

III-523 - RECICLAGEM DO RESÍDUO DO BIODIESEL JUNTO DO ÓLEO DE FRITURA NA PREPARAÇÃO DE POLIURETANOS, A FIM DE CONTER DESASTRES AMBIENTAIS CAUSADOS POR ÓLEOS.

Thalyta Priswa de Souza Andrade ⁽¹⁾

Graduanda em Biotecnologia pela Universidade Federal do Rio de Janeiro. Pólo Xerém

Thais Delazare ⁽²⁾ - Orientadora

Graduação em Química (Bacharelado e Licenciatura) pela Universidade Federal do Espírito Santo (2001), mestrado em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal do Espírito Santo (2004) e doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (2010).

Endereço ⁽²⁾: Av. Brigadeiro Trompowski, s/n - Centro de Tecnologia - Departamento de Química Inorgânica, Instituto de Química - UFRJ. Bloco A, sala 632 / Ilha do Fundão, Cidade Universitária – Rio de Janeiro – RJ - CEP: 21949-900 – Brasil - Tel: +55(21) 2562-7818 / Fax. +55 (21) 2562-7559 - e-mail⁽¹⁾: thdelazare@iq.ufrj.br

RESUMO

Esta pesquisa teve como propósito sintetizar poliuretanas que foram avaliadas na capacidade de sorver óleo de meios aquosos no intuito de minimizar o impacto ambiental por derramamentos acidentais. Essas resinas foram sintetizadas a partir de rejeitos produzidos em larga escala no Brasil, como a glicerina e o óleo de fritura. Foi usado o óleo de soja utilizado na fritura de pastéis para a obtenção de polióis, através das insaturações em sua estrutura que podem passar pelo processo de hidroximetilação, a fim de inserir grupos funcionais ativos capazes de reagir posteriormente na síntese das poliuretanas. Esse consiste em um ataque do ácido per fórmico à dupla ligação do óleo, com formação de um intermediário epóxido, ocorrendo à abertura do anel ficando um grupo hidroxila e um grupo formiato ligados à estrutura do triacilglicerol. Uma amostra do óleo de fritura modificado obtido a partir do processo descrito foi enviada à análise de infravermelho, assim como o óleo de fritura, não modificado, para fins de comparação na inserção da hidroxila. A análise do gráfico gerado pelo infravermelho mostra que houve uma intensificação na banda de 3462cm^{-1} que é característica da vibração e estiramentos dos grupos hidroxila, levando à conclusão de que o processo de hidroximetilação ocorreu com sucesso. Além da conclusão sobre a banda de absorção das hidroxilas, também foi observado que os demais picos nos dois gráficos gerados pelo infravermelho foram coerentes entre si. A segunda etapa do experimento foi à realização do processo de transesterificação do óleo hidroximetilado com um álcool polifuncional no intuito de obter um poliol com maior índice de hidroxilas e menor viscosidade. O gráfico do infravermelho deste óleo apresentou uma banda mais larga e intensa em 3355cm^{-1} característica da vibração e estiramento dos grupos OH. Após esta confirmação, seguiu-se com a etapa de produção das poliuretanas, usada posteriormente na etapa da aglomeração do petróleo em água.

PALAVRAS-CHAVE: Poliuretana Magnética, Reciclagem de Resíduos, Derramamento de petróleo, Óleo residual de fritura, Glicerina de Biodiesel.

INTRODUÇÃO

Diversos acidentes ambientais causados por derramamento de óleos em ambientes aquáticos têm sido registrados ao longo dos últimos anos. Por não se misturar com a água, a presença de óleos nos rios, cria uma barreira que dificulta a entrada de luz e oxigenação da água, comprometendo assim, a base da cadeia alimentar aquática, além de contribuir para a ocorrência de enchentes, devido à impermeabilização do solo e, sobretudo, aumentando o aquecimento do planeta [1].

Estima-se que cada litro de óleo despejado nas redes hídricas tem capacidade para poluir cerca de um milhão de litros de água, quantidade que corresponde ao consumo de uma pessoa durante 14 anos [2]. Um hábito constante de muitos indivíduos consiste em despejar óleo de cozinha nos ralos e nas pias, o que atrai pragas urbanas e danifica as redes de esgoto. Para desentupir os encanamentos obstruídos por óleo, são utilizados produtos altamente tóxicos (a base de soda cáustica) que acabam prejudicando o meio ambiente [3].

