parâmetros	Água do mar	Óleo diesel
Pseudoprimeira ordem (Lagergren)	k_1 (s^{-1})	0,108	0,124
	Q_e (exp.) ($g \cdot g^{-1}$)	5,537	22,500
	Q_e (cal.) ($g \cdot g^{-1}$)	3,912	21,424
	R^2	0,926	0,859
	SQR	36,927	43,794
Pseudosegunda ordem (Ho e McKay)	k_2 ($g \cdot g^{-1} \cdot s^{-1}$)	0,104	0,021
	Q_e (exp.) ($g \cdot g^{-1}$)	5,537	22,500
	Q_e (calc.) ($g \cdot g^{-1}$)	5,668	23,240
	R^2	0,999	0,998
	SQR	0,165	11,857
Quimiosorção (Elovich)	α ($g \cdot g^{-1} \cdot s^{-1}$)	3,280	10,875
	β ($g \cdot g^{-1}$)	0,843	0,196
	R^2	0,842	0,883
	SQR	2,588	37,281
Fusão intrapartícula (Weber e Morris)	K_d ($g \cdot g^{-1} \cdot s^{-0,5}$)	0,553	2,395
	C ($g \cdot g^{-1}$)	2,005	7,227
	R^2	0,691	0,734
	SQR	8,347	126,740
Logístico (Richards e Verhulst)	a ($g \cdot g^{-1}$)	5,303	21,630
	b	114,246	28,302
	c (s^{-1})	1,163	0,749
	R^2	0,999	0,999
	SQR	0,510	8,567

Fonte: autor (2024).

SQR = Soma do Quadrado dos Resíduos

Apêndice V. Parâmetros cinéticos calculados para a sorção de água do mar e diesel no sistema água do mar (92%):(8%) diesel usando a espuma MoS₂-PC

Modelo cinético	Parâmetros	Água do mar	Óleo diesel
Pseudoprimeira ordem (Lagergren)	k_1 (s ⁻¹)	0,080	0,122
	Q_e (exp.) (g.g ⁻¹)	10,559	29,619
	Q_e (cal.) (g.g ⁻¹)	4,670	12,326
	R ²	0,606	0,259
	SQR	406,190	3459,404
Pseudosegunda ordem (Ho e McKay)	k_2 (g.g ⁻¹ .s ⁻¹)	0,037	0,017
	Q_e (exp.) (g.g ⁻¹)	10,559	29,619
	Q_e (calc.) (g.g ⁻¹)	10,989	30,774
	R ²	0,996	0,994
	SQR	5,020	82,427
Quimiosorção (Elovich)	α (g.g ⁻¹ . s ⁻¹)	4,256	13,271
	β (g.g ⁻¹)	0,397	0,142
	R ²	0,913	0,848
	SQR	7,531	120,179
Fusão intrapartícula (Weber e Morris)	K_d (g.g ⁻¹ . s ^{-0,5})	1,191	3,267
	C (g.g ⁻¹)	2,937	9,297
	R ²	0,770	0,688
	SQR	25,788	294,402
Logístico (Richards e Verhulst)	a (g.g ⁻¹)	10,264	29,329
	b	8,690	26,955
	c (s ⁻¹)	0,390	0,622
	R ²	0,999	0,998
	SQR	2,892	2,453

Fonte: autor (2024).

SQR = Soma do Quadrado dos Resíduos

Apêndice W. Parâmetros cinéticos calculados para a sorção de água do mar e petróleo no sistema água do mar (92%):(8%) petróleo usando a espuma SA-PC

Modelo cinético	Parâmetros	Água do mar	Petróleo
Pseudoprimeira ordem (Lagergren)	k_1 (s^{-1})	0,106	0,128
	Q_e (exp.) ($g \cdot g^{-1}$)	0,018	15,287
	Q_e (cal.) ($g \cdot g^{-1}$)	0,017	14,161
	R^2	0,977	0,980
	SQR	0,000	15,186
Pseudosegunda ordem (Ho e McKay)	k_2 ($g \cdot g^{-1} \cdot s^{-1}$)	7,943	0,014
	Q_e (exp.) ($g \cdot g^{-1}$)	0,018	15,287
	Q_e (calc.) ($g \cdot g^{-1}$)	0,020	16,584
	R^2	0,977	0,987
	SQR	0,000	15,541
Quimiosorção (Elovich)	α ($g \cdot g^{-1} \cdot s^{-1}$)	0,004	4,789
	β ($g \cdot g^{-1}$)	208,72	0,253
	R^2	0,954	0,932
	SQR	0,000	18,411
Fusão intrapartícula (Weber e Morris)	K_d ($g \cdot g^{-1} \cdot s^{-0,5}$)	0,002	1,896
	C ($g \cdot g^{-1}$)	0,002	3,142
	R^2	0,866	0,813
	SQR	0,000	50,450
Logístico (Richards e Verhulst)	a ($g \cdot g^{-1}$)	0,018	15,071
	b	10,600	10,147
	c (s^{-1})	0,182	0,313
	R^2	0,979	0,998
	SQR	0,000	3,325

Fonte: autor (2024).