Além disso, há registros de acidentes ambientais causado por derramamentos de óleos cujo alcance e prejuízos são exorbitantes. Em 2010, por exemplo, ocorreu vazamento de óleo no Golfo do México na plataforma da DeepwaterHorizon (DWH), e pode ter causado mais danos à vida marinha e as áreas ao redor do local do acidente do que o já foi revelado até agora. Em 2000 houve o vazamento de 1,3 milhões de litros de óleo na Baía de Guanabara. O vazamento da DWH foi de aproximadamente 4,9 milhões de galões que atingiram o litoral e baías causando a morte de muitos animais. Os dados oficiais para o número de animais encontrados mortos são os seguintes: 1.146 tartarugas marinhas, 128 golfinhos e 8.209 aves marinhas (de 102 espécies, incluindo várias ameaçadas de extinção)[4].

No intuito de minimizar o impacto ambiental por derramamento acidental de óleos em corpos hídricos, este projeto visa sintetizar resinas poliméricas (poliuretanos) que serão avaliadas na capacidade de remover óleo de meios aquosos. Estes sistemas serão sintetizados a partir de rejeitos produzidos em larga escala no Brasil, o óleo de soja de fritura e glicerina de óleo de soja.

MATERIAIS E MÉTODOS

O poliuretano (PU) é um polímero obtido a partir da reação de polióis (alcoóis polifuncionais) com diisocianatos. Neste trabalho, foi utilizado o óleo de soja previamente utilizado na fritura de pastéis, o qual passou pelo processo de hidroxilação, seguido da transesterificação, a fim de se obter um poliál com alta funcionalidade.

Vale ressaltar que estes sistemas serão sintetizados a partir de rejeitos produzidos em larga escala no Brasil, a fim de manter o objetivo do projeto que visa à recuperação ambiental.

A metodologia adotada para o processo de hidroxilação foi o per ácido “in situ” de acordo com Monteavaro, L. L., 2005 [5], que consiste no ataque nucleofílico do ácido fórmico à dupla ligação do ácido graxo presente no óleo, formando um anel epóxido que é subsequentemente aberto ficando um grupo hidroxila e formiato no seu lugar. A segunda etapa do experimento foi a realização do processo de transesterificação do óleo hidroxilado com glicerina de óleo de soja, com o intuito de obter um poliál com maior índice de hidroxilas.

Após a obtenção do poliál, foram realizadas as reações do mesmo com o diisocianato de tolueno (TDI) e maghemita (partícula magnética inserida para facilitar o processo de remoção do óleo da água) a fim de que ocorresse a síntese do poliuretano. Foram sintetizados outros poliuretanos utilizando resíduo “in natura”, um com 100% de glicerina de biodiesel de óleo de fritura, outro com 100% de óleo de soja previamente utilizado na fritura de pastéis e finalmente outro com frações iguais da glicerina de biodiesel e do óleo de fritura para fins de comparação.

Para a síntese das resinas foi utilizado 5% (ou 25% na segunda síntese) de maghemita que foram adicionadas em 2,0 g de óleo hidroxilado e transesterificado (a síntese com os outros resíduos foi feita na mesma proporção), e logo após o diisocianato foi adicionado a mistura poliál/maghemita.

Procedimento adotado: pesou-se o poliál; pesou-se a maghemita; homogeneizou-se a mistura poliál/maghemita; adicionou-se à mistura o TDI nas proporções estabelecidas para cada amostra; homogeneizou-se a nova mistura poliál/maghemita/TDI e a reação ocorreu espontaneamente.

O teor de OH para a reação de síntese das resinas poliméricas foi realizada segundo uma revisão da literatura para a qual a $[OH]/[TDI]$ vai de 0,8 a 1,2 [6]. Fez-se um ponto a menos (0,6) a fim de se estudar a quantidade mínima de TDI capaz de formar o poliuretano, para alcançar o menor valor de reagente necessário para a reação.

Os ensaios de remoção de petróleo consistiram em triturar a bioresina magnética obtida, adicioná-la à mancha de petróleo (depositada em um bequer com uma coluna de água) e removê-la com o auxílio de um ímã de neodímio. Todos os experimentos foram realizados à temperatura ambiente.

RESULTADOS

O óleo de soja possui em sua composição química uma alta incidência de ácido linoleico que, por sua vez, possui insaturações em sua estrutura que podem passar pelo processo de hidroxilação, a fim de inserir grupos funcionais ativos, as hidroxilas, capazes de reagir na posterior síntese de poliuretanos. O óleo de soja também possui outros ácidos orgânicos passíveis do processo de hidroxilação, porém o linoleico é o mais abundante.

O processo de hidroxilação se faz necessário, pois a posição da hidroxila dentro da cadeia do óleo é reativa, otimizando a síntese do poliuretano.

A etapa da hidroxilação foi caracterizada por infravermelho, de acordo com a Figura 1.

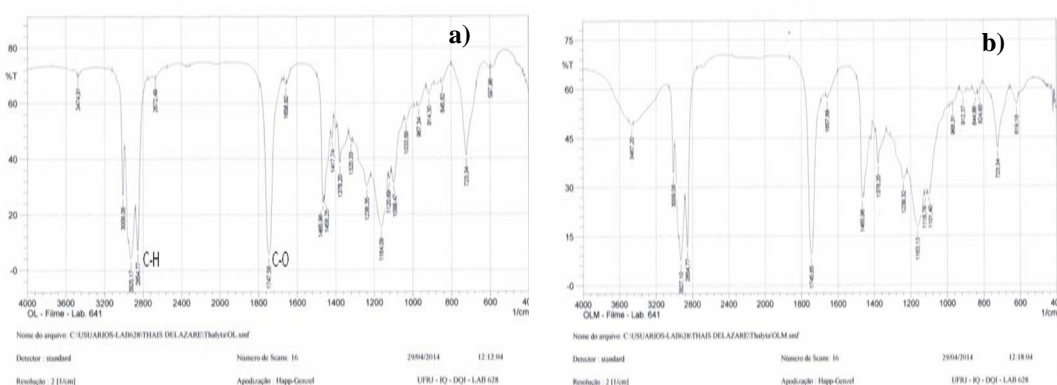


Figura 1: Infravermelho do resíduo do óleo de soja. a) antes da etapa de hidroxilação. b) depois da etapa da hidroxilação.

De acordo com a análise da Figura 1 gerada pelo infravermelho do óleo de soja hidroxilado, houve uma intensificação na banda de 3462cm^{-1} (aproximadamente 3500cm^{-1}) que é característica da vibração e estiramentos dos grupos hidroxila, levando à conclusão de que o processo de hidroxilação ocorreu com sucesso, e os demais picos foram coerentes nos dois gráficos gerados pelo infravermelho. Após a segunda etapa de transesterificação, novamente fez-se o infravermelho no intuito de caracterizá-lo (Figura2).

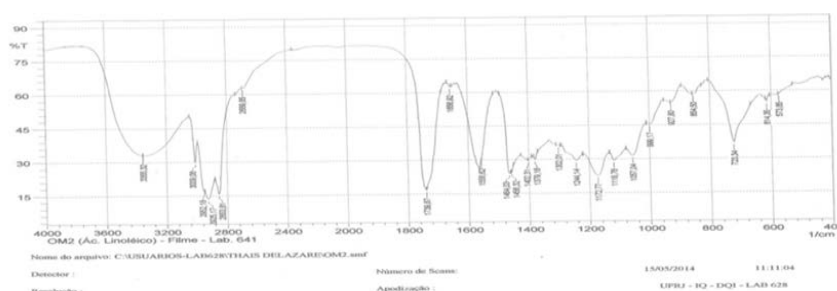


Figura2: Infravermelho do óleo transesterificado.

Da mesma forma, a análise da Figura 2 apresentada pelo infravermelho do óleo de soja hidroxilado transesterificado, observou-se uma banda larga e intensa em $3355,32\text{cm}^{-1}$ característica da vibração e estiramento dos grupos OH, condizente com o objetivo do processo aplicado.

No que diz respeito à síntese das bioresinas, escolheu-se aquela que não apresentou picos significativos de diisocianato, como é mostrado na Figura 3, através das análises por IV.

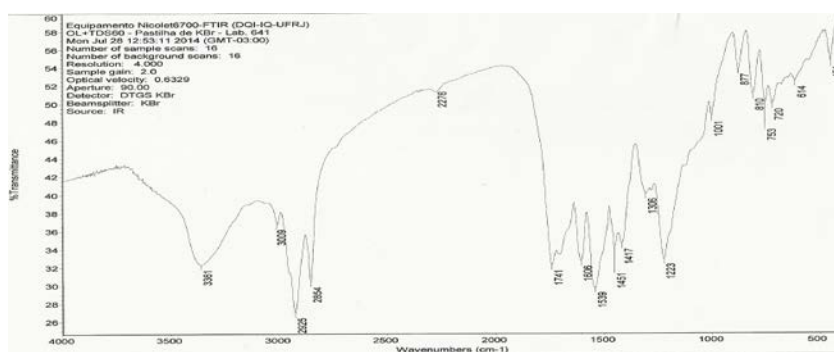


Figura 3: Infravermelho do PU sintetizado com 60% de TDI.

De acordo com a Figura 3, a bioresina preparada com 60% de TDI não apresentou pico significativo na banda de diisocianatos ($\sim 2275 \text{ cm}^{-1}$) e por motivos de viabilização do projeto, escolhemos essa proporção para dar prosseguimento aos ensaios.

Os testes da síntese da resina com diferentes concentrações de TDI foram realizadas com 5% de maghemita, porém constatou-se que não foi à proporção mais adequada para o teste de remoção por não responder ao ímã de neodímio. Portanto, fez-se necessário uma nova síntese da resina com a concentração de 60% TDI que não apresentava excesso do mesmo com a adição de 25% de maghemita.