SQR = Soma do Quadrado dos Resíduos

Apêndice X. Parâmetros cinéticos calculados para a sorção de água do mar e petróleo no sistema água do mar (92%):(8%) petróleo usando a espuma ZnO-PC

Modelo cinético	Parâmetros	Água do mar	Petróleo
Pseudoprimeira ordem (Lagergren)	k_1 (s^{-1})	0,121	0,153
	Q_e (exp.) ($g \cdot g^{-1}$)	1,643	22,719
	Q_e (cal.) ($g \cdot g^{-1}$)	1,458	21,340
	R^2	0,987	0,952
	SQR	0,373	56,733
Pseudosegunda ordem (Ho e McKay)	k_2 ($g \cdot g^{-1} \cdot s^{-1}$)	0,156	0,011
	Q_e (exp.) ($g \cdot g^{-1}$)	1,643	22,719
	Q_e (calc.) ($g \cdot g^{-1}$)	1,761	24,374
	R^2	0,992	0,991
	SQR	0,139	34,089
Quimiosorção (Elovich)	α ($g \cdot g^{-1} \cdot s^{-1}$)	0,549	7,642
	β ($g \cdot g^{-1}$)	2,416	0,173
	R^2	0,940	0,930
	SQR	0,164	38,148
Fusão intrapartícula (Weber e Morris)	K_d ($g \cdot g^{-1} \cdot s^{-0,5}$)	0,198	2,763
	C ($g \cdot g^{-1}$)	0,368	5,160
	R^2	0,817	0,803
	SQR	0,541	113,913
Logístico (Richards e Verhulst)	a ($g \cdot g^{-1}$)	1,598	22,527
	b	19,018	8,672
	c (s^{-1})	0,425	0,306
	R^2	0,999	0,998
	SQR	0,081	9,149

Fonte: autor (2024).

SQR = Soma do Quadrado dos Resíduos

Apêndice Y. Parâmetros cinéticos calculados para a sorção de água do mar e petróleo no sistema água do mar (92%):(8%) petróleo usando a espuma ZnO/AH-PC

Modelo cinético	Parâmetros	Água do mar	Petróleo
Pseudoprimeira ordem (Lagergren)	k_1 (s^{-1})	0,083	0,183
	Q_e (exp.) ($g \cdot g^{-1}$)	0,248	19,899
	Q_e (cal.) ($g \cdot g^{-1}$)	0,265	19,071
	R^2	0,988	0,897
	SQR	0,005	20,321
Pseudosegunda ordem (Ho e McKay)	k_2 ($g \cdot g^{-1} \cdot s^{-1}$)	0,325	0,013
	Q_e (exp.) ($g \cdot g^{-1}$)	0,248	19,899
	Q_e (calc.) ($g \cdot g^{-1}$)	0,294	21,325
	R^2	0,948	0,992
	SQR	0,003	22,843
Quimiosorção (Elovich)	α ($g \cdot g^{-1} \cdot s^{-1}$)	0,052	6,713
	β ($g \cdot g^{-1}$)	14,729	0,198
	R^2	0,960	0,939
	SQR	0,004	24,408
Fusão intrapartícula (Weber e Morris)	K_d ($g \cdot g^{-1} \cdot s^{-0,5}$)	0,034	2,419
	C ($g \cdot g^{-1}$)	0,016	4,501
	R^2	0,912	0,816
	SQR	0,007	80,430
Logístico (Richards e Verhulst)	a ($g \cdot g^{-1}$)	0,232	19,718
	b	78,229	7,407
	c (s^{-1})	0,402	0,284
	R^2	0,997	0,999
	SQR	0,004	10,469

Fonte: autor (2024).

SQR = Soma do Quadrado dos Resíduos

Apêndice Z. Parâmetros cinéticos calculados para a sorção de água do mar e petróleo no sistema água do mar (92%):(8%) petróleo usando a espuma AH-PC

Modelo cinético	Parâmetros	Água do mar	Petróleo
Pseudoprimeira ordem (Lagergren)	k_1 (s^{-1})	0,105	0,170
	Q_e (exp.) ($g \cdot g^{-1}$)	0,715	21,700
	Q_e (cal.) ($g \cdot g^{-1}$)	0,655	20,561
	R^2	0,980	0,983
	SQR	0,050	16,351
Pseudosegunda ordem (Ho e McKay)	k_2 ($g \cdot g^{-1} \cdot s^{-1}$)	0,178	0,027
	Q_e (exp.) ($g \cdot g^{-1}$)	0,715	21,700
	Q_e (calc.) ($g \cdot g^{-1}$)	0,813	22,417
	R^2	0,962	0,998
	SQR	0,037	17,104
Quimiosorção (Elovich)	α ($g \cdot g^{-1} \cdot s^{-1}$)	0,183	10,675
	β ($g \cdot g^{-1}$)	5,168	0,200
	R^2	0,933	0,879
	SQR	0,051	37,569
Fusão intrapartícula (Weber e Morris)	K_d ($g \cdot g^{-1} \cdot s^{-0,5}$)	0,094	2,330
	C ($g \cdot g^{-1}$)	0,098	7,153
	R^2	0,839	0,723
	SQR	0,104	126,955
Logístico (Richards e Verhulst)	a ($g \cdot g^{-1}$)	0,691	21,233
	B	69,332	13,050
	c (s^{-1})	0,473	0,579
	R^2	0,978	0,999
	SQR	0,016	11,853

Fonte: autor (2024).

SQR = Soma do Quadrado dos Resíduos

Apêndice AA. Parâmetros cinéticos calculados para a sorção de água do mar e petróleo no sistema água do mar (92%):(8%) petróleo usando a espuma MoS₂-PC

Modelo cinético	Parâmetros	Água do mar	Petróleo
Pseudoprimeira ordem (Lagergren)	k_1 (s ⁻¹)	0,124	0,175
	Q_e (exp.) (g.g ⁻¹)	2,015	24,712
	Q_e (cal.) (g.g ⁻¹)	2,263	19,990
	R ²	0,930	0,930
	SQR	0,914	237,067
Pseudosegunda ordem (Ho e McKay)	k_2 (g.g ⁻¹ .s ⁻¹)	0,089	0,021
	Q_e (exp.) (g.g ⁻¹)	2,015	24,712
	Q_e (calc.) (g.g ⁻¹)	2,216	25,643
	R ²	0,987	0,998
	SQR	0,187	25,834
Quimiosorção (Elovich)	α (g.g ⁻¹ . s ⁻¹)	0,578	11,438
	β (g.g ⁻¹)	1,907	0,173
	R ²	0,963	0,892
	SQR	0,185	46,100
Fusão intrapartícula (Weber e Morris)	K_d (g.g ⁻¹ . s ^{-0,5})	0,256	2,708
	C (g.g ⁻¹)	0,346	7,781
	R ²	0,868	0,739
	SQR	0,611	158,315
Logístico (Richards e Verhulst)	a (g.g ⁻¹)	1,983	24,302
	b	6,898	8,790
	c (s ⁻¹)	0,233	0,449
	R ²	0,999	0,999
	SQR	0,117	18,007

Fonte: autor (2024).

SQR = Soma do Quadrado dos Resíduos

Apêndice BB. Parâmetros cinéticos calculados para a sorção de água do mar e óleo lubrificante S46 no sistema água do mar (92%):(8%) óleo lubrificante S46 usando a espuma SA-PC

Modelo cinético	Parâmetros	Água do mar	Óleo lubrificante S46
Pseudoprimeira ordem (Lagergren)	k_1 (s^{-1})	0,103	0,104
	Q_e (exp.) ($g \cdot g^{-1}$)	4,408	4,273
	Q_e (cal.) ($g \cdot g^{-1}$)	4,082	4,047
	R^2	0,944	0,953
	SQR	1,325	0,706
Pseudosegunda ordem (Ho e McKay)	k_2 ($g \cdot g^{-1} \cdot s^{-1}$)	0,040	0,040
	Q_e (exp.) ($g \cdot g^{-1}$)	4,408	4,273
	Q_e (calc.) ($g \cdot g^{-1}$)	4,840	4,700
	R^2	0,996	0,996
	SQR	1,041	0,982
Quimiosorção (Elovich)	α ($g \cdot g^{-1} \cdot s^{-1}$)	1,263	1,216
	β ($g \cdot g^{-1}$)	0,871	0,897
	R^2	0,949	0,949
	SQR	1,249	1,182
Fusão intrapartícula (Weber e Morris)	K_d ($g \cdot g^{-1} \cdot s^{-0,5}$)	0,557	0,542
	C ($g \cdot g^{-1}$)	0,772	0,732
	R^2	0,845	0,847
	SQR	3,470	3,249
Logístico (Richards e Verhulst)	a ($g \cdot g^{-1}$)	4,300	4,176
	b	9,571	9,366
	c (s^{-1})	0,283	0,280
	R^2	0,998	0,997
	SQR	0,316	0,295

Fonte: autor (2024).

SQR = Soma do Quadrado dos Resíduos

Apêndice CC. Parâmetros cinéticos calculados para a sorção de água do mar e óleo lubrificante S46 no sistema água do mar (92%):(8%) óleo lubrificante S46 usando a espuma ZnO-PC

Modelo cinético	Parâmetros	Água do mar	Óleo lubrificante S46
Pseudoprimeira ordem (Lagergren)	k_1 (s^{-1})	0,133	0,984
	Q_e (exp.) ($g \cdot g^{-1}$)	3,504	24,432
	Q_e (cal.) ($g \cdot g^{-1}$)	3,914	41,069
	R^2	0,937	0,294
	SQR	1,873	3301,782
Pseudosegunda ordem (Ho e McKay)	k_2 ($g \cdot g^{-1} \cdot s^{-1}$)	0,096	0,006
	Q_e (exp.) ($g \cdot g^{-1}$)	3,504	24,432
	Q_e (calc.) ($g \cdot g^{-1}$)	3,686	27,300
	R^2	0,988	0,993
	SQR	0,276	25,280
Quimiosorção (Elovich)	α ($g \cdot g^{-1} \cdot s^{-1}$)	1,404	6,530
	β ($g \cdot g^{-1}$)	1,200	0,155
	R^2	0,937	0,970
	SQR	0,491	25,528
Fusão intrapartícula (Weber e Morris)	K_d ($g \cdot g^{-1} \cdot s^{-0,5}$)	0,398	3,179
	C ($g \cdot g^{-1}$)	0,949	3,586
	R^2	0,807	0,887
	SQR	2,308	78,317
Logístico (Richards e Verhulst)	a ($g \cdot g^{-1}$)	3,358	24,032
	b	7,222	7,023
	c (s^{-1})	0,323	0,219
	R^2	0,996	0,999
	SQR	0,655	15,258

Fonte: autor (2024).

SQR = Soma do Quadrado dos Resíduos

Apêndice DD. Parâmetros cinéticos calculados para a sorção de água do mar e óleo lubrificante S46 no sistema água do mar (92%):(8%) óleo lubrificante S46 usando a espuma ZnO/AH-PC

Modelo cinético	Parâmetros	Água do mar	Óleo lubrificante S46
Pseudoprimeira ordem (Lagergren)	k_1 (s^{-1})	0,134	0,120
	Q_e (exp.) ($g \cdot g^{-1}$)	10,163	23,241
	Q_e (cal.) ($g \cdot g^{-1}$)	11,943	26,363
	R^2	0,930	0,930
	SQR	35,830	139,046
Pseudosegunda ordem (Ho e McKay)	k_2 ($g \cdot g^{-1} \cdot s^{-1}$)	0,027	0,006
	Q_e (exp.) ($g \cdot g^{-1}$)	10,163	23,241
	Q_e (calc.) ($g \cdot g^{-1}$)	10,809	25,799
	R^2	0,995	0,983
	SQR	3,840	24,845
Quimiosorção (Elovich)	α ($g \cdot g^{-1} \cdot s^{-1}$)	3,621	6,401
	β ($g \cdot g^{-1}$)	0,399	0,163
	R^2	0,943	0,962
	SQR	4,973	27,360
Fusão intrapartícula (Weber e Morris)	K_d ($g \cdot g^{-1} \cdot s^{-0,5}$)	1,200	2,993
	C ($g \cdot g^{-1}$)	2,449	3,694
	R^2	0,818	0,870
	SQR	19,553	81,449
Logístico (Richards e Verhulst)	a ($g \cdot g^{-1}$)	9,891	22,762
	b	7,841	7,922
	c (s^{-1})	0,329	0,246
	R^2	0,999	0,999
	SQR	2,981	13,275

Fonte: autor (2024).

SQR = Soma do Quadrado dos Resíduos

Apêndice EE. Parâmetros cinéticos calculados para a sorção de água do mar e óleo lubrificante S46 no sistema água do mar (92%):(8%) óleo lubrificante S46 usando a espuma AH-PC

Modelo cinético	Parâmetros	Água do mar	Óleo lubrificante S46
Pseudoprimeira ordem (Lagergren)	k_1 (s^{-1})	0,105	0,106
	Q_e (exp.) ($g \cdot g^{-1}$)	4,792	5,121
	Q_e (cal.) ($g \cdot g^{-1}$)	4,385	4,672
	R^2	0,933	0,932
	SQR	1,976	2,416
Pseudosegunda ordem (Ho e McKay)	k_2 ($g \cdot g^{-1} \cdot s^{-1}$)	0,044	0,043
	Q_e (exp.) ($g \cdot g^{-1}$)	4,792	5,121
	Q_e (calc.) ($g \cdot g^{-1}$)	5,183	5,517
	R^2	0,990	0,991
	SQR	1,004	1,112
Quimiosorção (Elovich)	α ($g \cdot g^{-1} \cdot s^{-1}$)	1,481	1,623
	β ($g \cdot g^{-1}$)	0,820	0,772
	R^2	0,954	0,953
	SQR	1,139	1,263
Fusão intrapartícula (Weber e Morris)	K_d ($g \cdot g^{-1} \cdot s^{-0,5}$)	0,590	0,626
	C ($g \cdot g^{-1}$)	0,950	1,055
	R^2	0,844	0,841
	SQR	3,929	4,537
Logístico (Richards e Verhulst)	a ($g \cdot g^{-1}$)	4,665	5,026
	b	8,179	7,732
	c (s^{-1})	0,285	0,291
	R^2	0,999	0,992
	SQR	0,512	0,647

Fonte: autor (2024).

SQR = Soma do Quadrado dos Resíduos

Apêndice FF. Parâmetros cinéticos calculados para a sorção de água do mar e óleo lubrificante S46 no sistema água do mar (92%):(8%) óleo lubrificante S46 usando a espuma MoS₂-PC

Modelo cinético	Parâmetros	Água do mar	Óleo lubrificante S46
Pseudoprimeira ordem (Lagergren)	k_1 (s ⁻¹)	0,100	0,101
	Q_e (exp.) (g.g ⁻¹)	5,387	30,331
	Q_e (cal.) (g.g ⁻¹)	4,879	32,913
	R ²	0,935	0,931
	SQR	3,068	75,362
Pseudosegunda ordem (Ho e McKay)	k_2 (g.g ⁻¹ .s ⁻¹)	0,034	0,005
	Q_e (exp.) (g.g ⁻¹)	5,387	30,331
	Q_e (calc.) (g.g ⁻¹)	5,876	33,218
	R ²	0,987	0,989
	SQR	1,377	27,252
Quimiosorção (Elovich)	α (g.g ⁻¹ . s ⁻¹)	1,576	8,645
	β (g.g ⁻¹)	0,720	0,128
	R ²	0,955	0,976
	SQR	1,564	26,383
Fusão intrapartícula (Weber e Morris)	K_d (g.g ⁻¹ . s ^{-0,5})	0,675	3,808
	C (g.g ⁻¹)	0,975	5,129
	R ²	0,851	0,886
	SQR	4,857	113,595
Logístico (Richards e Verhulst)	a (g.g ⁻¹)	5,247	29,282
	b	8,390	6,725
	c (s ⁻¹)	0,271	0,239
	R ²	0,999	0,999
	SQR	0,587	30,837

Fonte: autor (2024).

SQR = Soma do Quadrado dos Resíduos

Apêndice GG. Parâmetros cinéticos calculados para a sorção de água do mar e óleo motor 20W40 no sistema água do mar (92%):(8%) óleo motor 20W40 usando a espuma SA-PC

Modelo cinético	Parâmetros	Água do mar	Óleo motor 20W40
Pseudoprimeira ordem (Lagergren)	k_1 (s^{-1})	0,088	0,102
	Q_e (exp.) ($g \cdot g^{-1}$)	0,092	1,387
	Q_e (cal.) ($g \cdot g^{-1}$)	0,087	1,320
	R^2	0,942	0,953
	SQR	< 0,000	0,062
Pseudosegunda ordem (Ho e McKay)	k_2 ($g \cdot g^{-1} \cdot s^{-1}$)	1,579	0,119
	Q_e (exp.) ($g \cdot g^{-1}$)	0,092	1,387
	Q_e (calc.) ($g \cdot g^{-1}$)	0,101	1,530
	R^2	0,982	0,983
	SQR	< 0,000	0,096
Quimiosorção (Elovich)	α ($g \cdot g^{-1} \cdot s^{-1}$)	0,024	0,387
	β ($g \cdot g^{-1}$)	41,744	2,758
	R^2	0,966	0,954
	SQR	< 0,000	0,115
Fusão intrapartícula (Weber e Morris)	K_d ($g \cdot g^{-1} \cdot s^{-0,5}$)	0,011	0,176
	C ($g \cdot g^{-1}$)	0,013	0,229
	R^2	0,880	0,856
	SQR	0,001	0,322
Logístico (Richards e Verhulst)	a ($g \cdot g^{-1}$)	0,088	1,351
	b	9,511	9,214
	c (s^{-1})	0,264	0,271
	R^2	0,999	0,998
	SQR	< 0,000	0,034

Fonte: autor (2024).

SQR = Soma do Quadrado dos Resíduos

Apêndice HH. Parâmetros cinéticos calculados para a sorção de água do mar e óleo motor 20W40 no sistema água do mar (92%):(8%) óleo motor 20W40 usando a espuma ZnO-PC

Modelo cinético	Parâmetros	Água do mar	Óleo motor 20W40
Pseudoprimeira ordem (Lagergren)	k_1 (s^{-1})	0,113	0,111
	Q_e (exp.) ($g \cdot g^{-1}$)	3,300	15,066
	Q_e (cal.) ($g \cdot g^{-1}$)	3,227	16,959
	R^2	0,966	0,929
	SQR	0,092	49,722
Pseudosegunda ordem (Ho e McKay)	k_2 ($g \cdot g^{-1} \cdot s^{-1}$)	0,065	0,009
	Q_e (exp.) ($g \cdot g^{-1}$)	3,300	15,066
	Q_e (calc.) ($g \cdot g^{-1}$)	3,572	16,801
	R^2	0,994	0,993
	SQR	0,525	9,404
Quimiosorção (Elovich)	α ($g \cdot g^{-1} \cdot s^{-1}$)	1,024	4,009
	β ($g \cdot g^{-1}$)	1,187	0,252
	R^2	0,952	0,970
	SQR	0,571	9,521
Fusão intrapartícula (Weber e Morris)	K_d ($g \cdot g^{-1} \cdot s^{-0,5}$)	0,407	1,955
	C ($g \cdot g^{-1}$)	0,657	2,195
	R^2	0,842	0,888
	SQR	1,905	23,329
Logístico (Richards e Verhulst)	a ($g \cdot g^{-1}$)	3,232	14,775
	b	7,863	7,014
	c (s^{-1})	0,274	0,218
	R^2	0,999	0,999
	SQR	0,238	5,789

Fonte: autor (2024).

SQR = Soma do Quadrado dos Resíduos

Apêndice II. Parâmetros cinéticos calculados para a sorção de água do mar e óleo motor 20W40 no sistema água do mar (92%):(8%) óleo motor 20W40 usando a espuma ZnO/AH-PC

Modelo cinético	Parâmetros	Água do mar	Óleo motor 20W40
Pseudoprimeira ordem (Lagergren)	k_1 (s^{-1})	0,134	0,115
	Q_e (exp.) ($g \cdot g^{-1}$)	0,452	14,507
	Q_e (cal.) ($g \cdot g^{-1}$)	0,530	16,341
	R^2	0,930	0,929
	SQR	0,070	45,835
Pseudosegunda ordem (Ho e McKay)	k_2 ($g \cdot g^{-1} \cdot s^{-1}$)	0,620	0,010
	Q_e (exp.) ($g \cdot g^{-1}$)	0,452	14,507
	Q_e (calc.) ($g \cdot g^{-1}$)	0,480	16,095
	R^2	0,994	0,994
	SQR	0,008	8,881
Quimiosorção (Elovich)	α ($g \cdot g^{-1} \cdot s^{-1}$)	0,160	3,985
	β ($g \cdot g^{-1}$)	8,974	0,263
	R^2	0,943	0,965
	SQR	0,010	9,850
Fusão intrapartícula (Weber e Morris)	K_d ($g \cdot g^{-1} \cdot s^{-0,5}$)	0,053	1,864
	C ($g \cdot g^{-1}$)	0,108	2,292
	R^2	0,818	0,874
	SQR	0,039	30,488
Logístico (Richards e Verhulst)	a ($g \cdot g^{-1}$)	0,440	14,151
	B	7,614	7,958
	c (s^{-1})	0,322	0,248
	R^2	0,999	0,999
	SQR	0,006	5,206

Fonte: autor (2024).

SQR = Soma do Quadrado dos Resíduos

Apêndice JJ. Parâmetros cinéticos calculados para a sorção de água do mar e óleo motor 20W40 no sistema água do mar (92%):(8%) óleo motor 20W40 usando a espuma AH-PC

Modelo cinético	Parâmetros	Água do mar	Óleo motor 20W40
Pseudoprimeira ordem (Lagergren)	k_1 (s^{-1})	0,134	0,104
	Q_e (exp.) ($g \cdot g^{-1}$)	0,491	5,559
	Q_e (cal.) ($g \cdot g^{-1}$)	0,540	5,080
	R^2	0,929	0,933
	SQR	0,028	2,774
Pseudosegunda ordem (Ho e McKay)	k_2 ($g \cdot g^{-1} \cdot s^{-1}$)	0,594	0,038
	Q_e (exp.) ($g \cdot g^{-1}$)	0,491	5,559
	Q_e (calc.) ($g \cdot g^{-1}$)	0,522	6,012
	R^2	0,994	0,994
	SQR	0,010	1,388
Quimiosorção (Elovich)	α ($g \cdot g^{-1} \cdot s^{-1}$)	0,176	1,718
	β ($g \cdot g^{-1}$)	8,252	1,413
	R^2	0,938	0,954
	SQR	0,013	1,524
Fusão intrapartícula (Weber e Morris)	K_d ($g \cdot g^{-1} \cdot s^{-0,5}$)	0,058	0,685
	C ($g \cdot g^{-1}$)	0,119	1,102
	R^2	0,810	0,844
	SQR	0,048	5,270
Logístico (Richards e Verhulst)	a ($g \cdot g^{-1}$)	0,479	5,408
	b	8,082	8,203
	c (s^{-1})	0,336	0,286
	R^2	0,999	0,999
	SQR	0,006	0,688

Fonte: autor (2024).

SQR = Soma do Quadrado dos Resíduos

Apêndice KK. Parâmetros cinéticos calculados para a sorção de água do mar e óleo motor 20W40 no sistema água do mar (92%):(8%) óleo motor 20W40 usando a espuma MoS₂-PC

Modelo cinético	Parâmetros	Água do mar	Óleo motor 20W40
Pseudoprimeira ordem (Lagergren)	k_1 (s ⁻¹)	0,107	0,101
	Q_e (exp.) (g.g ⁻¹)	1,206	13,669
	Q_e (cal.) (g.g ⁻¹)	1,142	14,851
	R ²	0,934	0,931
	SQR	0,051	15,785
Pseudosegunda ordem (Ho e McKay)	k_2 (g.g ⁻¹ .s ⁻¹)	0,183	0,012
	Q_e (exp.) (g.g ⁻¹)	1,206	13,669
	Q_e (calc.) (g.g ⁻¹)	1,300	14,970
	R ²	0,993	0,989
	SQR	0,059	5,536
Quimiosorção (Elovich)	α (g.g ⁻¹ . s ⁻¹)	0,380	3,896
	β (g.g ⁻¹)	3,279	0,286
	R ²	0,955	0,976
	SQR	0,067	5,360
Fusão intrapartícula (Weber e Morris)	K_d (g.g ⁻¹ . s ^{-0,5})	0,147	1,716
	C (g.g ⁻¹)	0,246	2,311
	R ²	0,844	0,886
	SQR	0,246	23,075
Logístico (Richards e Verhulst)	a (g.g ⁻¹)	1,173	13,197
	b	7,922	6,725
	c (s ⁻¹)	0,288	0,239
	R ²	0,999	0,999
	SQR	0,035	6,263

Fonte: autor (2024).

SQR = Soma do Quadrado dos Resíduos

Apêndice LL. Artigo publicado com a temática do presente documento (I)

Materials Research, 2023; 26(suppl. 1): e20220536
DOI: <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2022-0536>



Post-Consumer Polyurethane Foams Hydrophobization Through Surface Modifications for Oil Spill Sorption

Keslei Rosendo da Rocha^{a*}, Osvaldo Chivone-Filho^a, Humberto Neves Maia de Oliveira^a

^aUniversidade Federal do Rio Grande do Norte, Núcleo de Ensino e Pesquisa em Petróleo, Gás e Biocombustíveis - NUPEG, Natal, RN, Brasil.

Received: December 12, 2022; Revised: March 18, 2023; Accepted: May 09, 2023

To increase oil sorption, polyurethane foams were modified with MoS₂, ZnO grafting and/or hexadecanoic acid coating. The foams were characterized by Scanning Electron Microscopy + Energy Dispersive X-ray Spectroscopy and Contact Angle techniques. Three sorption tests were performed. In tests with 100% water, the ZnO-PC modification showed a reduction of 35.7% in the seawater sorption when compared to Un-PC. In tests with 100% oil, there was a 29-fold increase in sorption (more than 2803%) of S46 lubricant oil when Un-PC performance was compared with ZnO-PC. In tests on the multicomponent systems, the lowest seawater sorption was 0.01 ± 0.00 g.g⁻¹ (HA-PC), 0.08 ± 0.01 g.g⁻¹ (Un-PC), and 1.39 ± 0.02 g.g⁻¹ (Un-PC) for 20W40 engine oil, S46 lubricating oil, and diesel, respectively. The highest oil sorption in the systems was 41.34 ± 1.02 g.g⁻¹ (HA-PC), 32.81 ± 0.31 g.g⁻¹ (MoS₂-PC), and 14.78 ± 0.27 g.g⁻¹ (ZnO-PC) for diesel, S46 lubricating oil, and 20W40 engine oil, respectively. The reuse tests indicated that even after 10 cycles, the ZnO-PC foam kept its sorption capacity unchanged. Post-consumer foams proved to be effective in the sorption of different oils spilled into seawater, especially those grafted with ZnO rods or impregnated with MoS₂.

Keywords: Oil pollution, Oil spills, Polyurethane foams, Reduce, reuse, recycle.

1. Introduction

Offshore oil exploration is fundamental to maintaining and developing the global economy. Advanced technology is present from exploration to the transport of extracted oil. However, as in all major industrial processes, accidents might happen. In recent decades Brazil¹ and other countries² have faced oil spill catastrophes into the sea, which causes irreparable damage to different biomes.

Different methods can be used to contain and capture the spilled oil depending on its type, quantity, and weather conditions, among other factors. Some methods use surface collectors to separate the oil from seawater, and other more extreme methods consist of burning oil under proper conditions³. More recent studies have focused on materials capable of absorbing the oil in their own structure, such as cotton fibers⁴, or even in porous structures, such as polymeric foams⁵, for example.

Using porous structures to recover oil in water has chemical affinity as the main challenge. Foams, for example, may have an affinity for both water and oil. However, it is possible to change this behaviour through techniques such as grafting or coating, for example. Grafting foams with ZnO nano and micro rods might improve the attraction for non-polar structures due to Van Der Waals forces, as well as coating foams with long-chain carboxylic acids, such as hexadecanoic acid, might increase oil selectivity⁶.

Brazil faces serious problems related to recycling and waste treatment. Post-consumer polyurethane foams, mainly from mattresses, can be seen discarded in vacant properties throughout all major cities due to the lack of public action, inspection, and punishment. Since 2014, Brazil has produced

more than 1 million m³ of new polyurethane foam per day, which increases the need for studies on its recycling and reuse after its commercial life⁷. Although research on alternative applicability for new polyurethane is common^{8,9}, there are still few viable proposals for using post-consumer foam. The use of post-consumer polyurethane foams as sorbents has not been reported so far.

This work presents innovation and originality by using polyurethane foam obtained from discarded mattresses as sorbent for oils spilled in seawater. Here, post-consumer polyurethane foams are removed from the environment, recycled through simple and inexpensive surface modifications, and reused to separate oils in seawater. In this way, two apparently unrelated problems are addressed: one residue is used to remove another.

2. Material and Methods

2.1. Materials

A 100% polyurethane mattress with a density of 18 kg·m⁻³ was purchased from a national supplier. A post-consumer mattress with the same characteristics as the new one was obtained from an irregular disposal area. There was no visible damage or compaction, but there were characteristic time-of-use stains, likely from urine and/or sweat, as well as dust and hairs. Samples of both foams were cut into 1 cm x 1 cm x 1 cm cubes and washed multiple times with distilled water and 70% ethanol. Seawater was obtained directly from the Atlantic Ocean (5° 52' 52" S, 35° 10' 16" W) in Natal, Brazil, and filtered on blue band filter paper to remove suspended solids. Diesel, S46 lubricating oil, and 20W40 engine oil were

*e-mail: kesleirosendo@gmail.com

Apêndice MM. Artigo publicado com a temática do presente documento (II)



INFLUENCE OF TEMPERATURE ON THE RECOVERY OF OILS SPILLED IN SEAWATER USING HYDROPHOBIZED POST-CONSUMER POLYURETHANE FOAMS

^a Rocha, K. R. ¹; ^a Chiavone-Filho, O.; ^a Oliveira, H. N. M.

^a Federal University of Rio Grande do Norte (UFRN), Education and Research Center in Oil, Gas, and Renewable Energies, Natal, RN, Brazil

Received: 22.06.2023 / Revised: 06.07.2023 / Accepted: 21.07.2023 / Published on line: 27.09.2023

ABSTRACT

Although economically vital, whether in cold Scandinavian or warm Caribbean waters, offshore oil exploration accounts for oil spills at sea. One of the mechanisms used for recovering spilled oil consists of using porous materials with high sorption capacity in the cleanup process. Post-consumer polyurethane foams (PC-PUFs) are highly porous polymers typically disposed by consumers in Brazilian cities. In this work, PC-PUFs obtained from discarded mattresses were modified superficially to promote hydrophobization and increase their selectivity for oils over water. The characterization showed foams with well-defined macro pores. Surfaces of MoS₂-modified foams (MoS₂-PC) showed an increase in seawater penetration rejection and oil attraction when compared to unmodified foams (Un-PC). Sorption tests simulating oil spillage at 1 °C, 12 °C, and 23 °C were conducted to verify the influence of temperature on oil recovery by PC-PUFs. Tests on the seawater-diesel system showed that diesel, a low-viscosity oil with slight viscosity variation with temperature reduction, penetrated both Un-PC and MoS₂-PC foams easily, making the modifications on MoS₂-PC irrelevant. In the seawater-S46 lubricant system, which had a more viscous oil and presented a substantial variation in viscosity with temperature reduction, there was greater difficulty in penetrating the Un-PC foam when compared to MoS₂-PC, showing that the modifications were responsible for the increase in the recovery of more viscous oils spilled in seawater at different temperatures.

KEYWORDS

oil spill; oil affinity; hydrophobicity; surface phenomena; polymer reuse

¹ To whom all correspondence should be addressed.

Address: Federal University of Rio Grande do Norte (UFRN), Materials Technology Laboratory, Building 14, Technology Center, Lagoa Nova, 59000, Natal – RN.

ZIP Code: 59078-970 | e-mail: kcsleirosendo@gmail.com

doi:10.5419/bjpg2023-0006