A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos nos ensaios de remoção da mancha de petróleo a partir do poliuretano do óleo modificado.

Tabela 1: Resultados dos ensaios de remoção do petróleo a partir do poliuretano do óleo modificado.

Ensaio	Petróleo (g)	Poliuretano (g)
1	1,0	0,1
2	5,0	0,3
3	10,0	0,3
4	15,0	0,7

A pesar do objetivo de se saturar a resina (quanto que um grama é capaz de remover quanto de petróleo) não ter sido concluído ainda, através destes resultados, consegue-se ter uma dimensão da eficiência que esta resina apresenta.

A Figura 4 a seguir apresenta uma mancha de petróleo antes e depois da adição da resina sintetizada neste trabalho, exemplificando o potencial de redução da mancha que pode ser alcançado por esta resina.

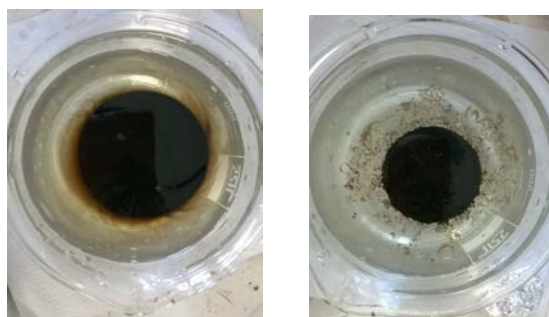


Figura 4: Mancha de petróleo a) antes da adição da resina. b) depois da adição da resina.

Os diâmetros de antes e depois da adição da resina à mancha de petróleo (Figura 4) foram medidos e alcançou um valor de redução de aproximadamente 50%, o qual é um resultado muito animador.

CONCLUSÕES

Conclui-se que o resíduo proveniente do óleo de fritura foi modificado inserindo os grupos funcionais (hidroxilas) na primeira etapa de hidroxilação de acordo com as análises do infravermelho, com bandas mais intensas em aproximadamente 3500 cm^{-1} (referentes ao estiramento dos grupos OH), e este índice (de hidroxilas) foi elevado mediante o processo de transesterificação de acordo com a comparação entre as bandas de hidroxila no infravermelho do óleo transesterificado e da glicerina pura.

Constatou-se que a resina polimérica (PU) sintetizada com o poliol (sintetizado), 25% de maghemita e 60% de diisocianato constitui a melhor proporcionalidade para fins de aglomeração e remoção de manchas de petróleo (Jubarte).

Conclui-se que a resina polimérica (PU) sintetizada a partir de glicerina de óleo de fritura, 25% de maghemita e 60% de diisocianato não atua satisfatoriamente na aglomeração e remoção de manchas de petróleo (Jubarte).

De posse dos resultados e conclusões alcançados, ainda julga-se válido aplicar as seguintes etapas: caracterização do óleo por diferentes técnicas: CG-MS (determinação do teor de ácidos graxos); RMN¹H (a fim de observar melhor o processo de hidroxilação). Caracterizar o poliuretano formado por: BET (análise da área superficial e volume de poros); TGA (análise termogravimétrica do polímero). Realizar outros testes de remoção, a fim de saturar a resina. Utilizar o resíduo de ferrite como material magnético e compará-lo com a maghemita na preparação das bioresinas. Estudar diferentes porcentagens de ferrite no processo de remoção de óleo.

AGRADECIMENTOS

Ao IVIG (Instituto Virtual Internacional de Mudanças Globais – COPPE/UFRJ), pela doação da glicerina residual do biodiesel e ao Prof. Márcio Neli pela doação do petróleo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Revista Planeta Cidade - Meio ambiente, inclusão social e consumo consciente, 2007.
2. Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo – SABESP. 2008. Programa de uso racional da água - <http://www.sabesp.com.br/>
3. SUELI, S.F.; ROBERTO, M. G.; RICARDO, M. P. C. Revista da RECÓLEO - Coleta e reciclagem de óleo de fritura: saiba como contribuir com o meio ambiente e ainda ganhar em troca. http://ecologia.icb.ufmg.br/~rpcoelho/art_pdf/rec_oleo.pdf Acessado em março de 2015.
4. ECOAGÊNICIA- Vazamento no Golfo do México deixa marcas profundas na biodiversidade marinha, 2012. <http://www.ecoagencia.com.br/?open=noticias&id=VZISXRVVONIYHZF> Acessado em abril de 2015.
5. MONTEAVARO, L.L.; RIEGEL, I.C.; PETZHOLD, C.L.; SAMIOS, D. Thermal stability of soy-based polyurethanes, 2005, Polímeros, vol.15, n.2, pp. 151-155.
6. ANGELONI, L. M. Polímeros obtidos a partir do Biodiesel epoxidado dos óleos de oliva e soja: preparação e caracterização química e físico-química, Dissertação de mestrado, 2011, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS.