

RODRIGO SOARES FERREIRA

**DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS POLIMÉRICOS URETÂNICOS PARA
PURIFICAÇÃO DE GÁS NATURAL: REMOÇÃO DE MERCÚRIO E
COMPOSTOS À BASE DE ENXOFRE**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Química, Curso de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Profa. Dra. Sônia Faria Zawadzki
Co-orientador: Dr. Eduardo Marques Trindade

CURITIBA

2006

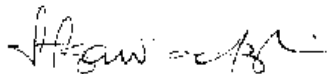
TERMO DE APROVAÇÃO

**DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS POLIMÉRICOS URETÂNICOS PARA
PURIFICAÇÃO DE GÁS NATURAL: REMOÇÃO DE MERCÚRIO E COMPOSTOS À
BASE DE ENXOFRE**

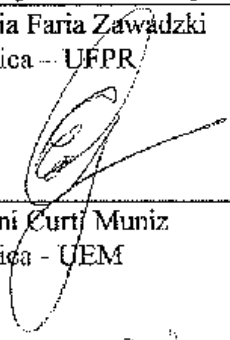
por

RODRIGO SOARES FERREIRA

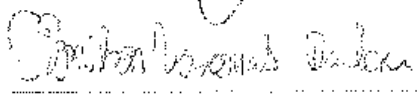
Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,
pela Comissão Examinadora composta por:

Orientador: 

Prof.ª, Dr.ª Sônia Faria Zawadzki
Dept.º de Química – UFPR



Prof. Dr. Edvani Curti Muniz
Dept.º de Química - UEM



Prof. Dr. Ronilson Vasconcelos Barbosa
Dept.º de Química – UFPR

Curitiba, 17 de abril de 2006.

*"Nunca ande pelo caminho traçado,
pois ele conduz somente até onde os outros foram."
(Graham Bell)*

*"O valor das coisas não está no tempo que elas duram,
mas na intensidade com que acontecem.
Por isso, existem momentos inesquecíveis,
coisas inexplicáveis e pessoas incomparáveis."
(Fernando Pessoa)*

*À Scheyla pela compreensão,
amor, apoio e principalmente pelo incentivo.*

AGRADECIMENTOS

À Deus por tornar tudo isso possível.

Aos meus orientadores Sônia Faria Zawadzki e Eduardo Marques Trindade, pelo companheirismo, amizade e acima de tudo pela inspiração científica que motivou as descobertas e o aprendizado adquirido com este trabalho. A vocês meu sincero obrigado.

Aos meus pais Ozelico e Valdete que sempre foram para mim um exemplo de vida a seguir. Tenho muito orgulho de vocês.

À minha família pelo apoio incondicional e pelos momentos de desabafo: minha irmã Lú, minha afilhada Geovanna, minha sobrinha Júlia, meus padrinhos Camilo e Valnice, meus primos Fábio, Daniel e André.

À minha irmã Cris, ao meu cunhado Ricardo e à minha querida Ana Luísa; pessoas iluminadas aos quais nunca existirão palavras tão grandiosas que possam demonstrar a imensa gratidão e consideração que tenho por eles.

À família Zeck que me acolheu de braços abertos: Ivo, Shirley, Suelen e Ricardo.

Ao amigo de sempre Robson José Manzan por me fazer acreditar que ao longo de um novo caminho surgem novos sonhos, novas esperanças e acima de tudo, novas conquistas.

Aos amigos do Labpol por todo apoio, ajuda e momentos de descontração: Paulo, Juliana, Soraia, Joseane, Reinaldo, Bia, Patrícia, Cláudio e Tiago.

Aos amigos do Departamento de Química Aplicada do LACTEC cuja ajuda foi imprescindível para a conclusão deste trabalho: Analúcia, José Blaskevicz, Cláudio, Douglas, Pércia, Divonzir, Rose, Joelma, Elisete, Guilherme, Maurício, Daiane, Rosane, Heloísa, Luciane, Martinho, Cibele, Viviane, Fernanda, João, Juliana, e um agradecimento especial à amiga Helena Maria Vilhelm pelo apoio.

Aos colegas do LACTEC que colaboraram para a execução deste trabalho Gabriel Pinto de Souza, Thiago Brandt, Karla Regina Rattmann Freire, Paulo Brixel e João Carlos Koppe.

Aos professores Edvani Curti Muniz, Ronilson Vasconcelos Barbosa e Marco Tadeu Grassi pela contribuição.

À COPEL e ANEEL pelo apoio e financiamento do projeto.

Ao Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento - LACTEC por ceder sua infra-estrutura para realização das análises citadas neste trabalho.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	01
1.1 GÁS NATURAL.....	01
1.1.1 Definição.....	01
1.1.2 Especificações Comerciais do Gás Natural.....	05
1.1.3 Vantagens.....	06
1.1.4 História do Gás Natural.....	07
1.1.5 Gás Natural no Brasil.....	08
1.1.6 Principais Usos.....	10
1.2 MERCAPTANAS NO GÁS NATURAL.....	11
1.3 ENXOFRE NO GÁS NATURAL E CÉLULAS A COMBUSTÍVEL.....	13
1.4 MERCÚRIO.....	15
1.4.1 Generalidades.....	15
1.4.2 Mecanismos de Metilação do Mercúrio.....	17
1.4.3 Mercúrio no Gás Natural.....	18
1.5 ESPUMAS DE POLIURETANO.....	20
1.5.1 Generalidades.....	20
1.5.2 Química da Reação de Polimerização para Obtenção de Poliuretano.....	22
1.5.3 Etapas de Formação da Espuma de Poliuretano.....	24
2 OBJETIVOS.....	26
2.1 OBJETIVO PRINCIPAL.....	26
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	26
3 PARTE EXPERIMENTAL.....	27
3.1 SÍNTESE DAS ESPUMAS FLEXÍVEIS DE POLIURETANO.....	27
3.1.1 Síntese da Espuma Flexível de Poliuretano Padrão.....	27
3.1.2 Síntese das Espumas Flexíveis de Poliuretano Modificadas para Adsorção de Mercúrio.....	27
3.1.3 Síntese das Espumas Flexíveis de Poliuretano Modificadas para Adsorção de Compostos à Base de Enxofre.....	28
3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS ESPUMAS DE POLIURETANO PADRÃO E MODIFICADAS.....	28
3.2.1 Análises Térmicas.....	28

3.2.1.1	Análise termogravimétrica (TGA).....	28
3.2.1.2	Análise por calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	28
3.2.2	Análises Microscópicas.....	29
3.2.2.1	Análise por microscopia óptica (MO).....	29
3.2.2.2	Análise por microscopia eletrônica de varredura MEV) acoplada a espectroscopia de energia dispersiva (EDS).....	29
3.2.3	Determinação do Teor de Agente Adsorvente Incorporado à Espuma de Poliuretano Padrão.....	29
3.2.3.1	Determinação do teor de enxofre puro adicionado à espuma de poliuretano para remoção de mercúrio.....	29
3.2.3.2	Determinação do teor de óxido de zinco adicionado à espuma de poliuretano para remoção de compostos à base de enxofre.....	30
3.2.4	Ensaio de Compressão das Espumas de Poliuretano Padrão e Modificadas.....	30
3.3	ENSAIOS DE ADSORÇÃO DOS CONTAMINANTES DO GÁS NATURAL NAS ESPUMAS DE POLIURETANO PADRÃO E MODIFICADAS.....	31
3.3.1	Ensaio de Adsorção de Mercúrio na Espuma Modificada pela Adição de Enxofre Puro.....	31
3.3.1.1	Preparação da amostra padrão de gás contendo mercúrio.....	31
3.3.1.2	Passagem do gás padrão pela espuma para a remoção de mercúrio.....	32
3.3.1.3	Determinação do teor de mercúrio adsorvido na espuma de poliuretano padrão testada.....	33
3.3.1.4	Determinação do teor de mercúrio adsorvido na espuma de poliuretano padrão.....	34
3.3.2	Ensaio de Adsorção de Mercaptanas na Espuma Modificada pela Adição de Óxido de Zinco.....	34
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
4.1	PREPARAÇÃO DAS ESPUMAS DE POLIURETANO.....	36
4.1.1	Espuma Flexível de Poliuretano Padrão.....	36
4.1.1.1	Análise da espuma flexível de poliuretano padrão por microscopia óptica (MO).....	38

4.1.1.2	Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada a espectroscopia de energia dispersiva (EDS).....	38
4.1.2	Espuma Flexível de Poliuretano Modificada pela Adição de Enxofre para Adsorção de Mercúrio.....	41
4.1.3	Espuma Flexível de Poliuretano Modificada pela Adição de Óxido de Zinco para Adsorção de Compostos à Base de Enxofre.....	43
4.2	DETERMINAÇÃO DO TEOR DE AGENTE ADSORVENTE INCORPORADO À ESPUMA DE POLIURETANO PADRÃO.....	44
4.2.1	Determinação do Teor de Enxofre Puro Adicionado à Espuma de Poliuretano para Remoção de Mercúrio.....	44
4.2.2	Determinação do Teor de Óxido de Zinco Adicionado à Espuma de Poliuretano para Remoção de Compostos à Base de Enxofre.....	44
4.3	CARACTERIZAÇÃO DAS ESPUMAS SINTETIZADAS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA ACOPLADA A EDS.....	45
4.3.1	Análise das Espumas de Poliuretano Modificadas pela Adição de Enxofre para Adsorção de Mercúrio.....	45
4.3.2	Análise das Espumas de Poliuretano Modificadas pela Adição de Óxido de Zinco para Adsorção de Compostos à Base de Enxofre.....	50
4.4	CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DAS ESPUMAS DE POLIURETANO.....	52
4.4.1	Análise Termogravimétrica das Espumas Modificadas pela Adição de Enxofre para Adsorção de Mercúrio.....	52
4.4.2	Análise Termogravimétrica das Espumas Modificadas pela Adição de Óxido de Zinco para Adsorção de Compostos à Base de Enxofre.....	53
4.4.3	Análise por Calorimetria Diferencial de Varredura das Espumas Pura e Modificadas.....	56
4.4.4	Ensaio de Compressão das Espumas Padrão e Modificadas.....	57
4.5	ENSAIOS DE ADSORÇÃO.....	59
4.5.1	Adsorção de Mercúrio pelas Espumas.....	59
4.5.1.1	Adsorção de mercúrio pela espuma padrão.....	59
4.5.1.1.1	Determinação do mercúrio adsorvido pela espuma de poliuretano padrão.....	60

4.5.1.1.2 Validação do método de determinação de mercúrio na espuma flexível de poliuretano padrão.....	61
4.5.1.2 Adsorção de mercúrio pela espuma flexível contendo 5% de enxofre.....	61
4.5.1.2.1 Determinação da quantidade de mercúrio adsorvido pela espuma contendo 5% de enxofre após a passagem do gás padrão.....	63
4.5.1.3 Adsorção de mercúrio pela espuma contendo 10% de enxofre.....	64
4.5.1.4 Adsorção de mercúrio na espuma contendo 15% de enxofre.....	65
4.5.2 Adsorção de Compostos à Base de Enxofre pelas Espumas Contendo Óxido de Zinco.....	66
5 CONCLUSÕES.....	71
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	73

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 – REPRESENTAÇÃO DE UM RESERVATÓRIO DE GÁS NATURAL.....	02
FIGURA 2 – REPRESENTAÇÃO DOS TIPOS DE RESERVATÓRIOS DE GÁS NATURAL: A-B) GÁS ASSOCIADO AO PETRÓLEO; C) GÁS NÃO ASSOCIADO AO PETRÓLEO.....	03
FIGURA 3 – PRINCIPAIS GASODUTOS INSTALADOS NA AMÉRICA DO SUL.....	09
FIGURA 4 – MAPA DO GASODUTO BOLÍVIA-BRASIL.....	10
FIGURA 5 – ESTRUTURAS DAS MERCAPTANAS UTILIZADAS COMO ODORIZANTES PARA O GÁS NATURAL: A) TERC-BUTIL MERCAPTANA, B) N-PROPIL MERCAPTANA, C) ISOPROPIL MERCAPTANA.....	12
FIGURA 6 – MECANISMO DE REAÇÃO PARA A DESSULFURIZAÇÃO DE COMPOSTOS À BASE DE ENXOFRE SOBRE A SUPERFÍCIE DO ÓXIDO DE ZINCO.....	14
FIGURA 7 – CICLO DO MERCÚRIO EM AMBIENTES NATURAIS.....	15
FIGURA 8 – REAÇÕES GENÉRICAS DE FORMAÇÃO DE ESPUMAS FLEXÍVEIS: A) FORMAÇÃO DE POLIURETANO; B) FORMAÇÃO DE POLIURETANO-URÉIA.....	23
FIGURA 9 – ETAPAS DA FORMAÇÃO DA ESPUMA FLEXÍVEL CONVENCIONAL.....	24
FIGURA 10 – ENSAIO DE COMPRESSÃO NAS ESPUMAS DE POLIURETANO SINTETIZADAS.....	30
FIGURA 11 – SISTEMA MONTADO PARA A PREPARAÇÃO DA AMOSTRA PADRÃO DE GÁS CONTENDO MERCÚRIO.....	31
FIGURA 12 – VISUALIZAÇÃO DO RECIPIENTE CONTENDO MERCÚRIO METÁLICO.....	31
FIGURA 13 – SISTEMA MONTADO PARA A PASSAGEM DA AMOSTRA GASOSA PADRÃO CONTENDO MERCÚRIO DIRETAMENTE PARA A SOLUÇÃO OXIDANTE.....	32

FIGURA 14 – SISTEMA MONTADO PARA A PASSAGEM DA AMOSTRA GASOSA PADRÃO CONTENDO MERCÚRIO PELA ESPUMA DE POLIURETANO.....	33
FIGURA 15 – ESPUMA DE POLIURETANO CORTADA APÓS ENSAIO DE ADSORÇÃO DE MERCÚRIO.....	34
FIGURA 16 – ESPUMA DE POLIURETANO MISTURADA COM ÁGUA RÉGIA...	34
FIGURA 17 – SISTEMA MONTADO PARA A PASSAGEM DA AMOSTRA GASOSA PADRÃO CONTENDO MERCAPTANAS PELA ESPUMA DE POLIURETANO.....	35
FIGURA 18 – RESULTADO DE TESTES DE FORMULAÇÕES DA ESPUMA PADRÃO.....	36
FIGURA 19 – CORTE TRANSVERSAL DA ESPUMA FLEXÍVEL DE POLIURETANO SINTETIZADA.....	37
FIGURA 20 – MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MICROSCOPIA ÓPTICA - A) DETALHE DA ESPUMA COM CÉLULAS ABERTAS (40X); B) DETALHE DA ESPUMA COM CÉLULAS FECHADAS (40X).....	38
FIGURA 21– MICROGRAFIA OBTIDA POR MEV DA ESPUMA DE POLIURETANO PADRÃO (30X).....	39
FIGURA 22 – MICROGRAFIA OBTIDA POR MEV DA ESPUMA DE POLIURETANO PADRÃO (43X).....	39
FIGURA 23 – MICROGRAFIA OBTIDA POR MEV DA ESPUMA DE POLIURETANO PADRÃO (200X).....	40
FIGURA 24 – MICROGRAFIA OBTIDA POR MEV DA ESPUMA DE POLIURETANO PADRÃO (500X).....	40
FIGURA 25 – ESTRUTURA QUÍMICA DO CATALISADOR OCTANOATO DE ESTANHO (II).....	41
FIGURA 26 – ESPECTRO DE EDS DO PRECIPITADO DE SULFETO DE ESTANHO.....	41
FIGURA 27 – FÓRMULA ESTRUTURAL DO CATALISADOR TRIETILENO DIAMINA.....	42
FIGURA 28 – MECANISMO DE REAÇÃO DE FORMAÇÃO DO POLIURETANO PELA AÇÃO DO CATALISADOR TRIETILENO DIAMINA.....	43

FIGURA 29 - MICROGRAFIA OBTIDA POR MEV DA ESPUMA DE POLIURETANO MODIFICADA COM 5% DE ENXOFRE PARA ADSORÇÃO DE MERCÚRIO (100X).....	46
FIGURA 30 - MICROGRAFIA OBTIDA POR MEV DA ESPUMA DE POLIURETANO MODIFICADA COM 5% DE ENXOFRE PARA ADSORÇÃO DE MERCÚRIO (1000X).....	46
FIGURA 31 – ANÁLISE DE EDS DO CRISTAL DE ENXOFRE REPRESENTADO NA FIGURA 30.....	47
FIGURA 32 – MICROGRAFIA OBTIDA POR MEV DA ESPUMA DE POLIURETANO MODIFICADA COM 15% DE ENXOFRE PARA ADSORÇÃO DE MERCÚRIO (51X).....	48
FIGURA 33 – MICROGRAFIA OBTIDA POR MEV DA ESPUMA DE POLIURETANO MODIFICADA COM 15% DE ENXOFRE PARA ADSORÇÃO DE MERCÚRIO APÓS EXTRAÇÃO COM CS ₂ (97X)	49
FIGURA 34 – MICROGRAFIA OBTIDA POR MEV DA ESPUMA DE POLIURETANO MODIFICADA COM 15% DE ENXOFRE PARA ADSORÇÃO DE MERCÚRIO APÓS EXTRAÇÃO COM CS ₂ (309X).....	49
FIGURA 35 – MICROGRAFIA OBTIDA POR MEV DA ESPUMA DE POLIURETANO MODIFICADA COM 15% DE ÓXIDO DE ZINCO PARA ADSORÇÃO DE COMPOSTOS À BASE DE ENXOFRE (489X).....	50
FIGURA 36 – ANÁLISE DE EDS DA SUPERFÍCIE DA ESPUMA DE POLIURETANO MODIFICADA PARA ADSORÇÃO DE COMPOSTOS À BASE DE ENXOFRE.....	51
FIGURA 37 – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DAS ESPUMAS MODIFICADAS PARA ADSORÇÃO DE MERCÚRIO.....	52
FIGURA 38 – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DAS ESPUMAS MODIFICADAS PARA ADSORÇÃO DE COMPOSTOS À BASE DE ENXOFRE.....	54
FIGURA 39 – ANÁLISE DE CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA DAS ESPUMAS FLEXÍVEIS DE POLIURETANO.....	56

FIGURA 40 – MÓDULO DE COMPRESSÃO DAS ESPUMAS DE POLIURETANO MODIFICADAS: EPS – ESPUMAS DE POLIURETANO MODIFICADAS PARA ADSORÇÃO DE MERCÚRIO; EPO – ESPUMAS DE POLIURETANO MODIFICADAS PARA ADSORÇÃO DE COMPOSTOS À BASE DE ENXOFRE.....	57
FIGURA 41 – FORÇA MÁXIMA APLICADA ÀS ESPUMAS DE POLIURETANO MODIFICADAS: EPS – ESPUMAS DE POLIURETANO MODIFICADAS PARA ADSORÇÃO DE MERCÚRIO; EPO – ESPUMAS DE POLIURETANO MODIFICADAS PARA ADSORÇÃO DE COMPOSTOS À BASE DE ENXOFRE.....	58
FIGURA 42 – CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DO COMPONENTE TERC-BUTIL MERCAPTANA PELAS ESPUMAS DE POLIURETANO MODIFICADAS COM ÓXIDO DE ZINCO.....	67
FIGURA 43 – CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DO COMPONENTE TERC-BUTIL MERCAPTANA PELAS ESPUMAS DE POLIURETANO MODIFICADAS COM ÓXIDO DE ZINCO.....	68
FIGURA 44 – CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DO COMPONENTE N-PROPIL MERCAPTANA PELAS ESPUMAS DE POLIURETANO MODIFICADAS COM ÓXIDO DE ZINCO.....	69
FIGURA 45 – MICROGRAFIA OBTIDA POR MEV DA ESPUMA DE POLIURETANO CONTENDO 15% DE ÓXIDO DE ZINCO (304X)..	70

LISTA DE TABELAS

TABELA 1	COMPOSIÇÃO DE DIFERENTES GASES NATURAIS EXTRAÍDOS EM DIFERENTES REGIÕES.....	04
TABELA 2	ESPECIFICAÇÕES DO GÁS NATURAL SEGUNDO A PORTARIA Nº 41 DA AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO	05
TABELA 3	DESCRIÇÃO DETALHADA DAS ETAPAS DE FORMAÇÃO DA ESPUMA FLEXÍVEL.....	24
TABELA 4	TEORES DE ENXOFRE EM MASSA PRESENTES NAS ESPUMAS DE POLIURETANO DETERMINADOS POR QUEIMA EM FORNO DE INDUÇÃO ELETROMAGNÉTICA.....	44
TABELA 5	TEORES DE ÓXIDO DE ZINCO EM MASSA PRESENTES NAS ESPUMAS DE POLIURETANO DETERMINADOS POR ABSORÇÃO ATÔMICA.....	45
TABELA 6	DETERMINAÇÃO DA PORCENTAGEM DE ENXOFRE INCORPORADO ÀS ESPUMAS DE POLIURETANO MODIFICADAS PARA ADSORÇÃO DE MERCÚRIO PELA TÉCNICA TERMOGRAVIMÉTRICA.....	53
TABELA 7	DETERMINAÇÃO DA PORCENTAGEM DE ÓXIDO DE ZINCO INCORPORADO ÀS ESPUMAS DE POLIURETANO MODIFICADAS PARA ADSORÇÃO DE ENXOFRE PELA TÉCNICA TERMOGRAVIMÉTRICA.....	55
TABELA 8	CONDIÇÕES DE ANÁLISE E DETERMINAÇÃO DA MASSA DE MERCÚRIO RETIDO NA SOLUÇÃO OXIDANTE APÓS PASSAGEM DO GÁS PADRÃO PELA ESPUMA DE POLIURETANO PURA.....	60
TABELA 9	CONDIÇÕES DE ANÁLISE E DETERMINAÇÃO DA MASSA DE MERCÚRIO RETIDO NA SOLUÇÃO OXIDANTE DE KMnO_4 + H_2SO_4 APÓS PASSAGEM DO GÁS PADRÃO PELA ESPUMA CONTENDO 5% DE ENXOFRE (TESTE 1).....	61

TABELA 10	CONDIÇÕES DE ANÁLISE E DETERMINAÇÃO DA MASSA DE MERCÚRIO RETIDO NA SOLUÇÃO OXIDANTE APÓS PASSAGEM DO GÁS PADRÃO PELA ESPUMA CONTENDO 5% DE ENXOFRE (TESTE 2).....	62
TABELA 11	MASSA DE MERCÚRIO RETIDO NA ESPUMA UTILIZADA EM TESTES DE PASSAGEM DE GÁS CONTAMINADO.....	63
TABELA 12	CONDIÇÕES DE ANÁLISE E DETERMINAÇÃO DA MASSA DE MERCÚRIO RETIDO NA SOLUÇÃO OXIDANTE APÓS PASSAGEM DO GÁS PADRÃO PELA ESPUMA CONTENDO 10% DE ENXOFRE.....	64
TABELA 13	CONDIÇÕES DE ANÁLISE E DETERMINAÇÃO DA MASSA DE MERCÚRIO RETIDO NA SOLUÇÃO OXIDANTE APÓS PASSAGEM DO GÁS PADRÃO PELA ESPUMA CONTENDO 15% DE ENXOFRE.....	65
TABELA 14	QUADRO COMPARATIVO ENTRE AS FORMULAÇÕES TESTADAS PARA ADSORÇÃO DE ENXOFRE.....	66

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AA	- Absorção Atômica
a.C.	- Antes de Cristo
ANP	- Agência Nacional de Petróleo
ASTM	- American Society for Testing and Materials
CG	- Cromatografia em Fase Gasosa
CVAAS	- Espectrometria de Absorção Atômica pela Técnica de Vapor a Frio
DFC	- Detector de Fotoionização de Chama
DSC	- Calorimetria Diferencial de Varredura
EDS	- Espectroscopia de Energia Dispersiva
EPO	- Espuma de Poliuretano com Adição de Óxido de Zinco
EPP	- Espuma de Poliuretano Pura
EPS	- Espuma de Poliuretano com Adição de Enxofre
FISPQ	- Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico
GLP	- Gás Liquefeito de Petróleo
GN	- Gás Natural
GNV	- Gás Natural Veicular
IPM	- Isopropil Mercaptana
ISO	- International Organization for Standardization
MDI	- Diisocianato de 4-4' Difenilmetano
MEV	- Microscopia Eletrônica de Varredura
MO	- Microscopia Óptica
nd	- Não Detectado
NG	- Natural Gas
NPM	- n-propil Mercaptana
PBLH	- Polibutadieno Líquido Hidroxilado
PCM	- Poder Calorífico Médio
PCS	- Poder Calorífico Superior
PPG	- Polipropilenoglicol
PS	- Poliestireno
PU	- Poliuretano
PVC	- Poli(cloreto de vinila)

SO _x	- Óxidos de Enxofre
TBM	- Terc-Butil Mercaptana
TEDA	- Trietileno Diamina
TGA	- Análise Termogravimétrica

LISTA DE UNIDADES

atm	- Atmosfera
°C	- Grau Celsius
cm	- Centímetro
Kcal/m ³	- Kilocalorias por Metro Cúbico
KPa	- Kilopascal
m	- Metro
mg	- Miligrama
mg/m ³	- Miligramas por Metro Cúbico
µg/m ³	- Microgramas por Metro Cúbico
mm	- Milímetro
m/m	- Relação massa/massa (%)
ppb	- Partes por Bilhão
ppm	- Partes por Milhão
v/v	- Relação volume/volume (%)

RESUMO

O uso do gás natural para produção de energia no Brasil tem aumentado consideravelmente a partir da última década. Este fato pode ser atribuído às vantagens ambientais, tecnológicas e industriais desta fonte de energia, uma vez que não emite fuligem, apresenta um alto poder calorífico, manuseio e transporte mais fácil comparativamente a de outros combustíveis líquidos, dissipa-se facilmente em caso de vazamentos e finalmente por se tratar de uma potencial fonte de hidrogênio a partir do processo de reforma a vapor.

Apesar de todas estas vantagens, a presença de mercúrio metálico no gás natural tem sido relatada e este fato preocupa tanto os usuários deste produto quanto as organizações ambientais.

Por ser inodoro, são adicionados compostos a base de enxofre, do tipo mercaptanas, ao gás natural durante sua distribuição visando sua detecção em caso de vazamentos. Entretanto, estas substâncias contendo enxofre podem causar diversos problemas aos equipamentos que operam com gás natural, a exemplo de células a combustível. Para estas aplicações, estas substâncias precisam ser removidas antes do uso do gás.

Este trabalho propõe o desenvolvimento de sistemas filtrantes práticos e eficientes para remoção de mercúrio e compostos a base de enxofre do gás natural. Com este objetivo, foram preparadas espumas de poliuretano modificadas por meio da adição de enxofre em pó e óxido de zinco, respectivamente. As espumas apresentaram características próprias para a passagem de gás como células abertas e uma boa homogeneidade e distribuição de poros.

A análise por microscopia eletrônica de varredura mostrou a boa dispersão dos aditivos inseridos (enxofre ou óxido de zinco) na matriz polimérica. A análise termogravimétrica indicou que ambos os aditivos afetaram o comportamento térmico da espuma de poliuretano. Além disso, a temperatura de transição vítrea da espuma foi alterada pelo uso dos aditivos bem como suas propriedades de compressão.

Ensaio de laboratório indicaram que as espumas contendo enxofre em pó apresentaram 90% de eficiência na remoção de mercúrio do gás natural e testes realizados com as espumas contendo óxido de zinco classificaram o novo material como um potencial filtro de segurança para ser utilizado em células a combustível, aumentando a vida útil do hidrodessulfurizador utilizado normalmente.

Palavras-chave: espumas de poliuretano; gás natural; mercúrio; mercaptanas.

ABSTRACT

The use of natural gas for energy production in Brazil has increased considerably over the last decade. This fact can be an effect of the environmental, the technological and the industrial advantages of this energy source, once it has no soot emission, presents a high calorific value, the use and transportation are easier than other petroleum fluids, the leakage has an easy dissipation and finally can be a great hydrogen source from the steam reforming process.

Although all these advantages, the presence of mercury metal inside the gas has been determined and this fact concerns the gas users and also the environmental organizations.

Another problem is that the gas is odourless, what makes difficult any leakage detection. This fact results in the addition of sulfur compounds, from the mercaptan group, inside the gas during its distribution. However, these sulfur substances may cause many different problems to the equipments operating with natural gas, as an example the fuel cells. For these cases, the additive has to be removed before the gas use.

This work proposes the development of efficient and practical filtering systems for mercury and sulfur compounds removal from natural gas. With this aim, it was respectively prepared modified polyurethane foams with sulfur powder and zinc oxide addition. The foams presented special features for the gas flow as open cells and a good and homogeneous pore distribution.

The electronic scanning microscopy analysis showed a good additive dispersion over the polymeric surface. The thermogravimetric analysis indicated that both additives changed the thermal behavior of the base foam. Also the vitreous transition temperature was lowered by the use of the additives and the compression properties were changed as well.

The laboratory tests indicate that the sulfur powder foams presented 90% of efficiency for mercury removal from natural gas and tests performed with the zinc oxide foams qualified the new material as a potential security filter to be used within fuel cells, increasing the normal catalytic sulfur filter lifetime.

Keywords: polyurethane foams; natural gas; mercury; mercaptans.

1 INTRODUÇÃO

1.1 GÁS NATURAL

1.1.1 Definição

O gás natural é um combustível fóssil encontrado em reservatórios subterrâneos tanto em terra quanto no mar (a palavra fóssil vem do latim *fossile*, que significa tirado da terra) acumulado em rochas porosas (Figura 1), podendo ser encontrado juntamente com petróleo (gás associado), ou sozinho (gás não associado) (Figura 2).

Gás associado: é aquele que, no reservatório, está dissolvido no óleo ou sob a forma de capa de gás. Neste caso, a produção de gás é determinada diretamente pela produção do óleo. Caso não haja condições econômicas para a extração, o gás natural é reinjetado na jazida ou é queimado, a fim de evitar o acúmulo de gases combustíveis próximos aos poços de petróleo. Apresenta maiores porcentagens de hidrocarbonetos mais pesados tais como etano, propano e butano.

Gás não-associado: é aquele que, no reservatório, está livre ou junto a pequenas quantidades de óleo. Neste caso, só se justifica comercialmente produzir o gás. As maiores ocorrências de gás natural no mundo são de gás não associado tornando-o mais interessante do ponto de vista econômico, devido ao grande acúmulo de metano (GÁS E ENERGIA, 2006).

O GN é obtido pela degradação da matéria orgânica pela ação de bactérias anaeróbias, pela degradação da matéria orgânica e do carvão por temperatura e pressão elevada, ou pela alteração térmica dos hidrocarbonetos líquidos (Vieira, et al, 2005).

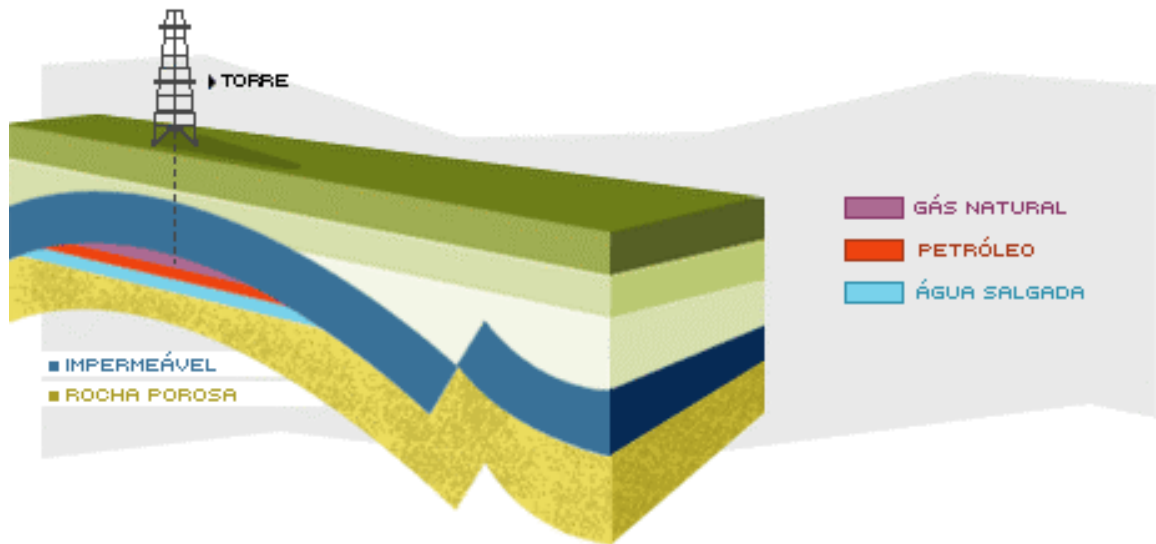


FIGURA 1 – REPRESENTAÇÃO DE UM RESERVATÓRIO DE GÁS NATURAL
FONTE: GÁS E ENERGIA, 2006.

A matéria orgânica fóssil é também chamada de querogêneo e pode ser de dois tipos: querogêneo seco, proveniente de matéria vegetal, e o querogêneo gorduroso, proveniente de algas e matéria animal.

No processo de formação do planeta, a transformação da matéria orgânica vegetal, celulose e lignina, produziu o querogêneo seco que, ao alcançar maiores profundidades na crosta terrestre, sofreu um processo gradual de cozimento, transformando-se em linhito, carvão negro, antracito, xisto carbonífero e metano, dando origem às reservas de carvão do planeta (Poulallion, 1986).

Já o querogêneo gorduroso não sofreu o processo de cozimento e deu origem ao petróleo. Nos últimos estágios de degradação deste, o petróleo apresenta-se como condensado volátil associado aos hidrocarbonetos gasosos com predominância do metano. É esta a razão de se encontrar o gás natural associado. Assim o gás natural bruto é uma mistura variada de hidrocarbonetos, cujo principal componente é o metano (CH_4) (Rocha, 2002).

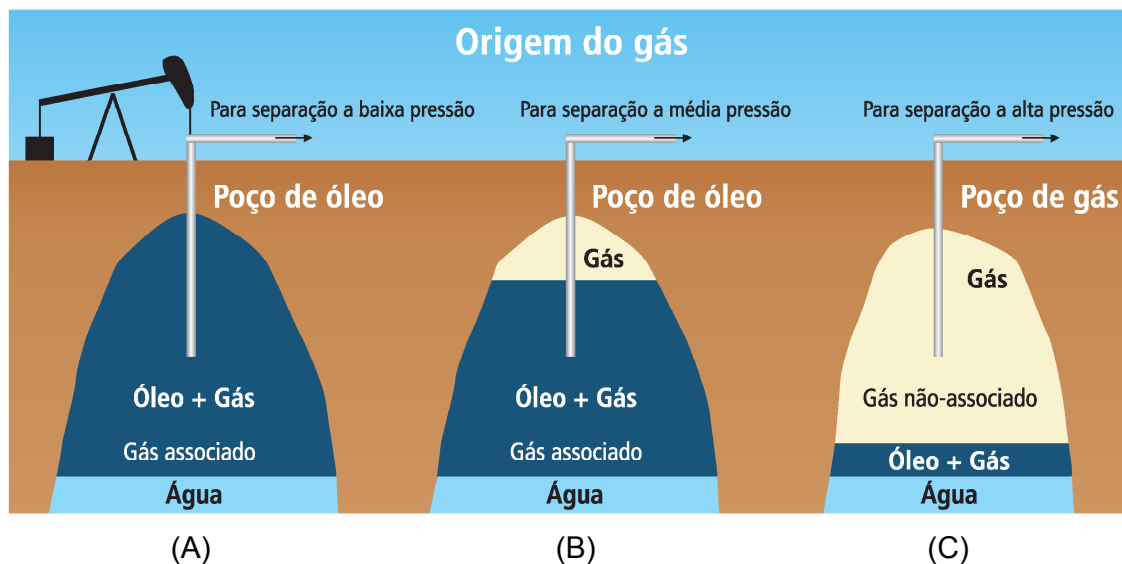


FIGURA 2 – REPRESENTAÇÃO DOS TIPOS DE RESERVATÓRIOS DE GÁS NATURAL: A-B) GÁS ASSOCIADO AO PETRÓLEO; C) GÁS NÃO ASSOCIADO AO PETRÓLEO

FONTE: Vieira, et al, 2005

A formação de gás natural continua a ocorrer na natureza. Porém, devido ao fato de que as movimentações da crosta terrestre, hoje, são muito escassas, a velocidade com que novas quantidades são geradas é desprezível. Por esta razão diz-se que as acumulações destes produtos são “não-renováveis” (Abreu e Martinez, 1999).

A composição do gás natural é oriunda do poço de onde foi extraído, ou seja, pode ocorrer uma grande variação na concentração dos componentes em diversas regiões do mundo. Na Tabela 1 é mostrada a composição de alguns poços de gás natural em diferentes regiões.

TABELA 1 – COMPOSIÇÃO DE DIFERENTES GASES NATURAIS EXTRAÍDOS EM DIFERENTES REGIÕES

Características de alguns gases naturais				
(percentagem em volume)				
Componentes	Bacia de Campos (BR)	Guamaré (BR)	Bahia (BR)	Bolívia
Metano (C ₁)	89,4	83,5	88,5	90,7
Etano (C ₂)	6,7	11,0	9,2	6,1
Propano (C ₃)	2,2	0,4	0,4	1,2
Butano e Superiores (C ₄ ,)	0,5	nd	nd	nd
H ₂ S	traços	traços	traços	traços
CO ₂	0,3	2,0	0,6	0,5
N ₂	0,8	3,2	1,2	1,4
Densidade (relativa ao ar)	0,623	0,644	0,615	0,607
Poder calorífico superior (kcal/m ³)	9,608	9,207	9,375	9,264

*nd – não detectado

FONTE: Abreu e Martinez, 1999

O gás natural permanece no estado gasoso, sob pressão atmosférica e temperatura ambiente. Mais leve que o ar, dissipa-se facilmente na atmosfera em caso de vazamento. Para que se inflame, é preciso que seja submetido a uma temperatura superior a 482°C (Petrobrás FISPQ - Gás Natural). A título de comparação, vale lembrar que o álcool etílico hidratado e combustível se inflama a temperaturas acima de 400°C (Petrobrás FISPQ - Álcool Etílico Hidratado) e a gasolina a 250°C (Petrobrás FISPQ – Gasolina Premium). Além disso, é incolor, e quando queimado apresenta uma chama quase imperceptível. O GN é inodoro e; por questões de segurança, é comercializado odorizado com compostos à base de enxofre.

1.1.2 Especificações Comerciais do Gás Natural

O gás natural usado no Brasil obedece à Portaria nº 41 de 15 de abril de 1998 da ANP (Agência Nacional de Petróleo) sendo que o gás distribuído normalmente enquadra-se no grupo M (médio), cujas especificações são reproduzidas na Tabela 2 mostrada abaixo (Abreu e Martinez, 1999).

Segundo o Regulamento Técnico ANP no 001/98, o máximo teor admissível de gás sulfídrico (H₂S) no gás natural é de 20mg/m³, sendo que o teor máximo de enxofre mercaptídico e de H₂S juntos não pode ultrapassar 80mg/m³ (ASTM D 5504 ou ISO 6326-3), como pode ser verificado na Tabela 2. Esse teor é considerado baixo quando comparado aos outros combustíveis comerciais (Rocha, 2002).

TABELA 2 – ESPECIFICAÇÕES DO GÁS NATURAL SEGUNDO A PORTARIA Nº 41 DA AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO

Especificações do gás natural		
ANP – Portaria nº 41 – 15/4/1998 – Grupo M (Médio)		
Características ⁽¹⁾	Unidade	Valores
Poder Calorífico Superior (PCS)	Kcal/m ³	8.800 a 10.200
Densidade relativa ao ar	-	0,55 a 0,69
Teor máximo de gás sulfídrico (H ₂ S)	mg/m ³	20
Teor máximo de enxofre (H ₂ S e enxofre mercaptídico)	mg/m ³	80
Teor máximo de dióxido de carbono (CO ₂) ⁽²⁾	% volume	2
Teor máximo de inertes ⁽³⁾	% volume	4
Teor máximo de oxigênio (O ₂)	% volume	0,5
Ponto máximo de orvalho de água, 1 atm ⁽⁴⁾	°C	-45
Poder Calorífico Médio (PCM)	kcal/m ³	9.500

⁽¹⁾ Limites especificados são valores referidos a 20 °C e 101,33 kPa (1 atm), exceto onde indicado.

⁽²⁾ Para as regiões Norte e nordeste, admite-se o valor de 3,5.

⁽³⁾ Para as regiões Norte e Nordeste, admite-se o valor de 6,0.

⁽⁴⁾ Para as regiões Norte e Nordeste, admite-se o valor de -39.

FONTE: Abreu e Martinez, 1999

1.1.3 Vantagens

O gás natural é usado como combustível para fornecimento de calor, geração de eletricidade e de força motriz; como matéria-prima nas indústrias siderúrgica, química, petroquímica e de fertilizantes. Na área de transportes é utilizado como substituto do óleo diesel, gasolina e álcool.

Tais fatores permitem a utilização quase irrestrita do produto em vários segmentos, atendendo às determinações ambientais e contribuindo de forma eficaz e eficiente no controle dos processos, segurança e qualidade. Desta forma, o gás natural participa direta ou indiretamente da vida de toda a população (GÁS E ENERGIA, 2006).

Dentre as inúmeras vantagens apresentadas, podem ser destacadas as seguintes (Correa, 2002):

- **Ambientais:** não emite fuligem, dispensa o uso de equipamentos para o controle de poluição, elimina o tratamento dos efluentes resultantes da queima de outros combustíveis, rápida dispersão de vazamentos, emprego em veículos automotivos diminuindo a poluição urbana e, talvez o mais importante, reduz o corte de árvores e o desmatamento de florestas.
- **Econômicas:** não tem frete, não necessita de pré-requisitos para queima, não é estocado, o pagamento é feito somente após a sua utilização, reduz custos com operação e manutenção.
- **Operacionais - tecnológicas:** a queima é completa, aumenta a vida útil dos equipamentos, tem elevado rendimento térmico, é mais seguro, possui composição química constante, responde a grandes variações no consumo de vapor, provoca menor corrosão dos equipamentos e menor custo de manutenção além de gerar um elevado rendimento energético.
- **Qualidade:** o calor obtido se aplica diretamente ao produto, possui menor grau de impureza e depósito de contaminantes, é mais competitivo quanto ao preço, ecologia, etc, quando comparado a outros tipos de combustíveis.

1.1.4 História do Gás Natural no Mundo

Registros antigos mostram que a descoberta do gás natural ocorreu no Irã entre 6000 e 2000 a.C. e que, na Pérsia, utilizavam o combustível para manter aceso o "fogo eterno", símbolo de adoração de uma das seitas locais. O GN já era conhecido na China desde 900 a.C., mas foi em 211 a.C. durante o tempo da dinastia de Shu Han, que o país começou a extrair a matéria-prima com o objetivo de secar pedras de sal. Utilizavam varas de bambu para retirar o GN de poços com profundidade aproximada de 1000 metros.

Na Europa, o gás natural só foi descoberto em 1659, não despertando interesse por causa da grande aceitação do gás resultante do carvão, que foi o primeiro combustível responsável pela iluminação de casas e ruas desde 1790 (Santos, et al., 2002).

Já nos Estados Unidos, o primeiro gasoduto para fins comerciais entrou em operação na cidade de Fredonia, no Estado de Nova York, em 1821, fornecendo energia aos consumidores para iluminação e preparação de alimentos.

O gás natural passou a ser utilizado em maior escala na Europa no final do século XIX, devido à invenção do queimador Bunsen, em 1885 (por Robert Bunsen) - que misturava ar com gás natural - e a criação de um gasoduto à prova de vazamentos, em 1890 (Santos, et al., 2002; Gás e energia, 2006).

Mesmo assim, as técnicas de construção eram modestas e os gasodutos tinham no máximo 160 km de extensão, impedindo o transporte de grandes volumes a longas distâncias, e, conseqüentemente, reduzindo a participação do GN no desenvolvimento industrial, marcado pela presença de óleo e carvão.

No final de 1930, os avanços na tecnologia de construção de gasodutos viabilizaram o transporte do GN para longos percursos. O mercado industrial do gás era relativamente pequeno até a II Guerra Mundial, quando então o GN tornou-se extremamente disponível. Entre 1927 e 1931, já existiam mais de 10 linhas de transmissão de grande porte nos Estados Unidos, mas sem alcance interestadual.

O avanço de construções pós-guerra durou até o ano de 1960 e foi responsável pela instalação de milhares de quilômetros de dutos, proporcionado pelos avanços em metalurgia, técnicas de soldagem e construção de tubos. Desde então, o gás natural passou a ser utilizado em grande escala por vários países, devido às inúmeras vantagens econômicas e ambientais.

As perspectivas atuais de utilização do GN são extremamente positivas, já que a demanda por combustíveis não poluentes para a indústria, comércio e transportes, bem como, para geração termelétrica aumenta expressivamente (Santos, et al., 2002; Gás e energia, 2006).

1.1.5 Gás Natural no Brasil

À partir da década de 80 com a exploração da Bacia de Campos, no estado do Rio de Janeiro, o país entrou de fato na era do gás natural. O desenvolvimento da bacia proporcionou um aumento no uso da matéria-prima, elevando em 2,7% a participação do GN na matriz energética nacional.

Disponível por meio de uma rede de gasodutos em franca expansão (Figura 3), o gás natural vem ocupando um espaço cada vez mais relevante na matriz energética brasileira.



FIGURA 3 – PRINCIPAIS GASODUTOS INSTALADOS NA AMÉRICA DO SUL
 FONTE: GÁS E ENERGIA, 2006

Para complementar a produção nacional, viabilizou-se a importação da Bolívia e da Argentina. Os gasodutos Bolívia-Brasil e Uruguiana-Porto Alegre abastecem diversos municípios brasileiros, atravessando os estados do Mato Grosso do Sul, São Paulo, Santa Catarina e Rio Grande do Sul, além de também beneficiar indiretamente Rio de Janeiro e Minas Gerais.

Para executar o empreendimento de construção do gasoduto Bolívia-Brasil (Figura 4), foi constituída a TBG (Transportadora Brasileira Gasoduto Bolívia-Brasil S.A.), uma associação entre a Petrobrás (representada por sua subsidiária Gaspetro) e capitais internacionais.

O gasoduto Bolívia-Brasil representa um grande avanço no fornecimento de gás natural no país, que possui a capacidade máxima de transportar até 30 milhões de metros cúbicos diariamente (GÁS E ENERGIA, 2006).



FIGURA 4 – MAPA DO GASODUTO BOLÍVIA-BRASIL

FONTE: GÁS E ENERGIA, 2006

Até 1998 o gás natural teve uma participação coajuvante na matriz energética brasileira de apenas 2,7%. O aumento do seu consumo, por meio da importação de países vizinhos (Argentina e Bolívia), tem causado uma diversificação na sua matriz, pois não existem, até o presente momento, grandes reservas de gás no país. De acordo com a projeção de consumo, o gás natural atingirá cerca 12% de participação na matriz energética brasileira até 2010 (Rangel e Büchler, 2005).

1.1.6 Principais Usos

➤ *Industrial*

Utilizado como combustível, o gás natural proporciona uma combustão limpa, ideal para processos que exigem a queima em contato direto com o produto final, como, por exemplo, a indústria de cerâmica e a fabricação de vidro ou cimento.

➤ *Automotivo*

No uso em automóveis, ônibus e caminhões, o gás natural recebe o nome de "gás natural veicular - GNV", oferecendo vantagem no custo por quilômetro rodado.

➤ *Comercial*

O gás natural pode ser usado para climatização de ambientes, produção de água quente e cocção. Abrange desde hotéis a restaurantes, passando por hospitais, creches, lavanderias e escolas.

➤ *Geração de Energia (Termelétrica, Distribuída e Cogeração)*

A disponibilidade de gás natural favorece seu uso para a geração de energia elétrica e refrigeração, em processos complementares às demandas energéticas das indústrias, residências e estabelecimentos comerciais.

➤ *Residencial*

O gás natural pode ser usado não só em chuveiros e fogões, mas também em saunas, aquecedores de piscina, lavadoras/secadoras de roupa, sistemas de refrigeração, lareiras, aquecedores de ambiente e até em churrasqueiras. Além disso, é incolor e inodoro, queimando com uma chama quase imperceptível. Por questões de segurança, o gás natural comercializado é odorizado por meio da adição de compostos à base de enxofre do tipo mercaptanas.

1.2 MERCAPTANAS NO GÁS NATURAL

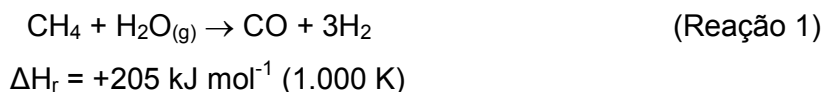
A composição dos combustíveis fósseis inclui compostos de enxofre como contaminantes majoritários. Os principais exemplos incluem o sulfeto de hidrogênio (H_2S), mercaptanas (RSH) e outros sulfetos orgânicos como RS , RS_2 ou R_2S (em que R representa um grupo aril ou alquil). O enxofre é liberado para a atmosfera em forma de dióxido de enxofre (SO_2) como resultado da combustão de combustíveis gasosos. O SO_2 pode ainda ser oxidado ao composto trióxido de enxofre (SO_3), solúvel em água, que pode produzir a chuva ácida que acarreta sérios danos à saúde da população e ao meio ambiente em geral (Melo, et al.2006).

As mercaptanas são normalmente conhecidas por apresentarem odores característicos facilmente perceptíveis. Por possuir esta característica, este tipo de composto é amplamente utilizado como odorizador de gases para indicar vazamentos.

1.3 ENXOFRE NO GÁS NATURAL E CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

A presença de compostos à base de enxofre no GN pode causar corrosão em diferentes tipos de materiais metálicos, presentes tanto em equipamentos de geração de energia, tais como as células a combustível, quanto em veículos automotores. Além de problemas operacionais, a presença destes compostos pode acarretar aumento nas emissões de poluentes do tipo SOx.

Particularmente, na utilização de GN em células a combustível, o ânodo de platina pode ser inativado pela presença de enxofre neste gás. Isto indica que o combustível deve ter um alto grau de pureza com relação aos contaminantes à base de enxofre. A transformação catalítica heterogênea (reforma) do gás natural se processa alimentando-se o gás com vapor d'água em um reator aquecido do tipo coluna de enchimento de alto desempenho (reformador), preenchido com catalisador de níquel, segundo a Reação 1 de reforma a vapor descrita abaixo (Wendt et al., 2002):



Entretanto, o enxofre presente no gás natural pode acarretar a desativação do catalisador de níquel empregado no processo de reforma pelo fenômeno de adsorção. O processo adsorptivo é reversível a baixas concentrações de enxofre, porém, passa a ser permanente se estes valores forem aumentados (Matsuzaki e Yasuda, 2000). Desta forma, para este tipo de aplicação, a concentração do enxofre no gás natural precisa ser reduzida a aproximadamente 0,2 ppm (v/v) ou abaixo (Dicks, 1996).

Atualmente são utilizados processos físicos e químicos para a retirada de enxofre inorgânico nas refinarias de petróleo (hidrodessulfurização). A remoção de gás dióxido de enxofre (SO₂) utilizando carvão impregnado com compostos ferrosos também é descrita na literatura (Ma et al., 2003). Porém, o processo de remoção de enxofre associado aos compostos orgânicos é bastante complexo.

Alves et al. (1999) descrevem um processo de dessulfurização bacteriana como alternativa para remoção de compostos organossulfurados. Tipicamente o óxido de zinco é utilizado industrialmente para remover compostos à base de enxofre do gás natural (Wendt et al., 2002; Busca e Pistarino, 2003; Wild et al., 2002). O mecanismo de dessulfurização de amostras gasosas utilizando-se óxido de zinco como suporte é descrito por Dvorak et al., 2001 na representação a seguir (Figura 6):

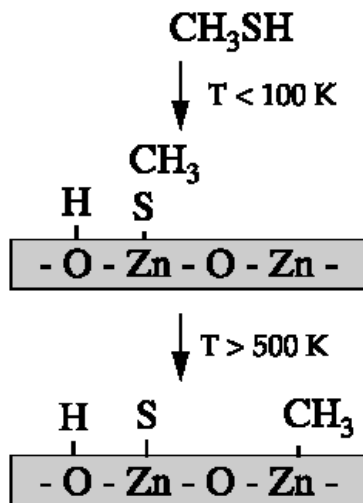


FIGURA 6 – MECANISMO DE REAÇÃO PARA A DESSULFURIZAÇÃO DE COMPOSTOS À BASE DE ENXOFRE SOBRE A SUPERFÍCIE DO ÓXIDO DE ZINCO.

Segundo o mecanismo descrito na Figura 6, ocorre inicialmente a dissociação da molécula de mercaptana em hidrogênio e em um grupo tiolato. A primeira etapa ocorre a baixas temperaturas sobre a superfície do óxido de zinco. Este é o princípio utilizado como base para a purificação do gás natural pela retirada de compostos à base de enxofre utilizando como suporte espumas de poliuretano, que é um dos objetivos deste trabalho.

A análise de compostos voláteis de enxofre é dificultada devido a um grande número de fatores. As substâncias estão freqüentemente presentes em baixa concentração, porém, em uma grande quantidade de classes de compostos associados. Perdas podem ocorrer durante a estocagem por adsorção irreversível dos compostos sobre as superfícies dos recipientes, rearranjos catalisados por diferentes materiais, reações intermoleculares ou até mesmo com substâncias que possam vir a entrar em contato (Nielsen e Jonsson, 2002).

A análise cromatográfica por meio de detecção por fotoionização em chama (DFC) é a técnica mais utilizada para a avaliação quantitativa de compostos desta natureza (R-SH) (Xu et al. 2004, ASTM D-6228, ASTM D-5504, Oliveira et al. 2003; Bérubé et al., 1999).

1.4 MERCÚRIO

1.4.1 Generalidades

Desde a descoberta do uso do mercúrio (Hg) (do grego hydrargyrum), que data de mais de 1.200 a.C. o seu emprego é cada vez mais difundido (Jung, 2004). Ocupa lugar no nosso dia-a-dia em diversas áreas de aplicação tais como termômetros, lâmpadas fluorescentes, produtos químicos, além de matéria-prima para a produção de amálgamas de prata para uso dentário (Saquy, et al. 1997). Porém, certas formas tanto orgânicas quanto inorgânicas do mercúrio e seu uso descontrolado, têm causado problemas ambientais atraindo considerável atenção devido aos efeitos que provoca aos seres vivos por ser um elemento bioacumulativo (Xiu et al., 2005; Zenebon et al., 1994; Cizdziel e Gerstenberger, 2004; Baird, 2002). A Figura 7 mostra o ciclo do mercúrio em ambientes naturais.

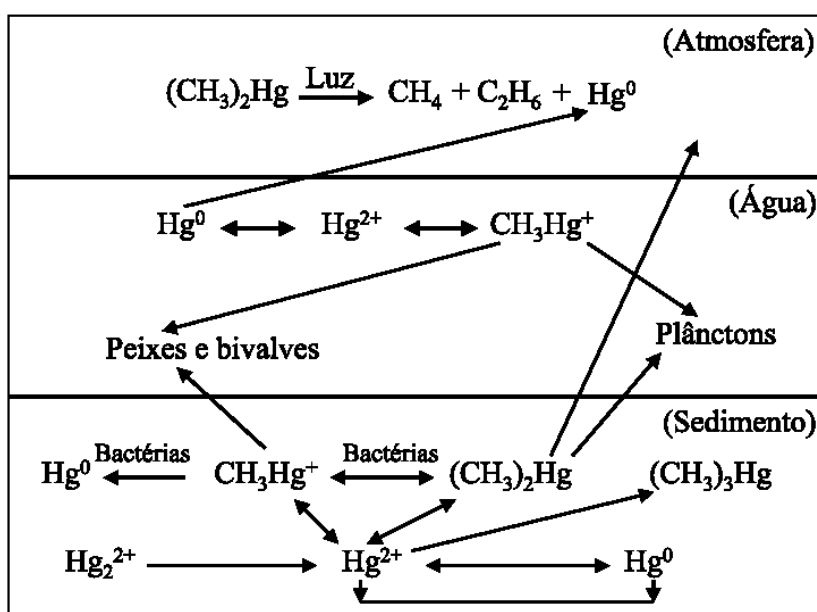


FIGURA 7 – CICLO DO MERCÚRIO EM AMBIENTES NATURAIS

Adaptado de: Bisinoti e Jardim, 2004

O primeiro caso relatado de óbito por intoxicação com um composto organomercurial ocorreu em 1863, quando dois químicos tentaram determinar o número de oxidação do composto dimetilmercúrio. A publicidade em torno deste assunto foi grande, porém a comprovação da causa na classe médica somente ocorreu em 1940 (Bisinoti e Jardim, 2004).

O caso de contaminação por metilmercúrio lembrado mundialmente ocorreu na Baía de Minamata, Japão, em 1953 e ficou conhecido como a “doença de Minamata”. Este caso ocorreu quando a Chisso Fertilizer Co. Ltd., uma das maiores indústrias do Japão, produtora de fertilizantes químicos, resinas sintéticas, plásticos e compostos químicos, gerava o metilmercúrio como um sub-produto do processo de produção do acetaldeído (na planta Chisso Minamata). Os resíduos eram despejados nas águas da baía e a população de Minamata alimentava-se de peixes provenientes desta, o que ocasionou várias mortes por ação do mercúrio (Zenebon et al., 1994; Gochfeld, 2003; Bisinoti e Jardim, 2004).

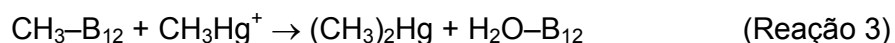
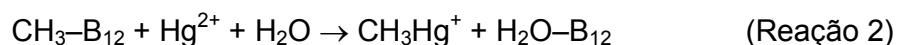
Este caso despertou interesse dos cientistas que tentavam entender como o mercúrio atinge o homem de maneira tão severa. Os estudos que sucederam indicaram que o grande responsável pelas mortes não se tratava de mercúrio em suas formas inorgânicas, mas de um composto organometálico, o metilmercúrio (Wasserman et al., 2001). Os sintomas decorrentes da exposição ao metilmercúrio são de origem neurológica e consistem em distúrbios visuais como escotomas (visão turva) e redução do campo visual, ataxia (baixa coordenação para andar), parestesia (insensibilidade na pele), neurestesia (dor nos nervos), perda da audição, disartria (dificuldade na articulação das palavras), deterioração mental, tremor muscular, distúrbio da motilidade e, nos casos de exposição grave, paralisia e morte. Foi verificado que certas regiões do cérebro são particularmente sensíveis aos efeitos tóxicos do metilmercúrio, a saber, o córtex cerebral (especialmente o córtex visual) e a camada granulosa do cerebelo. O metilmercúrio é particularmente prejudicial ao desenvolvimento de embriões, os quais são cinco a dez vezes mais sensíveis que os adultos (Siegler, et al., 1999; Gochfeld, 2003; Bisinoti e Jardim, 2004).

Outro caso de contaminação por compostos organomercuriais que abalou o meio científico ocorreu em 1997 quando foi registrada a morte da pesquisadora americana Karen Wetterhahn (48 anos) da Universidade de Dartmouth após algumas gotas de dimetilmercúrio puro terem atravessado suas luvas de látex durante um experimento. A concentração de mercúrio em seu sangue atingiu 4.000 µg/L (normal 1 a 10 µg/L) 162 dias após a exposição. Ela morreu contaminada 9 meses após o contato com o composto (Siegler, et al., 1999; Bisinoti e Jardim, 2004).

1.4.2 Mecanismos de Metilação do Mercúrio

O mercúrio inorgânico pode ser metilado em condições aeróbias e anaeróbias por dois mecanismos distintos: o biológico, mediado por microorganismos metanogênicos e fungos, principalmente pela reação com a metilcobalamina, e o químico, ou abiótico, que pode ocorrer por três caminhos principais: (A) via reação de transmetilação; (B) por meio de radiação ultravioleta na presença de compostos orgânicos doadores do grupo metila e (C) por reação com os ácidos fúlvico e húmico.

Para explicar a formação de metilmercúrio em condições bióticas, deve-se entender o mecanismo relacionado à metilcobalamina. Também conhecida como vitamina B12. Ela pode estar disponível em quantidades significativas no ambiente, porque é uma coenzima produzida pelas bactérias tanto aeróbias quanto anaeróbias, sendo predominante no primeiro. Este composto é capaz de transferir o grupo metila para o íon Hg^{2+} . Neste caso ocorre a transferência do grupo metila como um íon carbânion e um radical metil, para produzir o metilmercúrio e o dimetilmercúrio em condições tanto aeróbias quanto anaeróbias (Reações 2 e 3) (Bisinoti e Jardim, 2004).



1.4.3 Mercúrio no Gás Natural

Cerca de 87% das emissões de mercúrio são provenientes da queima de combustíveis (Keating et al, 1997). Mesmo que existam atualmente tecnologias para controle da emissão de mercúrio na atmosfera, muitas não são eficientes na remoção de baixas concentrações de compostos de mercúrio que estão presentes em plantas industriais que utilizam gás natural (Roy e Rochelle 2004).

O mercúrio ocorre naturalmente em pequenas quantidades no gás natural. Embora seja difícil generalizar, a concentração típica de mercúrio no gás natural está entre 1 e 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Shafawi *et al.*, 1999). Mesmo nestas quantidades consideradas pequenas, o mercúrio e seus compostos têm um efeito extremamente prejudicial à saúde humana, e representa também um problema complexo nas condições da exploração, da produção, da distribuição e no uso de hidrocarbonetos combustíveis (detecção, proteção, e remoção) (Micaroni *et al.*, 2000).

Assim, conhecer a quantidade total de mercúrio contida no gás natural e as diferentes espécies presentes torna-se extremamente importante. Primeiramente porque o mercúrio, na maior parte de suas formas, é altamente tóxico e, particularmente gera uma grande preocupação ambiental quando presente como espécie organomercuriais (Wilhelm, 2001).

Em segundo lugar, há vários casos relatados em várias partes do mundo (EUA, Argélia, Indonésia), que descrevem enormes falhas resultando em grandes danos e catástrofes ambientais em consequência da presença acima de um limite aceitável de mercúrio no GN (Ryzhov *et al.*, 2003).

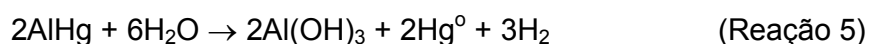
Já existe a comprovação da existência de uma pequena concentração de mercúrio no gás natural proveniente da Bolívia e importado pelo Brasil. Em 24 de setembro de 2003, a PETROBRÁS divulgou um documento com dados de análises do teor de mercúrio no gás natural proveniente da Bolívia e transportado pelo GASBOL. De acordo com aquele documento, as análises foram feitas em Rio Grande, na Bolívia, com amostras coletadas entre julho de 1999 e dezembro de 2002 (Hess, et al. 2005).

As concentrações de mercúrio determinadas variaram entre 0,12 e 0,60 microgramas por normal metro cúbico de gás. Foi estabelecida pela Petrobrás uma cláusula no contrato de fornecimento, que limita a concentração de mercúrio adquirido da Bolívia em $0,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Hess, et al. 2005). Entretanto essa questão ainda está sendo alvo de muitas discussões não somente técnicas mas também políticas.

O estrago causado às plantas industriais, particularmente nas petroquímicas, pela presença de espécies de mercúrio pode ser crítico do ponto de vista financeiro especialmente quando paradas de produção não programadas são necessárias.

Esta implicação só foi reportada após 1973, ano em que ocorreu uma falha em uma caldeira de alumínio em uma planta de gás natural na cidade de Skkida, na Argélia. Investigações subseqüentes determinaram que a falha foi causada devido à corrosão provocada por mercúrio (Shafawi *et al.*, 1999).

A Reação 4 representa o processo de corrosão causada via amalgamação do alumínio. O amálgama é geralmente mais vulnerável que o próprio alumínio, sendo mais suscetível ao ataque da água ou do metano, como mostrado na Reação 5. Desta forma o mercúrio é regenerado e fica disponível para reagir novamente com o alumínio (Wongkasemjit e Wasantakorn, 2000).



Diversos fatores influenciam na eficiência na remoção do mercúrio do gás natural: a composição do gás quanto à concentração variável de vapor de mercúrio, a presença de hidrocarbonetos mais pesados, de água e de outras impurezas, a temperatura, a pressão de uso, a taxa de fluxo do gás, as características do sistema filtrante utilizado e o tempo de contato.

Assim, o problema de redução do índice de mercúrio no gás natural tem que ser estudado e resolvido de uma maneira segura, levando-se em consideração três critérios aparentemente contraditórios, compatíveis e igualmente importantes: ambiental, econômico e tecnológico (Spiric et al., 2001).

Atualmente são estudadas técnicas para remoção de mercúrio de amostras gasosas tais como a passagem por soluções aquosas contendo íons sulfito e bissulfito que reduzem o mercúrio metálico a formas mais solúveis (Roy e Rochelle, 2004). Entretanto, é preciso que seja mantido o controle de temperatura e de pH destas soluções para obtenção de rendimentos satisfatórios. Formas de adsorção gás/sólido também utilizam o processo de suportes à base de sílica (Cizdziel e Gerstenberger, 2004) ou carvão impregnados com ouro (McNamara e Wagner, 1996) além de carvão dopado com enxofre (Vidic, et al. 1998; Karatza, et al., 2000; Lopez-Antón et al., 2002; Lee et al., 2002; Lee e Park, 2003). Porém, estes processos são dispendiosos e de difícil implantação em escala industrial. Em estudos similares (El-Shahawi et al., 2003; Ferreira et al., 2004), foram utilizados sistemas de espumas de poliuretano como suporte para retirada de mercúrio II de soluções aquosas, porém, necessitam de condições controladas de pH e temperatura.

A remoção do mercúrio do gás natural feita por meio de processos gás/sólido utilizando espumas de poliuretano modificadas quimicamente passa a ser uma maneira econômica, simples e prática de purificação do gás natural.

1.5 ESPUMAS DE POLIURETANO

1.5.1 Generalidades

Poliuretanos (PU) são usualmente obtidos a partir da reação entre álcoois polifuncionais e poliisocianatos formando ligações uretânicas. Há vários métodos de síntese desse tipo de material, podendo ser produzidos em meio a solventes orgânicos ou simplesmente pela mistura dos precursores.

Os poliuretanos podem ser utilizados na forma de elastômeros, espumas (flexíveis ou rígidas), tintas ou adesivos (Lefebvre, et al., 2005). Particularmente, espumas rígidas e flexíveis são preparadas em sua maior quantidade pelo método “one-shot” no qual são misturados todos os reagentes e aditivos em uma única etapa de mistura (Rivera-Armenta, et al 2004).

Por se tratar de materiais versáteis e de fácil preparação, as espumas flexíveis de poliuretano são o alvo principal deste trabalho. Estas possuem células abertas, permeáveis ao ar, são reversíveis à deformação e podem ser produzidas numa grande faixa de propriedades incluindo maciez, firmeza e resiliência, oferecendo um conforto, que nenhum outro único material proporciona. Estas propriedades podem ser modificadas dependendo do tipo de material de partida utilizado e das respectivas formulações (Demharter, 1998).

As primeiras espumas flexíveis comerciais foram fabricadas em 1951 utilizando polióis poliésteres. As espumas utilizando poliol poliéter foram comercializadas em 1958, utilizando formulações com catalisadores à base de estanho e de aminas terciárias, e silicones especiais como estabilizadores.

Em 1964, surgiram as espumas de alta resiliência, curadas a frio, utilizando mistura de diisocianato de tolueno (TDI) e diisocianato de 4,4'-difeníl metano (MDI) polimérico que reagia com polióis poliéteres de alta reatividade terminados com hidroxilas primárias. Nesta mesma época surgiram as espumas semi-rígidas com propriedades específicas de amortecimento, utilizando MDI polimérico. Na década de 70 foram comercializadas as espumas flexíveis produzidas com ar para aplicação em base de carpetes. Nos anos 80 surgiram as espumas feitas com polióis poliéteres copolimerizados com estireno e acrilonitrila (Villar, 2002).

As espumas flexíveis têm sido produzidas durante décadas, em uma grande variedade de densidades e de suportes de carga, para diferentes usos, como colchões confeccionados apenas com espuma, os ortopédicos e os de mola, além de travesseiros, artigos de mobília, materiais almofadados para automóveis, embalagens, recreação, vestuário, calçados, etc (Villar, 2002).

No Brasil, a fabricação de blocos de espumas flexíveis de PU começou nos anos 60, com importação das matérias primas, e nos anos 70, foi iniciada a fabricação local de polióis poliéteres e TDI.

Em 2000, foram fabricados 16 milhões de colchões, em cerca de 300 produtores locais, consumindo 150 mil toneladas de espumas flexíveis de PU, com densidade média de 20 kg/m^3 , variando desde 8 até 45 kg/m^3 . A produção de blocos de espumas flexíveis pelo processo descontínuo em caixote é a mais utilizada no Brasil, e nos últimos anos os produtores locais têm concentrado seus esforços na qualidade da espuma e na automação do processo.

As espumas flexíveis de poliéter são o segundo grupo mais importante de espumas flexíveis de PU produzidas. Em comparação com as espumas de poliéster da mesma densidade, as espumas de poliéter apresentam as seguintes características (Villar, 2002):

- estrutura celular regular e controle preciso do tamanho de célula;
- maior resistência ao fluxo de ar e, conseqüentemente, melhor absorção acústica;
- maior resistência mecânica;
- maior histerese e menor elasticidade, possibilitando melhor absorção de choque;
- são menos afetadas por solventes orgânicos e detergentes;
- taxa de oxidação mais lenta.

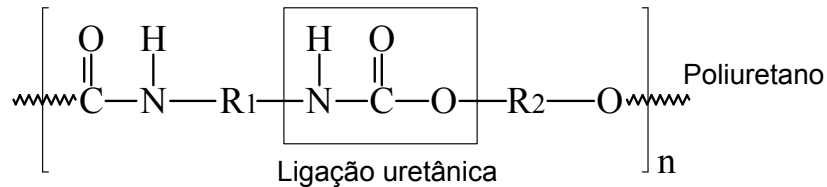
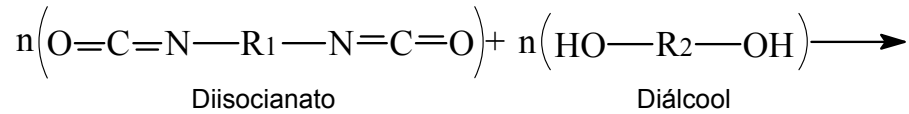
Por outro lado, um campo de aplicação das espumas flexíveis base éster consiste na área automobilística em que, normalmente, são usadas combinações da espuma com outros materiais como tecido ou filme. Os polióis poliéster, são os preferidos no mercado de espumas flexíveis, para forros têxteis, brinquedos, artigos esportivos, etc (Villar, 2002).

1.5.2 Reação de Polimerização para Obtenção de Poliuretano

Os isocianatos reagem com os polióis para formar a matriz poliuretânica. Simultaneamente, o agente expensor existente no meio reacional (ciclopentano e/ou gás carbônico), expande a matriz polimérica. Esta é a forma usual de se controlar a densidade da espuma em processos industriais. O comportamento químico e físico-químico, bem como a morfologia das espumas flexíveis convencionais e de alta resiliência são fatores importantes para a qualidade do produto final.

As duas reações básicas de formação das espumas flexíveis de PU são mostradas na Figura 8 (Hatchett, et al., 2005). O diisocianato com grupos terminais NCO pode reagir com outros grupos hidroxila dando crescimento à cadeia poliuretânica (Figura 8A), ou com água gerando a poliuretano-uréia (Figura 8B).

a) formação de uretano (isocianato + polioli)



b) formação de uréia (isocianato + água)

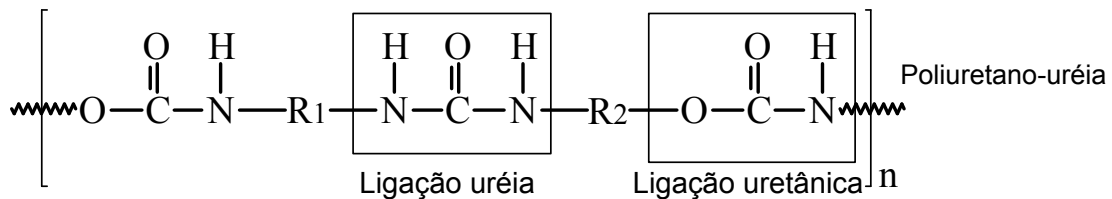
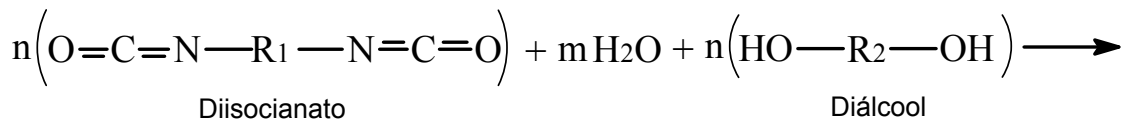


FIGURA 8 - REAÇÕES GENÉRICAS DE FORMAÇÃO DE ESPUMAS FLEXÍVEIS: A) FORMAÇÃO DE POLIURETANO; B) FORMAÇÃO DE POLIURETANO-URÉIA

Nas espumas flexíveis convencionais de polioli poliéter, após a mistura do polioli com o isocianato é formada uma mistura homogênea, na qual a água é solúvel até cerca de 3,5 partes. Acima deste teor, a água fica emulsionada na mistura polioli/isocianato sendo estabilizada pelo surfactante de silicone. Em baixos teores, a água permanece solúvel e reage com o isocianato formando poliuréia que inicialmente é completamente solúvel (Villar, 2002).

1.5.3 Etapas de Formação da Espuma de Poliuretano

Inicialmente, durante etapa de agitação (Figura 9-d), ocorre a mistura do ar, com os ingredientes líquidos. O surfactante de silicone reduz a tensão superficial, resultando numa maior superfície para uma dada quantidade de energia fornecida ao sistema. Este processo é chamado de nucleação (Figura 9-e). O surfactante de silicone estabiliza as bolhas de gás evitando seu rompimento e coalescência (Figura 9-f). Ocorre a seguir, o crescimento da espuma (Figura 9-g). Após a saída do agente expensor (9-h) por evaporação, é iniciado o processo de cura da espuma de poliuretano (9-i).

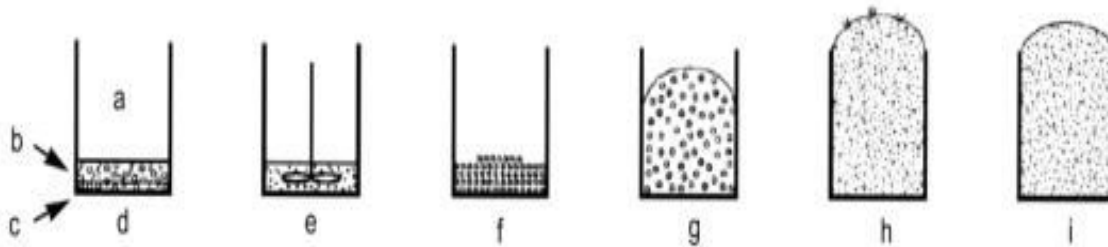


FIGURA 9 – ETAPAS DA FORMAÇÃO DA ESPUMA FLEXÍVEL CONVENCIONAL: A) AR; B) POLIOL, ÁGUA E ADITIVOS; C) ISOCIANATO; D) MATÉRIAS-PRIMAS; E) MISTURA E NUCLEAÇÃO; F) CREME E INÍCIO DO CRESCIMENTO; G) CRESCIMENTO, H) SEPARAÇÃO DE FASE, SUSPIRO E GELIFICAÇÃO; I) CURA.

TABELA 3 – DESCRIÇÃO DETALHADA DAS ETAPAS DE FORMAÇÃO DA ESPUMA FLEXÍVEL

ETAPAS	MISTURA	CREME	CRESCIMENTO	SUSPIRO	CURA E PÓS CURA
TEMPO	0	10 s		60 s	HORAS A DIAS
FENÔMENOS FÍSICOS	DISPERSÃO DAS BOLHAS E REAGENTES	MUDANÇA DE COR	AUMENTO DA VISCOSIDADE	ABERTURA DAS CÉLULAS AUMENTO DO MÓDULO	AUMENTO DO SUPORTE DE CARGA
FENÔMENOS CINÉTICOS	COLISÕES DAS MOLÉCULAS	REAÇÃO ÁGUA + ISOCIANATO		REAÇÃO POLIOL + ISOCIANATO E AUMENTO DA MASSA MOLAR	DIFUSÃO
MORFOLOGIA		EXPANSÃO DAS BOLHAS	FORMAÇÃO DOS DOMÍNIOS RÍGIDOS	PRECIPITAÇÃO DA POLIURÉIA	RUPTURA DA MEMBRANA DAS CÉLULAS

FONTE: Villar, 2002

Por se tratar de um material versátil, de baixo custo, de fácil preparo e economicamente viável, a síntese de espumas de poliuretano direcionada com modificações com enxofre ou óxido de zinco se torna uma alternativa prática para a produção de filtros para o gás natural, visando a redução ou até mesmo a eliminação de mercúrio e de compostos à base de enxofre. A aplicação destes filtros seria após a passagem do GN pela rede de distribuição e imediatamente antes de sua aplicação direta como combustível ou como fonte de geração de hidrogênio, como no caso das células a combustível.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO PRINCIPAL

Este trabalho tem por objetivo principal o desenvolvimento de materiais poliméricos à base de poliuretano, de baixo custo, de fácil preparação e manuseio capazes de remover mercúrio e compostos à base de enxofre do gás natural pelo fenômeno de adsorção.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar espuma de poliuretano padrão, sem modificações direcionadas à aplicação do produto, com características físico-químicas adequadas à passagem de gás natural.
- Sintetizar espumas flexíveis de poliuretano modificadas por meio da incorporação de enxofre puro para remoção de mercúrio do gás natural.
- Sintetizar espumas de poliuretano modificadas pela adição de óxido de zinco para remoção dos compostos à base de enxofre do gás natural.
- Caracterizar as espumas de poliuretano sintetizadas (modificadas ou não) por meio de análises térmicas, morfológicas, químicas e mecânicas.
- Avaliar a eficiência das espumas sintetizadas no processo de adsorção de mercúrio e compostos à base de enxofre presentes no gás natural

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 SÍNTESE DAS ESPUMAS FLEXÍVEIS DE POLIURETANO

3.1.1 Síntese da Espuma Flexível de Poliuretano Padrão

Foram testadas diversas formulações até que a proporção ideal dos componentes fosse atingida para a aplicação desejada. Os componentes da espuma padrão foram: polioli polipropilenoglicol (PPG - $M_n \sim 1.000$), glicerina, silicone, catalisador (trietileno diamina (TEDA) ou octanoato de estanho), água, ciclopentano e diisocianato de 4-4' difenilmetano (MDI), utilizados sem tratamento prévio. A composição final da espuma uretânica (proporção dos reagentes envolvidos) não foi detalhada por se tratar do desenvolvimento de um produto comercial, cuja patente será posteriormente requerida. As espumas foram preparadas pelo método “one-shot”, ou seja, os reagentes foram misturados de uma só vez. Os testes iniciais foram feitos em copos descartáveis de poliestireno (PS). As sínteses foram conduzidas por meio da variação das proporções entre os componentes de modo a obter uma espuma flexível, com células abertas e boa porosidade. As espumas resultantes de cada variação foram testadas pela passagem de nitrogênio gasoso para verificação da permeabilidade.

3.1.2 Síntese das Espumas Flexíveis de Poliuretano Modificadas para Adsorção de Mercúrio

Na síntese das espumas modificadas, foi utilizada a composição da espuma padrão. Após a mistura dos componentes PPG ($M_n \sim 1.000$), glicerina, silicone, água e TEDA, foi adicionado enxofre pulverizado (Lee *et al.*, 2002) (passante em peneira com abertura de 0,177 mm). A mistura foi vertida em um molde de PVC com diâmetro de 50 mm e comprimentos que variaram entre 5, 10 e 25 cm. Em seguida foi adicionado o ciclopentano e finalmente o MDI. A agitação manual foi mantida até que o ponto de creme fosse atingido, caracterizado pela formação de bolhas seguido do aumento de volume. As espumas foram preparadas em temperatura ambiente. Foram sintetizadas espumas de poliuretano contendo teores de enxofre (código EPS) de 1%, 2%, 3%, 5%, 7%, 10% e 15% (m/m) em relação à soma das massas dos constituintes da espuma padrão.

3.1.3 Síntese das Espumas Flexíveis de Poliuretano Modificadas para Adsorção de Compostos à Base de Enxofre

Estas espumas foram preparadas partindo-se da composição da espuma de poliuretano padrão.

Os componentes PPG, glicerina, silicone, água e TEDA, foram misturados e após isto, foi adicionada a massa correspondente de óxido de zinco (Wendt *et al.*, 2002; Melo et al. 2006) (passante em peneira com abertura de 0,177 mm). A massa polimérica foi vertida em moldes de PVC com diâmetro de 50 mm e comprimentos que variaram entre 5, 10 e 25 cm. Em seguida foi adicionado o ciclopentano e finalmente o MDI. A agitação manual foi mantida até que o ponto de creme fosse atingido, caracterizado pela formação de bolhas seguido do aumento de volume. A reação foi conduzida em temperatura ambiente. As espumas de poliuretano modificadas foram sintetizadas contendo 1%, 2%, 3%, 5%, 7%, 10% e 15% (m/m) em massa de óxido de zinco (código EPO) em relação à soma das massas dos constituintes da espuma padrão.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS ESPUMAS DE POLIURETANO PADRÃO E MODIFICADAS

3.2.1 Análises Térmicas

3.2.1.1 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica das espumas padrão e modificadas foi conduzida em equipamento Netzsch-Geratebau GmbH Thermal Analysis, em atmosfera oxidante com temperatura inicial de 20 °C e final de 900 °C com variação de 10 °C por minuto.

3.2.1.2 Análise por calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Para a análise das espumas padrão e modificadas foi utilizado o equipamento Netzsch-Geratebau mod DSC 204 F1, em condições de atmosfera oxidante com temperatura inicial de -100 °C e final de 60 °C com variação de 20 °C/min.

3.2.2 Análises Microscópicas

3.2.2.1 Análise por microscopia óptica (MO)

Foram cortadas amostras com aproximadamente 1 mm de espessura das espumas de poliuretano. A análise por microscopia óptica foi realizada por meio de um microscópio da marca Olympus mod CH30RF100 com transmissão de luz. As amostras foram analisadas com aumento de 40 vezes para verificação da abertura e do formato das células das espumas sintetizadas.

3.2.2.2 Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada a espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

Foram cortados corpos de prova das espumas de poliuretano com aproximadamente 10 x 3 x 3 mm e, em seguida, estes foram congelados em nitrogênio líquido. As amostras foram quebradas e suas superfícies de fratura foram submetidas a um processo de metalização por meio de recobrimento com ouro. A visualização destas superfícies foi conduzida em um microscópio eletrônico de varredura JEOL mod JSM 6360-LV acoplado a um sistema de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) o qual permite elucidação da composição elementar da região visualizada.

3.2.3 Determinação do Teor de Agente Adsorvente Incorporado à Espuma de Poliuretano Padrão

3.2.3.1 Determinação do teor de enxofre puro adicionado à espuma de poliuretano para remoção de mercúrio

As espumas de poliuretano contendo enxofre foram analisadas em equipamento Ströhlein mod CS-mat 6250 específico para determinação de carbono e enxofre, pela queima da amostra em forno de indução eletromagnética e detecção por infravermelho.

3.2.3.2 Determinação do teor de óxido de zinco adicionado à espuma de poliuretano para remoção de compostos á base de enxofre

As concentrações médias de zinco nas espumas de poliuretano sintetizadas contendo óxido de zinco foram determinadas pela da técnica de absorção atômica por atomização em chama em aparelho Perkin Elmer mod 4100.

3.2.4 Ensaio de Compressão das Espumas de Poliuretano Padrão e Modificadas

Foram preparados corpos de prova das espumas em moldes com 50 mm de diâmetro e 100 mm de altura. Os corpos de prova foram testados para avaliação da resistência à compressão utilizando equipamento INSTRON modelo 4467 com célula de carga de 100 KgF (Figura 10).

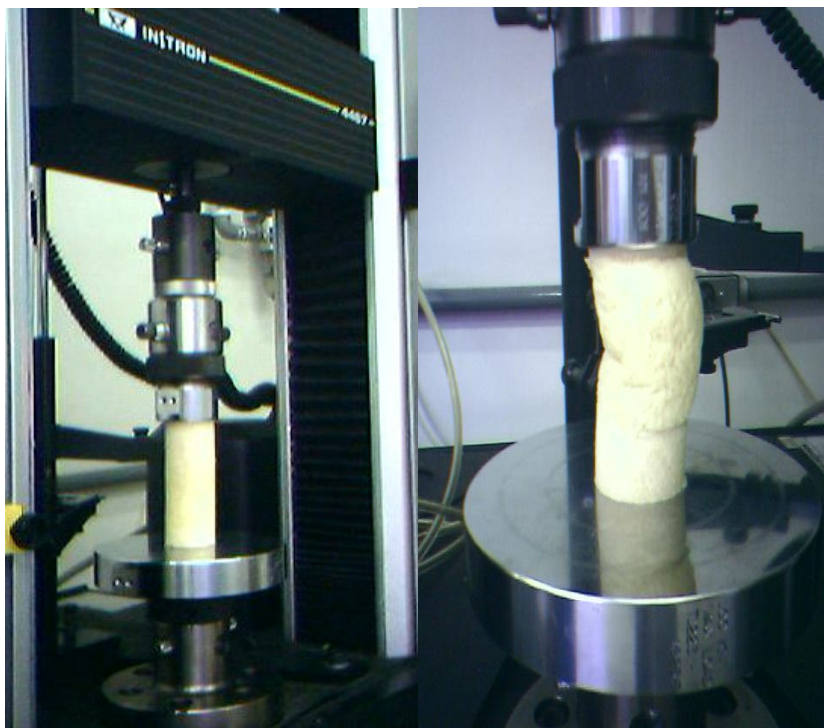


FIGURA 10 – ENSAIO DE COMPRESSÃO NAS ESPUMAS DE POLIURETANO SINTETIZADAS

A aplicação de peso nas espumas foi feita até compressão de 30 mm do corpo de prova (30% do comprimento inicial) (ASTM D 3574 – 95 Test C).

3.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO DOS CONTAMINANTES DO GÁS NATURAL NAS ESPUMAS DE POLIURETANO PADRÃO E MODIFICADAS

3.3.1 Ensaio de Adsorção de Mercúrio na Espuma Modificada pela Adição de Enxofre Puro

3.3.1.1 Preparação da amostra padrão de gás contendo mercúrio

Um cilindro metálico sob vácuo foi adaptado a um recipiente lacrado contendo mercúrio metálico (Figura 11). Neste foi inserida uma agulha conectada a uma seringa de vidro ligada a uma válvula de três vias (Figura 12). Por meio de sucção a atmosfera de mercúrio na forma de vapor contida no recipiente foi passada para o cilindro metálico (Bisinoti, 2002).

Essa operação foi repetida várias vezes para que uma maior quantidade de mercúrio fosse transferida para o interior do cilindro. Em seguida o cilindro foi preenchido com uma mistura padrão de hidrocarbonetos composta por metano (89,3% v/v), etano (4,7% v/v), propano (1,6% v/v), butano (0,2% v/v), gás carbônico (1,5% v/v), nitrogênio (2,6% v/v) e hidrocarbonetos maiores (0,1% v/v) (White Martins) para compor a amostra padrão de GN contaminado com mercúrio.

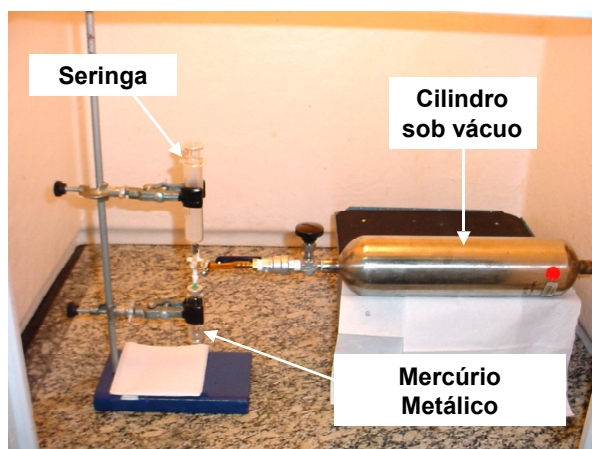


FIGURA 11 – SISTEMA MONTADO PARA A PREPARAÇÃO DA AMOSTRA PADRÃO DE GÁS CONTENDO MERCÚRIO.

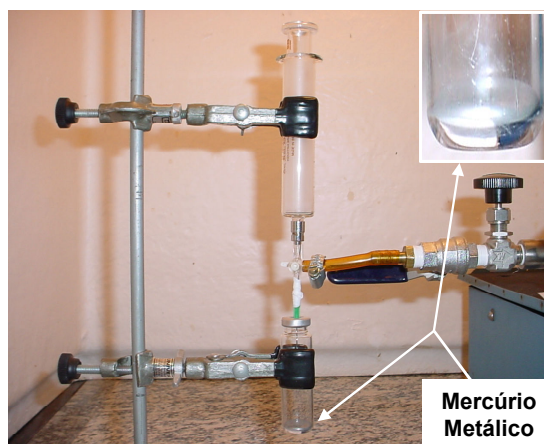


FIGURA 12 – VISUALIZAÇÃO DO RECIPIENTE CONTENDO MERCÚRIO METÁLICO

3.3.1.2 Passagem do gás padrão pela espuma para a remoção de mercúrio

Inicialmente a amostra padrão de gás contendo mercúrio foi coletada em um erlenmeyer contendo 50 mL de uma solução 2% (m/m) de permanganato de potássio em ácido sulfúrico 10% (v/v) (Karatza, et al., 2000; López-Antón et al., 2002) (Figura 13). O fluxo do gás foi controlado com a utilização de um rotâmetro. O procedimento foi repetido com o gás passando pelo filtro contendo a espuma de poliuretano (Figura 14).

As soluções resultantes foram analisadas diretamente por absorção atômica por geração de vapor à frio (CVAAS) (Karatza, et al., 2000; Takase et al., 2002) em aparelho Perkin Elmer mod 4100 para determinação do teor de mercúrio.

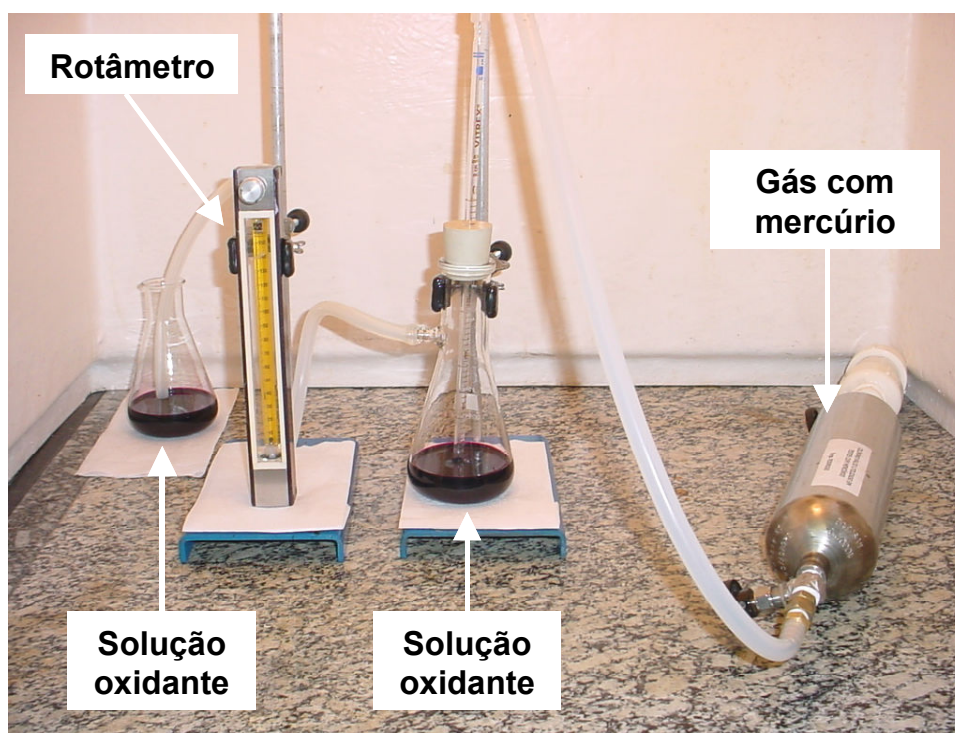


FIGURA 13 – SISTEMA MONTADO PARA A PASSAGEM DA AMOSTRA GASOSA PADRÃO CONTENDO MERCÚRIO DIRETAMENTE PARA A SOLUÇÃO OXIDANTE

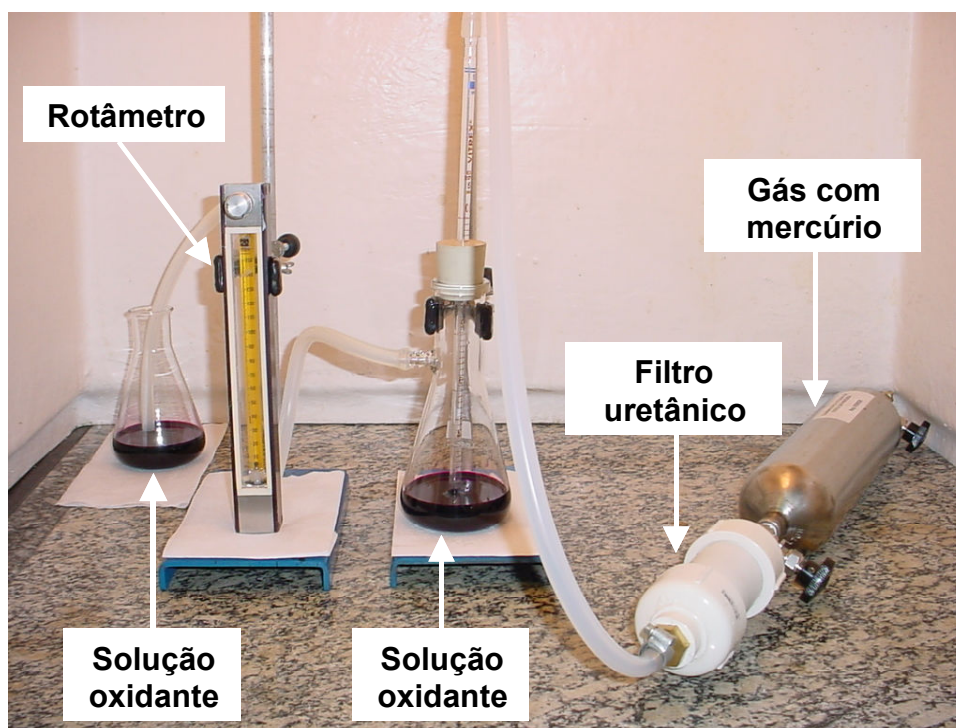


FIGURA 14 – SISTEMA MONTADO PARA A PASSAGEM DA AMOSTRA GASOSA PADRÃO CONTENDO MERCÚRIO PELA ESPUMA DE POLIURETANO

3.3.1.3 Determinação do teor de mercúrio adsorvido na espuma de poliuretano padrão testada

Este ensaio define o teor de mercúrio efetivamente adsorvido pelo polímero por meio da análise direta da espuma após digestão em água régia. A espuma padrão utilizada para o teste de adsorção de mercúrio (item 3.3.1.2.) foi removida do molde de PVC, cortada (Figura 15) e mergulhada em uma mistura de ácidos clorídrico e nítrico e mantida imersa à temperatura ambiente por tempo necessário para solubilização da amostra. O ataque ácido levou à formação de uma fase líquida (Figura 16 – B) e outra sólida sobrenadante (Figura 16 – A), a qual foi lavada com água destilada. Tanto a fase B quanto o extrato da lavagem da fase A foram analisados por absorção atômica por geração de vapor a frio em aparelho Perkin Elmer mod 4100 para determinação da concentração de mercúrio.



FIGURA 15 – ESPUMA DE POLIURETANO CORTADA APÓS ENSAIO DE ADSORÇÃO DE MERCÚRIO

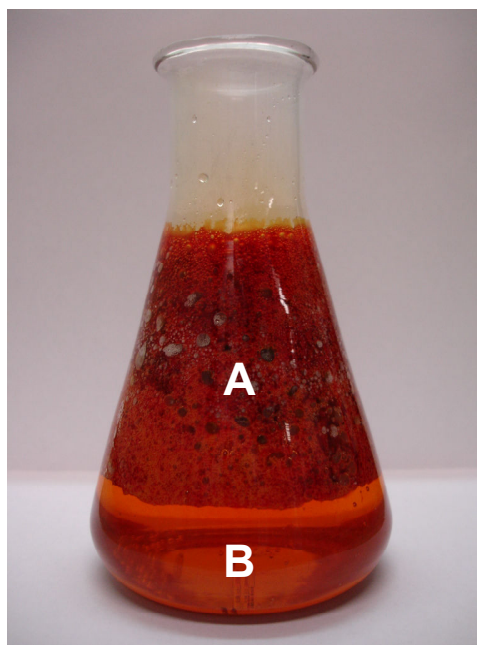


FIGURA 16 – ESPUMA DE POLIURETANO MISTURADA COM ÁGUA RÉGIA

3.3.1.4 Determinação do teor de mercúrio adsorvido na espuma de poliuretano padrão

Foi adicionado 1 mL de solução padrão de mercúrio 1 ppm a uma amostra de espuma padrão de poliuretano. Esta amostra foi submetida ao ensaio citado no item 3.3.1.3 para verificação da taxa de recuperação do mercúrio adicionado.

3.3.2 Ensaio de Adsorção de Mercaptanas na Espuma Modificada pela da Adição de Óxido de Zinco

O filtro de PVC contendo a espuma de poliuretano modificada com óxido de zinco foi adaptado a um cilindro (Figura 17) contendo amostra padrão de uma mistura de mercaptanas (White Martins) nas concentrações de 3,16 mg/m³ de isopropil mercaptana, 28,52 mg/m³ de terc-butil mercaptana e 8,26 mg/m³ de n-propil mercaptana, tendo nitrogênio como balanço da mistura.

A mistura gasosa foi passada através da espuma com fluxo controlado e analisada diretamente em um cromatógrafo em fase gasosa Trace Ultra GC acoplado a um detector de fotoionização em chama (DFC) e coluna capilar de 30m x 0,250mm x 0,25µm com fase estacionária de dimetilpolisiloxano (ASTM D 6228), visando a quantificação dos compostos à base de enxofre. O ciclo de passagem de gás foi repetido até a saturação da espuma.

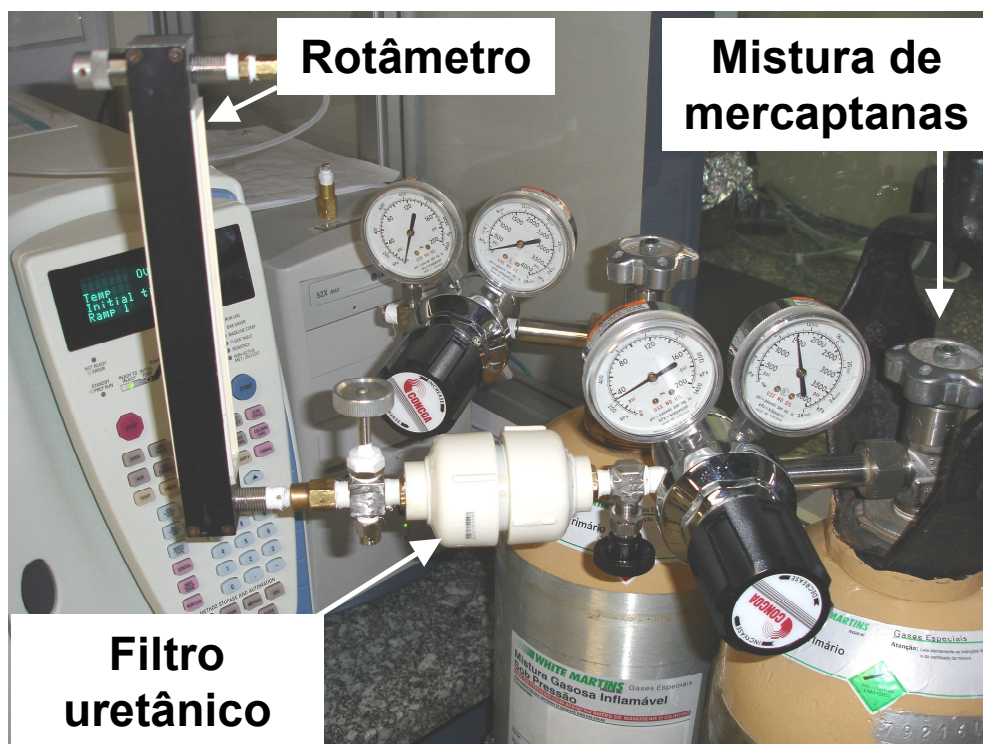


FIGURA 17 – SISTEMA MONTADO PARA A PASSAGEM DA AMOSTRA GASOSA PADRÃO CONTENDO MERCAPTANAS PELA ESPUMA DE POLIURETANO

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 PREPARAÇÃO DAS ESPUMAS DE POLIURETANO

4.1.1 Espuma Flexível de Poliuretano Padrão

A preparação da espuma de poliuretano padrão é diretamente dependente de diversos fatores os quais podem alterar as propriedades do produto final. Fatores como a quantidade e a ordem de adição dos reagentes, a velocidade de agitação, o tempo de reação, o molde utilizado e a presença de aditivos podem ser manipulados para que seja obtida uma espuma com características próprias para a utilização desejada. Assim, são mostradas na Figura 18 alguns exemplos de aspectos de espumas obtidas considerando uma variação na formulação tendo sido gerados produtos fora dos padrões desejáveis.

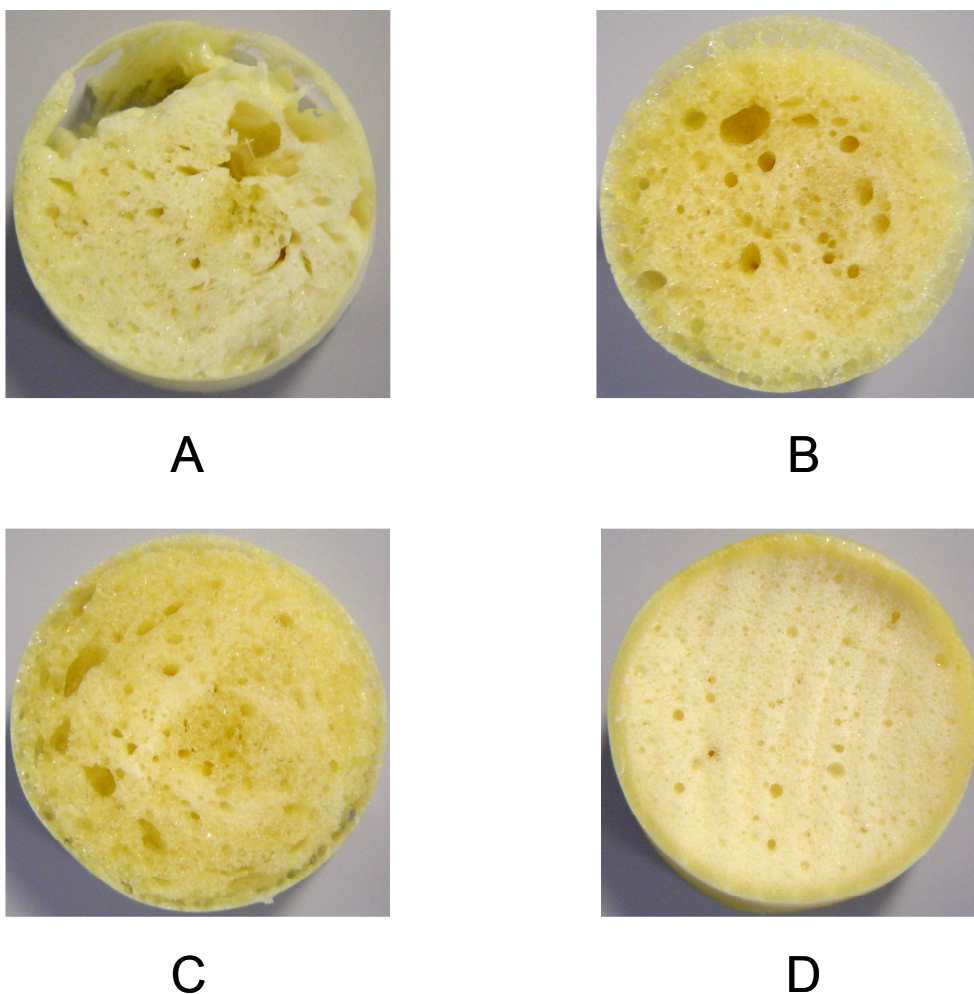


FIGURA 18 – RESULTADO DE TESTES DE FORMULAÇÕES DA ESPUMA PADRÃO: A) ADIÇÃO DE MAIOR QUANTIDADE DE ÁGUA; B) ADIÇÃO DE MAIOR QUANTIDADE DE CICLOPENTANO; C) ADIÇÃO DE MAIOR QUANTIDADE DE CATALISADOR E D) ADIÇÃO DE MENOR QUANTIDADE DE MDI

É mostrado na Figura 18A, a influência da adição de uma maior quantidade de água na formulação, o que gerou uma espuma com porosidade não homogênea e cavidades disformes devido à maior geração de gás carbônico no meio polimérico. Da mesma forma a Figura 18B representa um produto com poros de tamanhos diversos resultante da adição de uma maior quantidade de agente expensor (ciclopentano). Com a adição de uma maior quantidade de catalisador, a espuma se tornou rígida e com células fechadas (Figura 18C). No outro exemplo mostrado na Figura 18D, o produto formado com a adição de uma menor quantidade de MDI, gerou uma espuma com poros excessivamente pequenos (o que impede a passagem de gás), além de apresentar maciez elevada e baixa resistência à compressão.

Após diversas alterações na quantidade e na ordem de adição dos componentes das espumas de poliuretano, foi definida a formulação ideal para o uso desejado, ou seja, a passagem sem restrição considerável no fluxo de GN. Como citado no item 3.1.1, a composição final da espuma uretânica (proporção dos reagentes envolvidos) não foi detalhada por se tratar do desenvolvimento de um produto comercial, cuja patente será posteriormente requerida.

Neste contexto, as espumas apresentaram uma boa homogeneidade tanto no tamanho quanto na distribuição dos poros. A homogeneidade das cavidades pode ser visualizada na Figura 19.



FIGURA 19 – CORTE TRANSVERSAL DA ESPUMA FLEXÍVEL DE POLIURETANO SINTETIZADA

4.1.1.1 Análise da espuma flexível de poliuretano padrão por microscopia óptica (MO)

A obtenção de espumas uretânicas resulta da mistura de diversos reagentes, que desempenham funções distintas e que, influenciam diretamente no comportamento mecânico e morfológico do produto final. A técnica de microscopia óptica (MO) foi útil na determinação rápida de propriedades como abertura média das células, que é um importante parâmetro neste trabalho, visto que a espuma deve permitir a passagem do gás. A análise é feita por meio da passagem de luz por uma amostra de espuma com aproximadamente 1 mm de espessura. O maior contraste formado entre a superfície polimérica e a cavidade da espuma caracteriza células do tipo abertas (Figura 20A), e o menor indica obstrução do feixe luminoso por formação de filmes que recobrem os poros da espuma, caracterizando, células do tipo fechadas (Figura 20B).

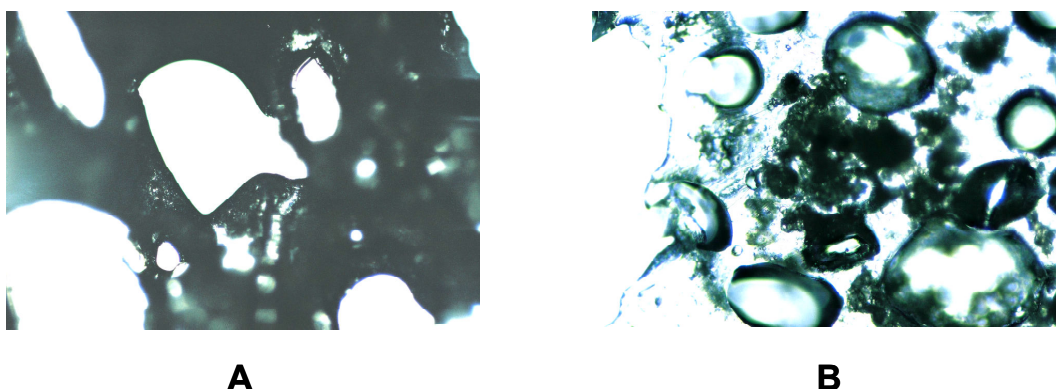


FIGURA 20 – MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MICROSCOPIA ÓPTICA - A) DETALHE DA ESPUMA COM CÉLULAS ABERTAS (40X); B) DETALHE DA ESPUMA COM CÉLULAS FECHADAS (40X)

4.1.1.2 Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada a espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

Pode ser observado nas Figuras 21 e 22 que a abertura de células é intrínseca da espuma padrão como um todo, e não somente de certas áreas. Este tipo de análise morfológica indica também que possivelmente o gás permeia pela espuma em caminhos aleatórios.

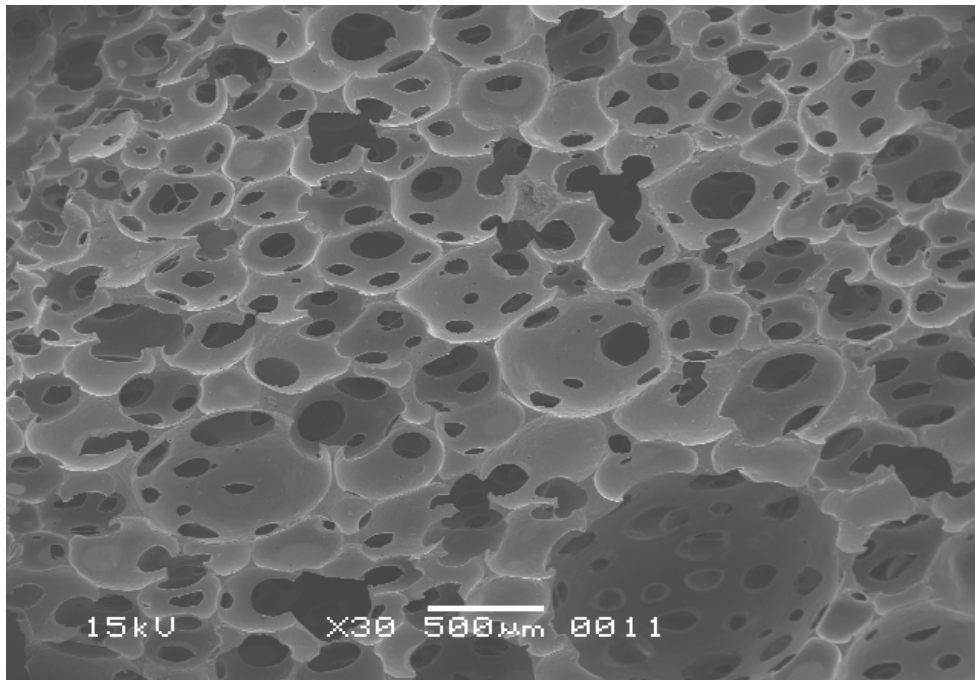


FIGURA 21- MICROGRAFIA OBTIDA POR MEV DA ESPUMA DE POLIURETANO PADRÃO (30X)

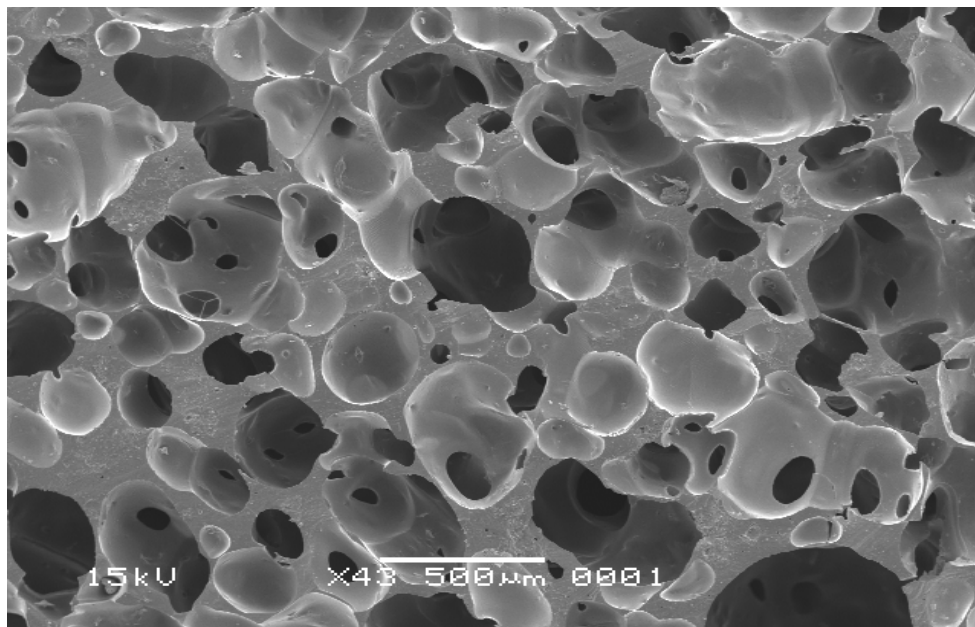


FIGURA 22 - MICROGRAFIA OBTIDA POR MEV DA ESPUMA DE POLIURETANO PADRÃO (43X)

É mostrado nas Figuras 23 e 24 que a superfície da espuma padrão é homogênea contendo poucas rugosidades características da matriz polimérica.

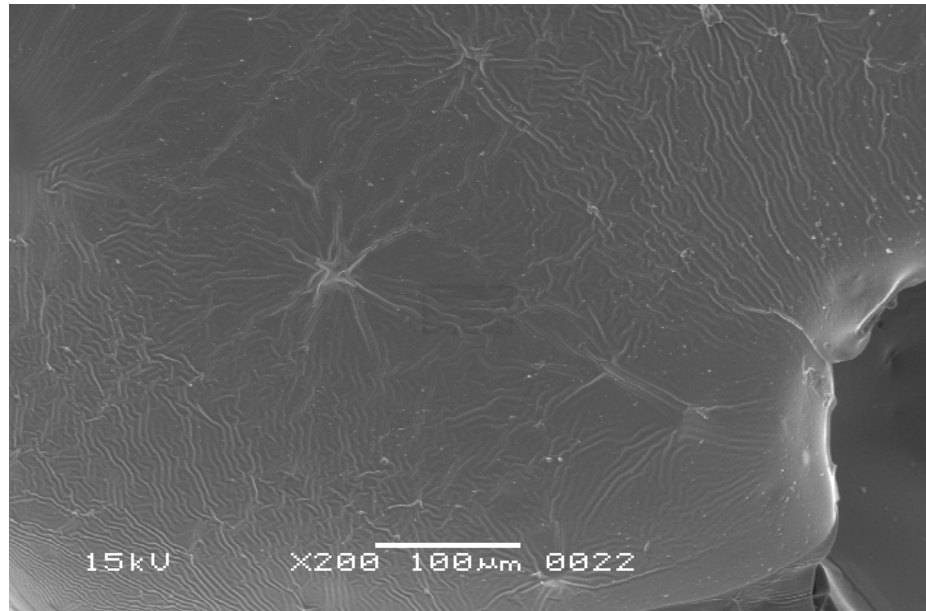


FIGURA 23 – MICROGRAFIA OBTIDA POR MEV DA ESPUMA DE POLIURETANO PADRÃO (200X)

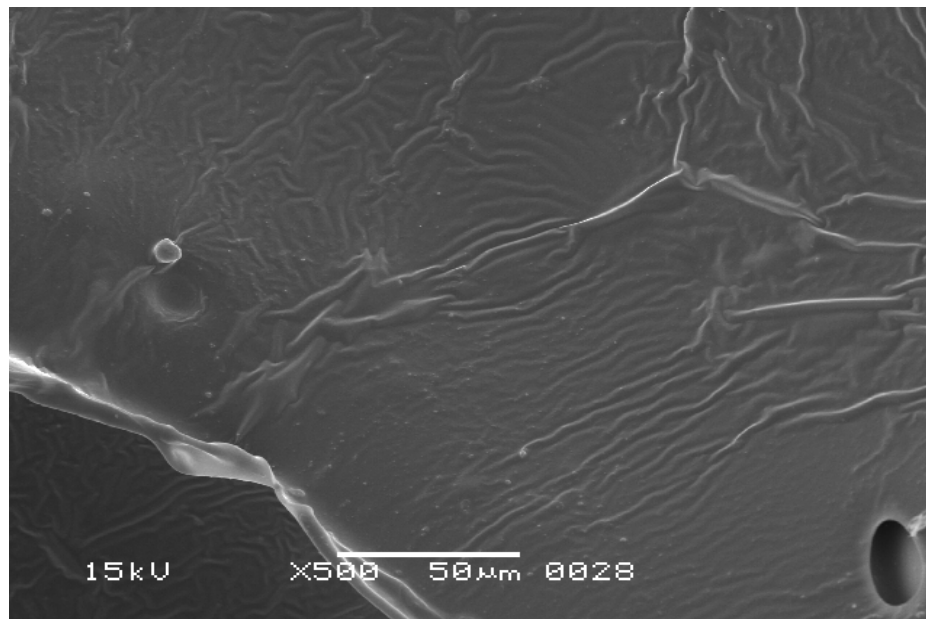


FIGURA 24 – MICROGRAFIA OBTIDA POR MEV DA ESPUMA DE POLIURETANO PADRÃO (500X)

4.1.2 Espuma Flexível de Poliuretano Modificada pela Adição de Enxofre para Adsorção de Mercúrio

Inicialmente na síntese das espumas contendo enxofre para adsorção de mercúrio, foi utilizado o catalisador octanoato de estanho (bis 2-etilhexanoato de estanho) (Figura 25). Compostos de estanho são bastante ativos na promoção de reação de gelificação, porém são muito sensíveis com respeito à estabilidade hidrolítica. Na presença de água ou umidade o estanho é oxidado facilmente (Vilar, 2002).

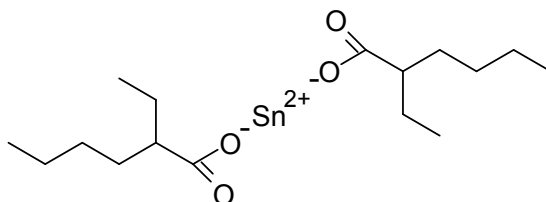


FIGURA 25 – ESTRUTURA QUÍMICA DO CATALISADOR OCTANOATO DE ESTANHO (II)

Durante a reação de polimerização, o tempo da transição entre os estados de crescimento e gelificação foi excessivamente alto e gerou uma espuma disforme com células fechadas. Houve também, a precipitação de um sólido de coloração escura. O sólido foi isolado, lavado com tolueno e caracterizado por espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Esta análise revelou a presença de picos característicos de estanho e enxofre (Figura 26).

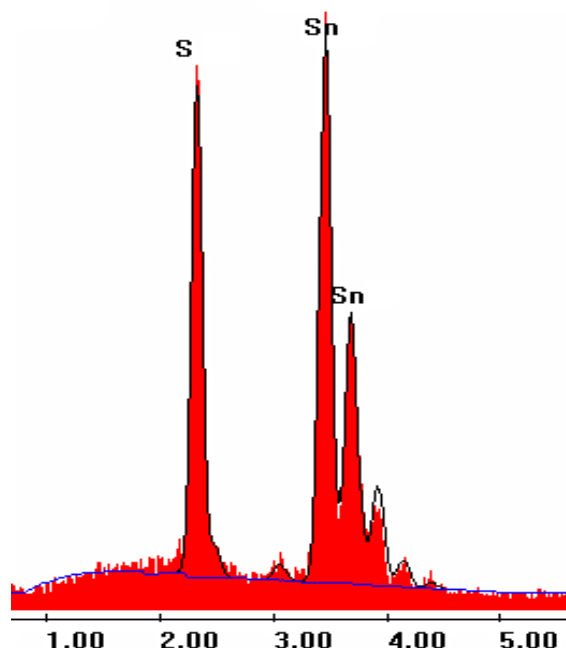


FIGURA 26 – ESPECTRO DE EDS DO PRECIPITADO DE SULFETO DE ESTANHO

A análise elementar do sólido por meio da técnica de EDS, indicou a composição em massa aproximada de 82% de estanho e 18% de enxofre. A estequiometria do composto sulfeto de estanho II puro indica a contribuição em massa de 78,7% do átomo de estanho e 21,3% do átomo de enxofre. Portanto esta informação é indicativa de que o sólido formado na reação de polimerização da espuma de poliuretano contendo enxofre seja sulfeto de estanho II (Reação 6). Segundo a literatura, o estanho reage com enxofre formando um precipitado marrom de sulfeto de estanho (II), (SnS), a partir de soluções não muito ácidas (Vogel, 1981).



Desta forma, o catalisador de reação organometálico foi substituído por um orgânico, a trietileno diamina (TEDA), uma amina terciária que age diretamente na aceleração do processo de expansão da espuma.

A principal função das aminas terciárias é controlar as etapas de crescimento e expansão da espuma. Todavia, também controlam as reações de formação de uréia e uretano/uréia, tendo, como consequência, papel relevante nas propriedades finais da espuma. Este catalisador promove fortemente a reação do isocianato com o polioliol, ou seja, a reação de formação do poliuretano. A trietileno diamina (TEDA) possui estrutura não impedida estericamente com os pares de elétrons nos átomos de nitrogênio disponíveis (Figura 27) para a ativação da ligação N=C do grupo isocianato o que aumenta consideravelmente sua ação catalítica. Após a ativação, o complexo reage imediatamente com o oxigênio ativo do polioliol promovendo a formação da ligação uretânica (Figura 28) (Vilar, 2002; Solomons 1996).

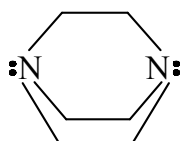


FIGURA 27 – FÓRMULA ESTRUTURAL DO CATALISADOR TRIETILENO DIAMINA

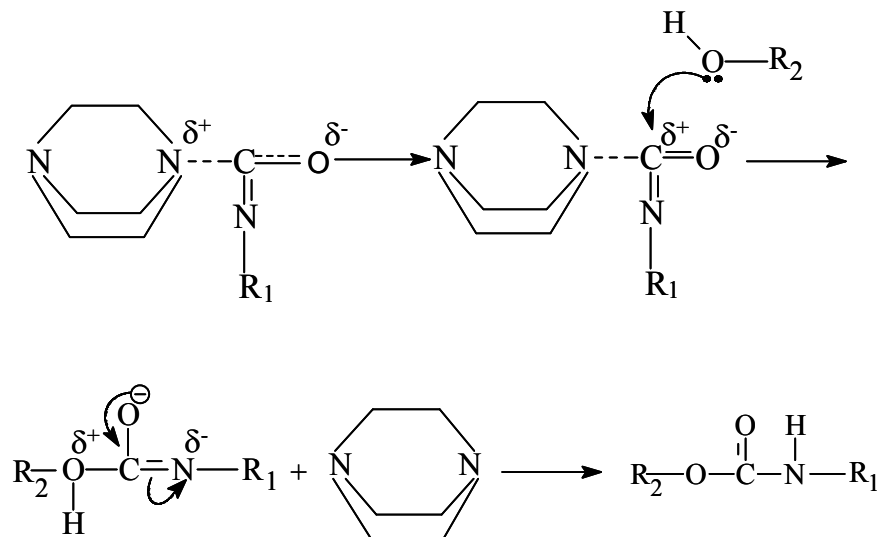


FIGURA 28 – MECANISMO DE REAÇÃO DE FORMAÇÃO DO POLIURETANO PELA AÇÃO DO CATALISADOR TRIETILENO DIAMINA

A substituição do catalisador alterou significativamente o processo de síntese das espumas contendo enxofre para adsorção de mercúrio, sendo que foram gerados produtos homogêneos e com boas características macroscópicas.

4.1.3 Espuma Flexível de Poliuretano Modificada pela Adição de Óxido de Zinco para Adsorção de Compostos à Base de Enxofre

As espumas sintetizadas contendo óxido de zinco apresentaram aspecto macroscópico similar ao da espuma padrão, ou seja, boa homogeneidade no tamanho e distribuição dos poros do material resultante.

4.2 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE AGENTE ADSORVENTE INCORPORADO À ESPUMA DE POLIURETANO PADRÃO

4.2.1 Determinação do Teor de Enxofre Puro Adicionado à Espuma de Poliuretano para Remoção de Mercúrio

As porcentagens reais de enxofre incorporadas às espumas, determinadas pela técnica de queima em forno de indução eletromagnética e detecção por infravermelho, podem ser visualizadas na Tabela 4.

TABELA 4 – TEORES DE ENXOFRE EM MASSA PRESENTES NAS ESPUMAS DE POLIURETANO DETERMINADOS POR QUEIMA EM FORNO DE INDUÇÃO ELETROMAGNÉTICA

Identificação	% real de enxofre na espuma
EPP	nd*
EPS 1%	0,4 ± 0,1
EPS 2%	1,1 ± 0,2
EPS 3%	2,6 ± 0,1
EPS 5%	5,1 ± 0,1
EPS 7%	7,3 ± 0,1
EPS 10%	10,2 ± 0,1
EPS 15%	14,7 ± 0,2

*nd – não detectado

Os resultados demonstram que toda a massa de enxofre adicionada, durante a síntese das espumas, foi incorporada à matriz polimérica. Esta distribuição pôde também ser observada pela análise de MEV.

4.2.2 Determinação do Teor de Óxido de Zinco Adicionado à Espuma de Poliuretano para Remoção de Compostos à Base de Enxofre

Os teores de zinco efetivamente incorporados à espuma foram determinados pela técnica de absorção atômica por atomização em chama e os resultados são mostrados na Tabela 5.

TABELA 5 – TEORES DE ÓXIDO DE ZINCO EM MASSA PRESENTES NAS ESPUMAS DE POLIURETANO DETERMINADOS POR ABSORÇÃO ATÔMICA

Identificação	% real de óxido de zinco na espuma
EPP	nd*
EPO 1%	1,4 ± 0,3
EPO 2%	2,4 ± 0,1
EPO 3%	3,5 ± 0,3
EPO 5%	5,8 ± 0,1
EPO 7%	8,2 ± 0,5
EPO 10%	10,1 ± 0,3
EPO 15%	14,1 ± 0,3

*nd – não detectado

As massas de óxido de zinco adicionadas foram calculadas em relação à soma das massas dos constituintes da espuma padrão (média de 48 gramas). Os valores encontrados para a concentração de óxido de zinco nas espumas de poliuretano mostraram que o sólido adicionado está bem distribuído na matriz polimérica, visto que para o ensaio, as amostras foram retiradas aleatoriamente por toda a extensão do polímero.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS ESPUMAS SINTETIZADAS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA ACOPLADA A EDS

4.3.1 Análise das Espumas de Poliuretano Modificadas pela Adição de Enxofre para Adsorção de Mercúrio

A Figura 29 representa uma região da espuma contendo 5% de enxofre (EPS 5%) para a adsorção de mercúrio com aumento de 100X. É possível notar a distribuição dos fragmentos de enxofre inseridos na matriz polimérica. Quando é aplicado um aumento de 1000 vezes, o perfil é mudado conforme Figura 30. Quando a espuma é sintetizada, uma grande quantidade de fragmentos de enxofre fica exposta e, portanto, disponível para a interação com o mercúrio contido no gás natural.

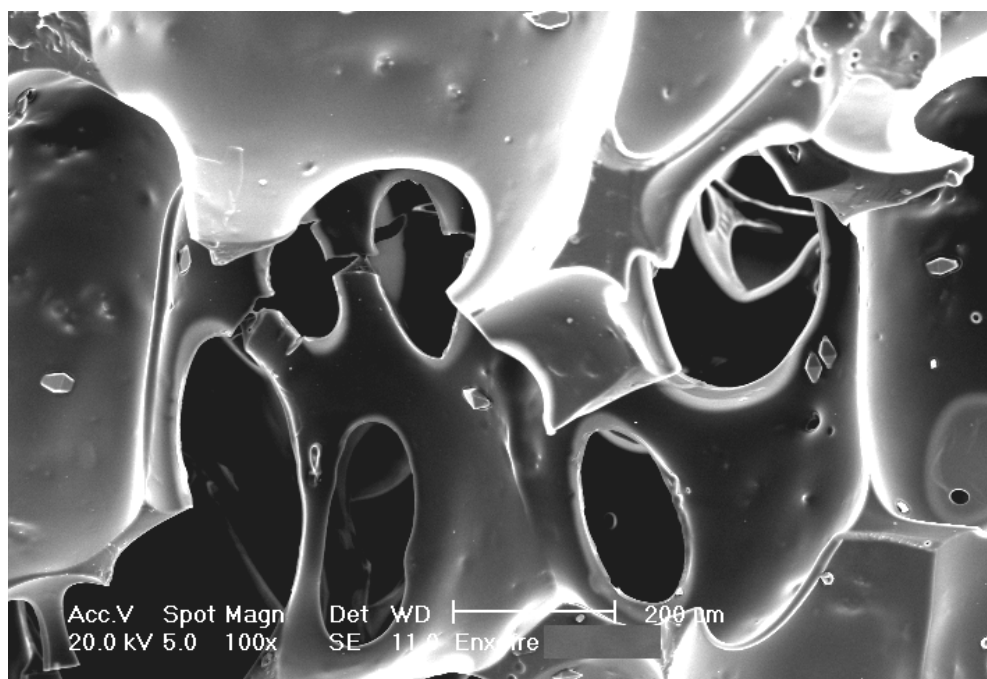


FIGURA 29 – MICROGRAFIA OBTIDA POR MEV DA ESPUMA DE POLIURETANO MODIFICADA COM 5% DE ENXOFRE PARA ADSORÇÃO DE MERCÚRIO (100X)

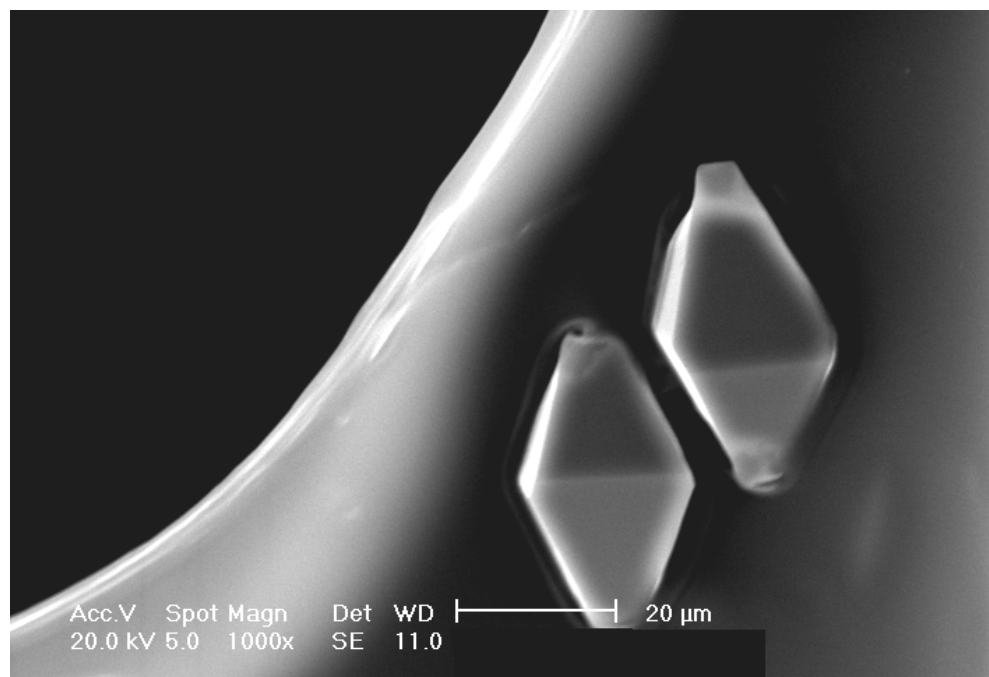


FIGURA 30 – MICROGRAFIA OBTIDA POR MEV DA ESPUMA DE POLIURETANO MODIFICADA COM 5% DE ENXOFRE PARA ADSORÇÃO DE MERCÚRIO (1000X)

O aumento de 1.000 vezes revela a forma romboédrica mais estável do enxofre, com cristais da ordem de 25 μm (Figura 30). A análise de EDS deste cristal mostrou a ocorrência de um pico característico de enxofre bem definido (Figura 31).

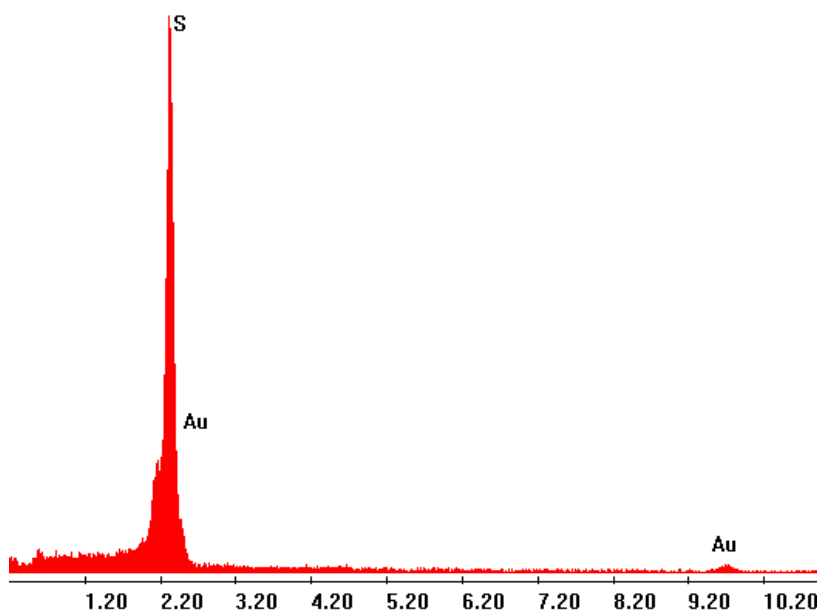


FIGURA 31 – ANÁLISE POR EDS DO CRISTAL DE ENXOFRE REPRESENTADO NA FIGURA 30

É representada na Figura 32 uma região da espuma de poliuretano contendo 15% de enxofre (EPS 15%). Pode ser visto que as partículas de enxofre estão distribuídas por toda a superfície da região analisada. Estes fragmentos estão presos à matriz polimérica e disponíveis para a interação com os átomos de mercúrio presentes no gás natural.

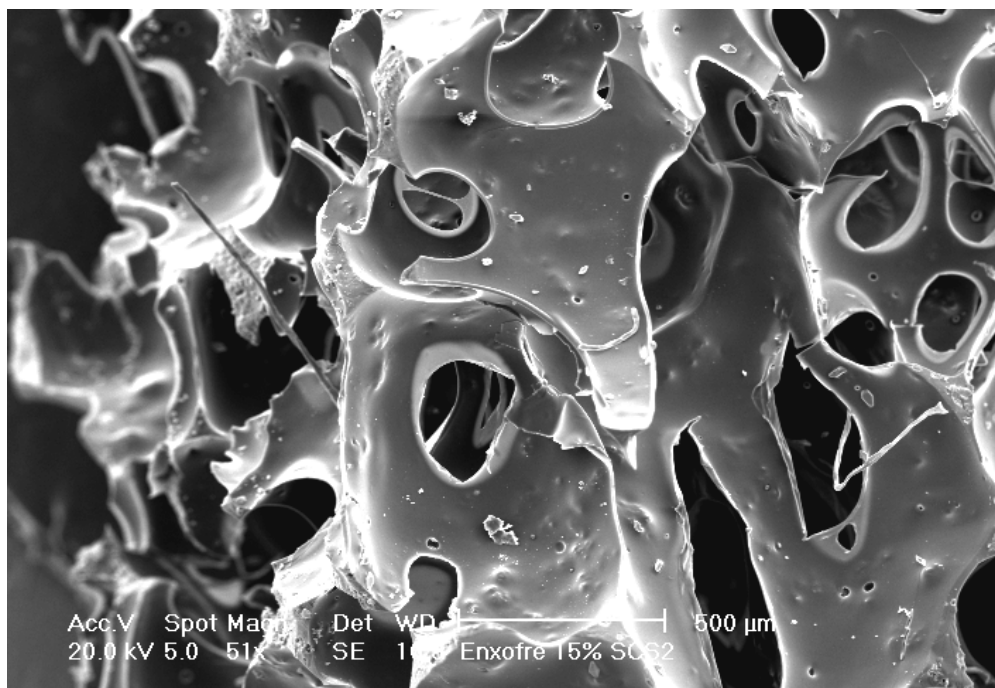


FIGURA 32 – MICROGRAFIA OBTIDA POR MEV DA ESPUMA DE POLIURETANO MODIFICADA COM 15% DE ENXOFRE PARA ADSORÇÃO DE MERCÚRIO (51X)

Foi realizado o ensaio de solubilidade do enxofre preso à matriz polimérica pela imersão de uma fração da espuma EPS 15% em dissulfeto de carbono (CS_2). A análise microscópica destas amostras revelou que os fragmentos de enxofre são desprendidos da matriz polimérica quando em contato com o solvente. Além disso, foi notada a contração da amostra após a extração e uma perda de massa da ordem de 12,7%, atribuída à abstração do enxofre. As Figuras 33 e 34 mostram regiões da espuma EPS 15% após o tratamento com CS_2 indicando que o enxofre pode ter sido retirado da superfície.

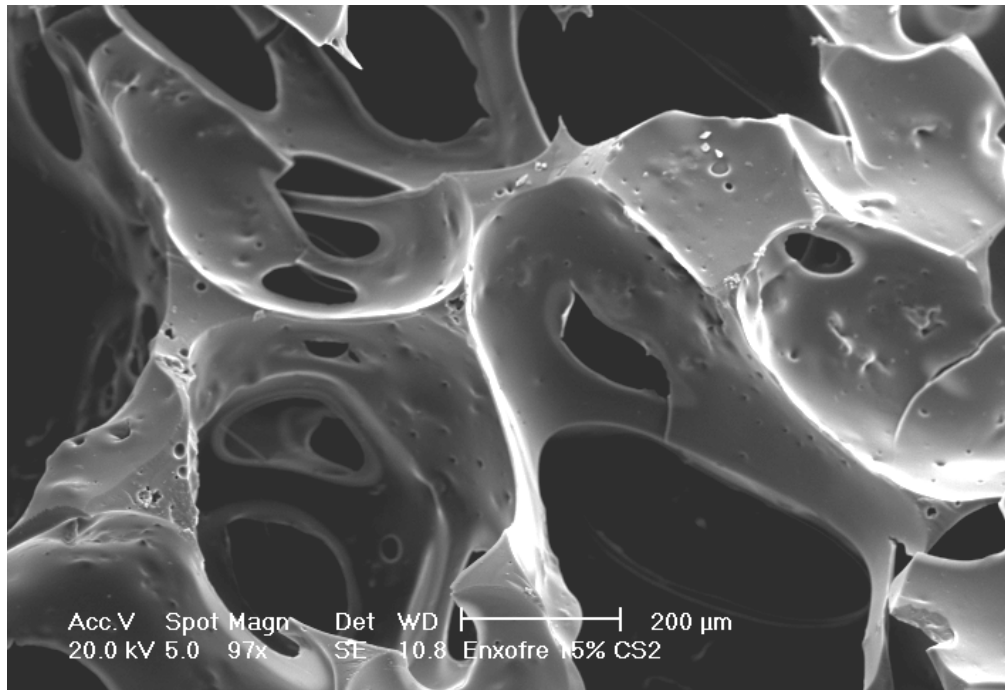


FIGURA 33 – MICROGRAFIA OBTIDA POR MEV DA ESPUMA DE POLIURETANO MODIFICADA COM 15% DE ENXOFRE PARA ADSORÇÃO DE MERCÚRIO APÓS EXTRAÇÃO COM CS₂ (97X)

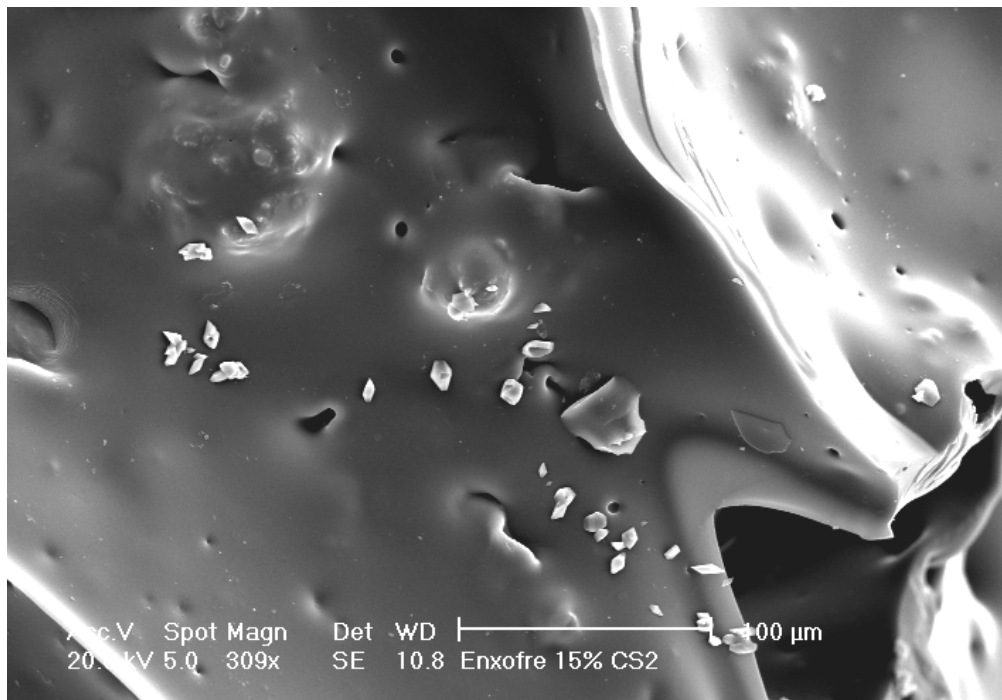


FIGURA 34 – MICROGRAFIA OBTIDA POR MEV DA ESPUMA DE POLIURETANO MODIFICADA COM 15% DE ENXOFRE PARA ADSORÇÃO DE MERCÚRIO APÓS EXTRAÇÃO COM CS₂ (309X)

O enxofre somente foi desprendido da matriz polimérica por meio da ação do solvente, pois testes foram realizados pela passagem de nitrogênio gasoso sob pressão de 120 PSI (aproximadamente 8 Kg/cm²) pelos filtros contendo a espuma modificada para adsorção de mercúrio, não sendo evidenciada a saída de enxofre.

Este ensaio de extração e a visualização por MEV mostrou que o enxofre está aderido à matriz polimérica, porém disponível para interagir com o mercúrio que eventualmente esteja presente no gás natural.

4.3.2 Análise das Espumas de Poliuretano Modificadas pela Adição de Óxido de Zinco para Adsorção de Compostos à Base de Enxofre

As espumas de poliuretano sintetizadas para a adsorção de compostos à base de enxofre foram também analisadas microscopicamente. A distribuição do óxido de zinco adicionado na matriz polimérica é uniforme como pode ser visualizado na Figura 35.

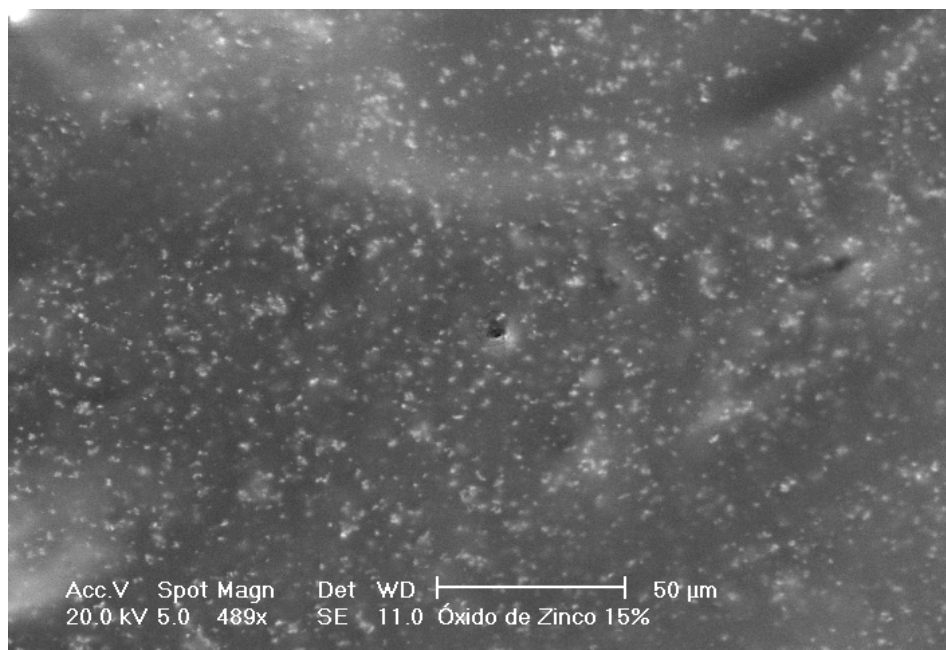


FIGURA 35 – MICROGRAFIA OBTIDA POR MEV DA ESPUMA DE POLIURETANO MODIFICADA COM 15% DE ÓXIDO DE ZINCO PARA ADSORÇÃO DE COMPOSTOS À BASE DE ENXOFRE (489X)

A distribuição do óxido de zinco sobre a matriz polimérica é comparativamente mais uniforme que a do enxofre (espuma modificada para adsorção de mercúrio) devido ao tamanho das partículas do óxido da ordem de 1,2 µm (enxofre 18,7 µm).

Pela utilização da técnica de EDS foi possível identificar a composição dos fragmentos presentes na espuma de poliuretano modificada pela adição de óxido de zinco (Figura 36). Seus fragmentos ficam homoganeamente distribuídos por toda a superfície da espuma.

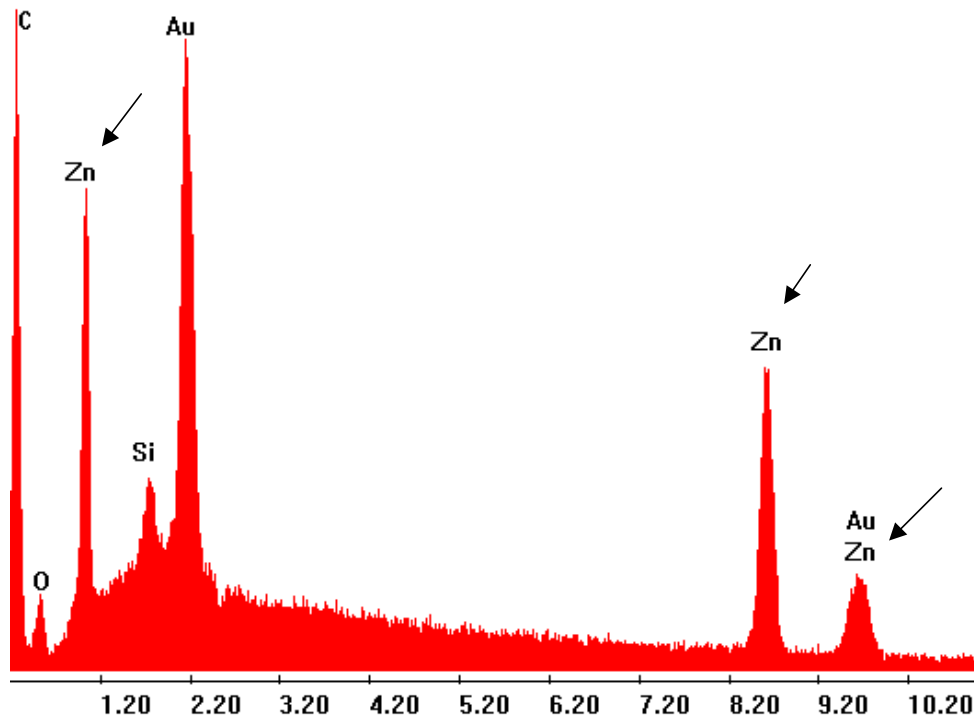


FIGURA 36 – ANÁLISE DE EDS DA SUPERFÍCIE DA ESPUMA DE POLIURETANO MODIFICADA PARA ADSORÇÃO DE COMPOSTOS À BASE DE ENXOFRE

A ocorrência de zinco na região analisada é evidenciada pela presença dos três picos característicos desse elemento no espectro de EDS. Os outros picos têm referência à superfície de ouro que recobre a amostra para análise de MEV e ao oxigênio, carbono e silício (silicone) presentes na matriz uretânica.

4.4 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DAS ESPUMAS DE POLIURETANO

4.4.1 Análise Termogravimétrica das Espumas Modificadas pela Adição de Enxofre para Adsorção de Mercúrio

A análise termogravimétrica das espumas confeccionadas para adsorção de mercúrio mostrou que a adição do enxofre alterou o perfil de perda de massa dos polímeros resultantes em comparação com a espuma padrão desenvolvida, conforme pode ser observado na Figura 37.

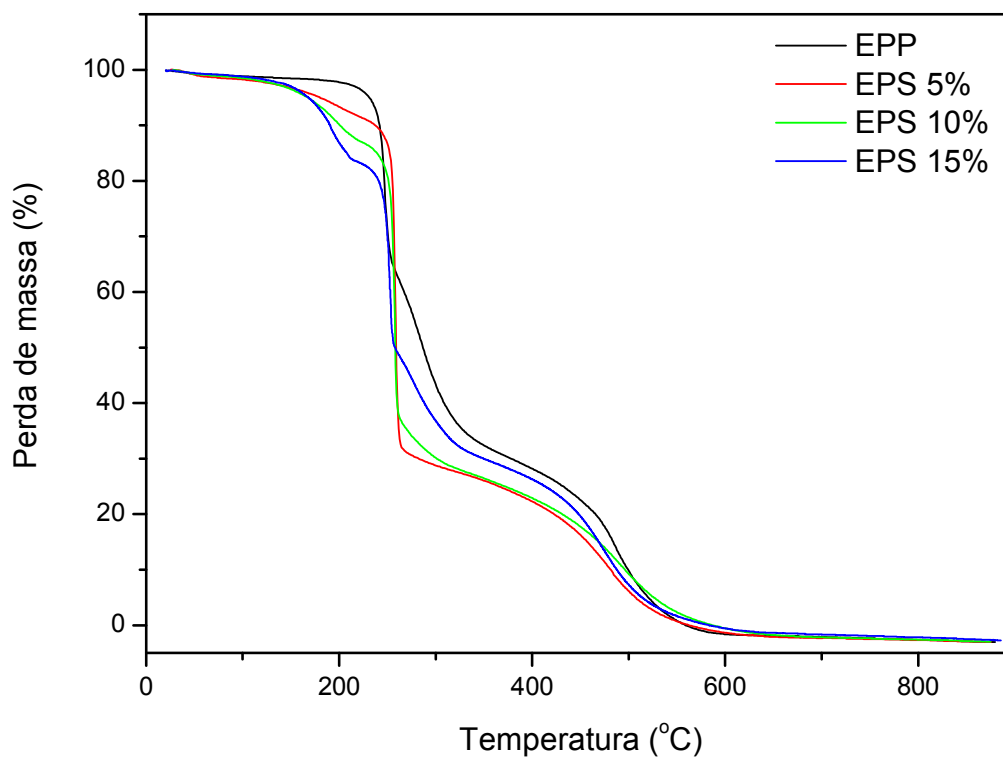


FIGURA 37 – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DAS ESPUMAS MODIFICADAS PARA ADSORÇÃO DE MERCÚRIO

Esta diferença na temperatura de perda de massa das espumas pode ser atribuída à diminuição da rigidez da estrutura intramolecular como consequência da inserção dos fragmentos de enxofre. Não foi notada a presença de resíduos de massa significativa na amostra.

Foi verificada uma maior perda de massa das espumas contendo enxofre na faixa de 115°C até 250°C quando comparadas à espuma pura. Este comportamento pode ser atribuído à perda de enxofre das amostras. Por meio da relação de perda de massa entre a espuma pura e as espumas modificadas, foi possível determinar a porcentagem aproximada de enxofre perdido em cada amostra nessa faixa de temperatura. Estes valores são indicativos de uma boa dispersão do enxofre na matriz polimérica, conforme mostrado na Tabela 6.

TABELA 6 – DETERMINAÇÃO DA PORCENTAGEM DE ENXOFRE INCORPORADO ÀS ESPUMAS DE POLIURETANO MODIFICADAS PARA ADSORÇÃO DE MERCÚRIO PELA TÉCNICA TERMOGRAVIMÉTRICA

Amostra	% de perda de massa Faixa de 115 - 250°C	% de perda de massa atribuída ao enxofre
Pura	8,1	0
EPS 5%	13,9	5,8
EPS 10%	18,7	10,7
EPS 15%	23,5	15,4

4.4.2 Análise Termogravimétrica das Espumas Modificadas pela Adição de Óxido de Zinco para Adsorção de Compostos à Base de Enxofre

É mostrado na Figura 38 o gráfico da análise termogravimétrica (TGA) das espumas modificadas para adsorção de compostos à base de enxofre.

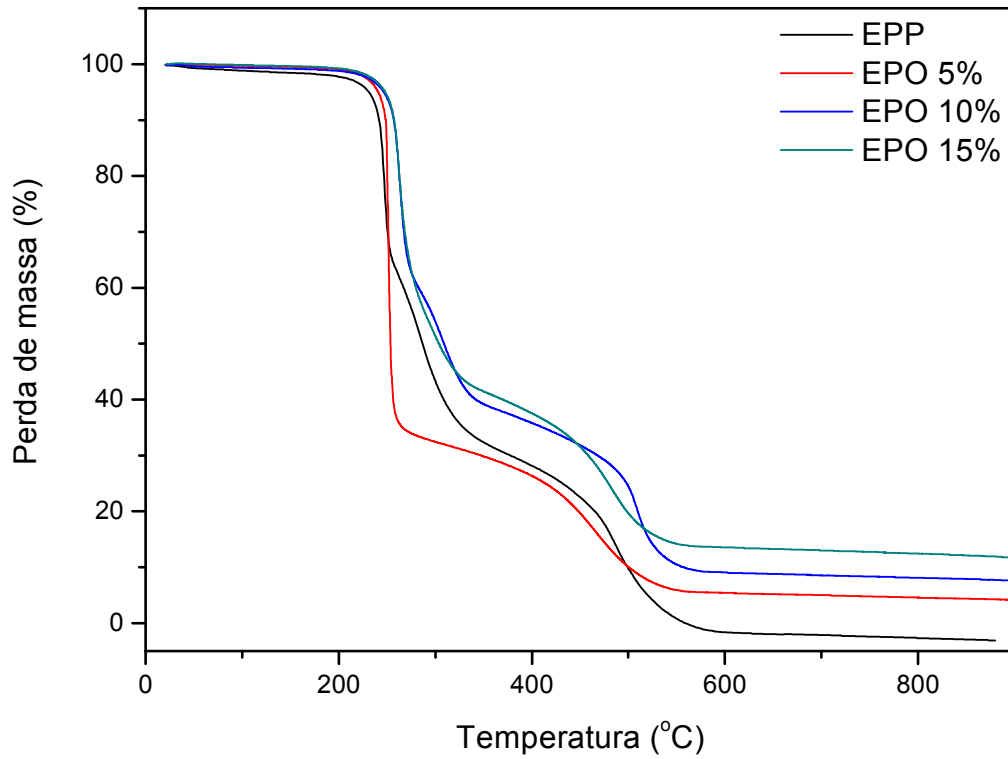
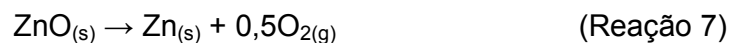


FIGURA 38 – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DAS ESPUMAS MODIFICADAS PARA ADSORÇÃO DE COMPOSTOS À BASE DE ENXOFRE

É possível notar que em todas as amostras com exceção da espuma pura (EPP) não houve a decomposição total dos materiais testados ao contrário do notado nas curvas de análise termogravimétrica das espumas modificadas por meio da adição de enxofre (Figura 37). Este comportamento indica a influência do óxido de zinco adicionado às espumas modificadas para adsorção de compostos à base de enxofre (Figura 38).

O óxido de zinco dissocia-se termicamente em zinco metálico e oxigênio a temperaturas elevadas segundo a reação 7.



Devido ao aquecimento do óxido de zinco a temperaturas acima de 573°C e à desorção de oxigênio do sólido, ocorre a formação de um excesso de zinco sólido e a mudança de coloração de branco a amarelo. O zinco formado pode passar do estado sólido para o gasoso em temperaturas em torno de 1000°C (ponto de evaporação do zinco) à pressão atmosférica e fluxo de gás inerte conforme experimentos de termogravimetria citados na literatura (Weindenkaff, et al. 1999; Haueter, et al. 1999).

Esta afirmação sugere que houve a formação de zinco sólido como resíduo da decomposição do óxido adicionado às espumas modificadas para adsorção de compostos à base de enxofre, uma vez que a temperatura de aquecimento da análise termogravimétrica não excedeu 900°C. Foi também observada uma linearização da perda de massa das amostras em temperatura aproximada de 580°C, corroborando com o exposto acima.

Foi possível determinar a porcentagem de zinco residual ao final da análise de TGA (Figura 38) e a partir desta, foi determinado estequiometricamente o valor correspondente ao óxido de zinco presente na espuma no início da análise. Estes resultados são mostrados na Tabela 6.

TABELA 7 – DETERMINAÇÃO DA PORCENTAGEM DE ÓXIDO DE ZINCO INCORPORADO ÀS ESPUMAS DE POLIURETANO MODIFICADAS PARA ADSORÇÃO DE ENXOFRE PELA TÉCNICA TERMOGRAVIMÉTRICA

Amostra	% de zinco residual	Conversão para ZnO (%)
Pura	0	0
EPO 5%	4,2	5,2
EPO 10%	7,7	9,6
EPO 15%	11,8	14,7

As porcentagens de óxido de zinco presentes nas espumas determinadas por TGA, estão de acordo com o valor teórico adicionado. Isto demonstra mais uma vez que a dispersão do óxido de zinco na matriz polimérica ocorreu de maneira homogênea.

4.4.3 Análise por Calorimetria Diferencial de Varredura das Espumas Pura e Modificadas

A análise por DSC revelou o deslocamento da temperatura de transição vítrea da espuma modificada para adsorção de mercúrio (EPS 5%) em relação a espuma pura (EPP). O termograma que representa os perfis da análise de calorimetria diferencial de varredura das espumas é mostrado na Figura 39.

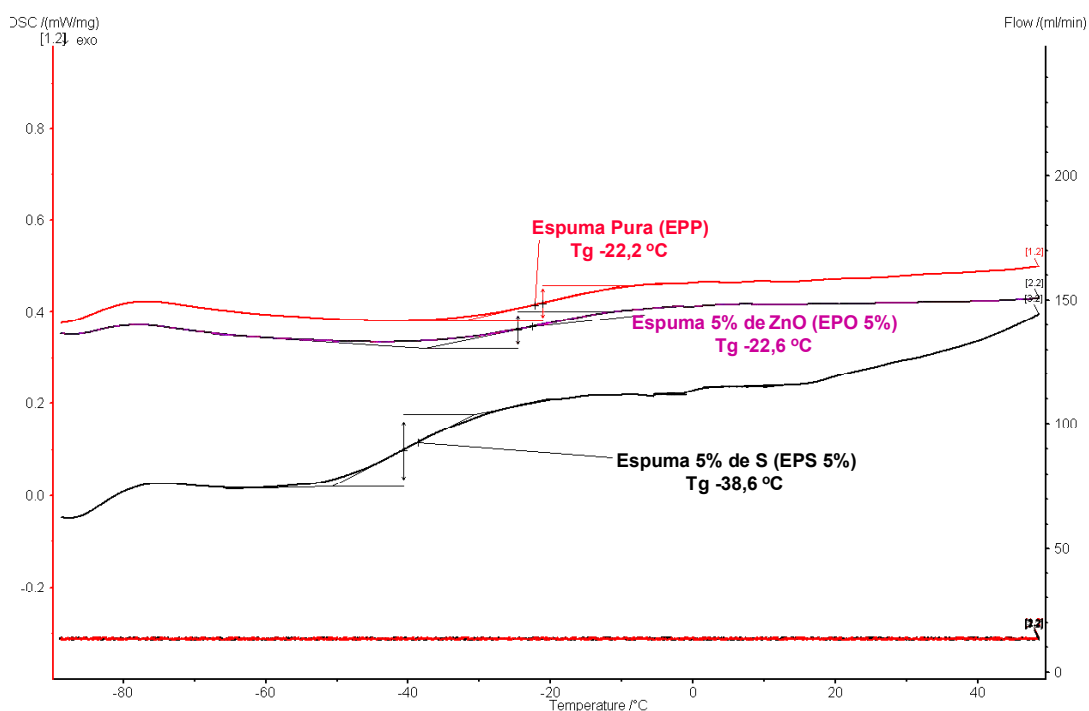


FIGURA 39 – ANÁLISE DE CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA DAS ESPUMAS FLEXÍVEIS DE POLIURETANO

A adição dos sólidos (enxofre ou óxido de zinco), tende a alterar o comportamento térmico das espumas. O maior deslocamento foi observado para a amostra EPS 5%, podendo ser atribuído ao maior tamanho de partícula do enxofre (valor médio de 18,5 μm) em comparação ao óxido de zinco (1,2 μm). O enxofre pode estar atuando como um plastificante na espuma, diminuindo as interações intramoleculares, já que reduziu o valor da Tg de -22,2°C (espuma pura) para -38,6°C (espuma EPS 5%).

4.4.4 Ensaio de Compressão das Espumas Padrão e Modificadas

As espumas de foram testadas quanto a resistência à compressão. Tanto as espumas modificadas para adsorção de mercúrio quanto as sintetizadas para adsorção de compostos à base de enxofre apresentaram maiores valores para esta propriedade em relação à espuma pura como pode ser observado na Figura 40. O enxofre e o óxido de zinco atuam como cargas ativas ou reforçantes no polímero final, pois alteram de maneira significativa sua propriedade de compressão (Rabello, 2000). Pode ser notado ainda que maiores valores de resistência à compressão foram obtidos para as espumas sintetizadas com a adição de óxido de zinco.

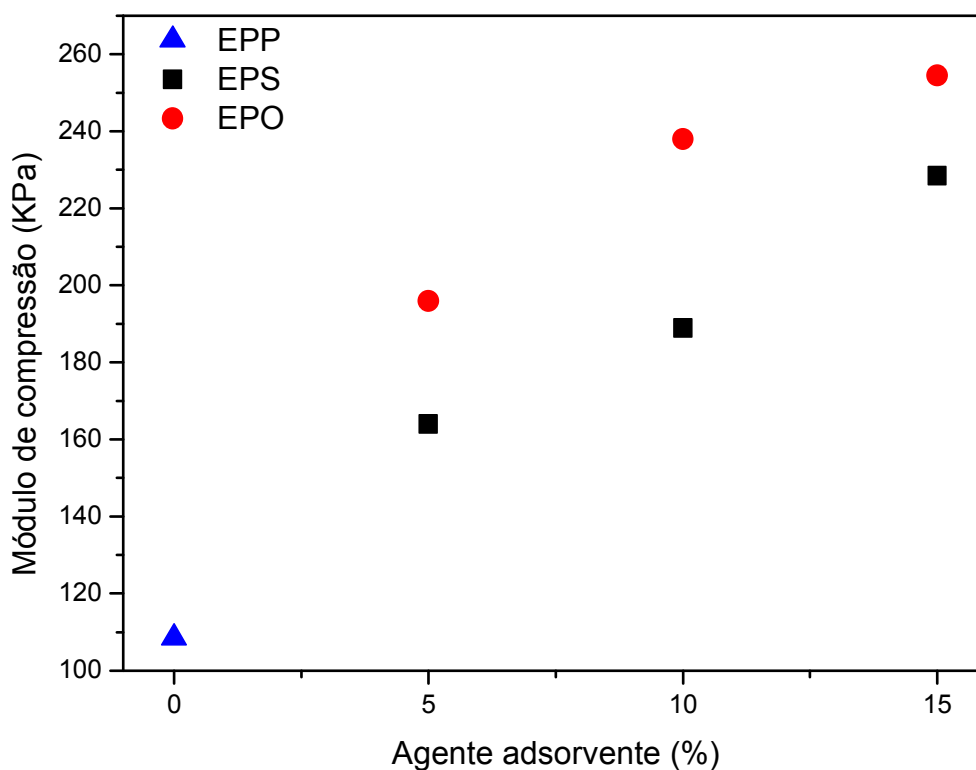


FIGURA 40 – MÓDULO DE COMPRESSÃO DAS ESPUMAS MODIFICADAS: EPS – ESPUMAS MODIFICADAS PARA ADSORÇÃO DE MERCÚRIO; EPO – ESPUMAS MODIFICADAS PARA ADSORÇÃO DE COMPOSTOS À BASE DE ENXOFRE

A incorporação de maiores teores de agente adsorvente às espumas aumentou significativamente o valor da força máxima de compressão aplicada no ensaio (Figura 41), indicando que os materiais estão atuando como agentes de reforço.

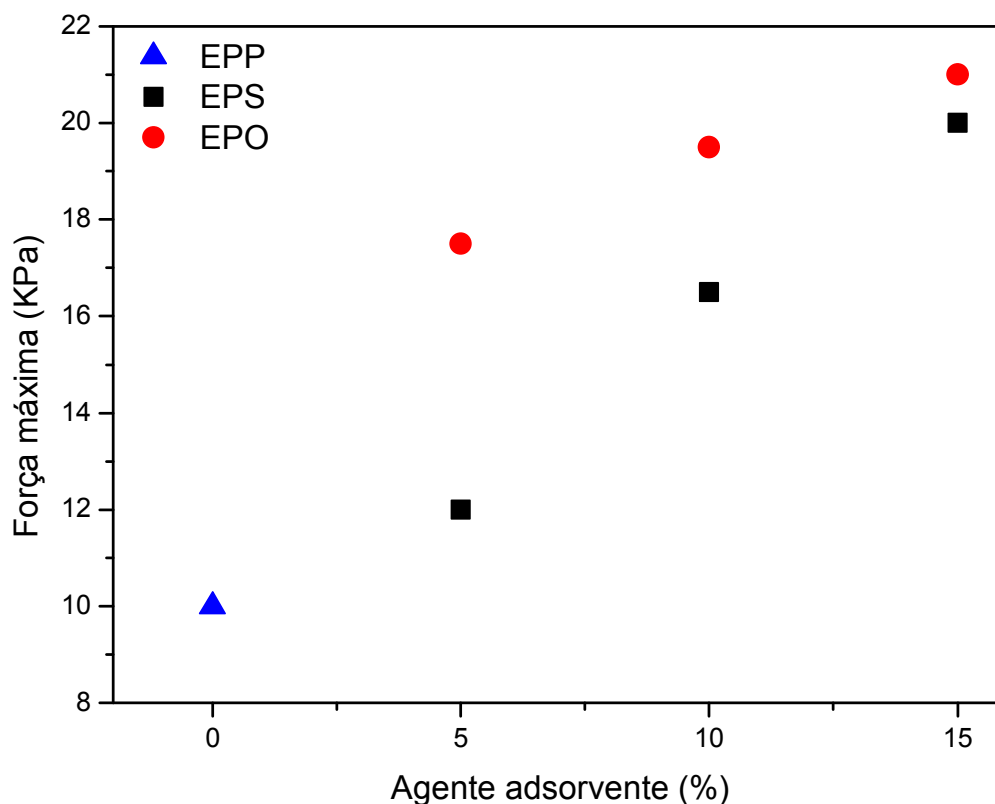


FIGURA 41 – FORÇA MÁXIMA APLICADA ÀS ESPUMAS MODIFICADAS: EPS – ESPUMAS MODIFICADAS PARA ADSORÇÃO DE MERCÚRIO; EPO – ESPUMAS MODIFICADAS PARA ADSORÇÃO DE COMPOSTOS À BASE DE ENXOFRE

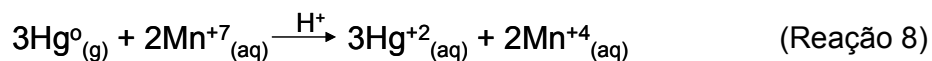
Normalmente, uma boa dispersão das partículas na matriz é uma das condições necessárias para se ter boas propriedades mecânicas do produto. Há uma tendência natural das cargas formarem agregados, impedindo o envolvimento completo pela matriz, o que gera concentração de tensões e, conseqüentemente, redução nas propriedades mecânicas do material (Rabello, 2000). Porém, este fato não foi notado nos sistemas polímero/enxofre (EPS) e polímero/óxido de zinco (EPO), devido ao tamanho das partículas dos componentes inorgânicos, o que gerou maiores valores de resistência à compressão (Figura 40) e de força máxima aplicada (Figura 41). O maior efeito reforçante foi notado nas espumas contendo óxido de zinco devido à sua melhor dispersidade na matriz polimérica.

4.5 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

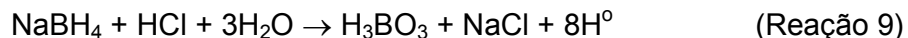
4.5.1 Adsorção de Mercúrio pelas Espumas

4.5.1.1 Adsorção de mercúrio pela espuma padrão

A massa de mercúrio não adsorvida na espuma foi retida em 50mL de uma solução de KMnO_4 2% (m/m) em H_2SO_4 10% (v/v). Esse valor corresponde diretamente à massa de mercúrio presente no volume de gás após a passagem pela espuma de acordo com cada amostra. Ocorre neste caso uma reação de oxirredução na qual o mercúrio metálico em forma gasosa, é oxidado pela solução de permanganato de potássio conforme a reação 8.



As amostras de solução oxidante contendo mercúrio foram analisadas por espectrometria de absorção atômica pela técnica de geração de vapor a frio (CVAAS) (Xiu et al., 2005). Este processo consiste em três etapas: a geração da espécie volátil (reação química propriamente dita), o transporte da espécie volátil para a célula de atomização (que inclui também sua expulsão da solução) e a atomização. Para a geração da espécie volátil, (produção de hidretos) o reagente mais utilizado é o borohidreto de sódio (NaBH_4), sendo a redução efetivada de acordo com as seguintes Reações 9 e 10: (Takase, et al. 2002)



O fluxo de gás passado pela espuma foi de 400 mL/min em uma pressão de 28 psi ($2,0 \text{ kg/cm}^2$). Os resultados da análise de absorção atômica são mostrados na Tabela 7.

TABELA 8 – CONDIÇÕES DE ANÁLISE E DETERMINAÇÃO DA MASSA DE MERCÚRIO RETIDO NA SOLUÇÃO OXIDANTE APÓS PASSAGEM DO GÁS PADRÃO PELA ESPUMA DE POLIURETANO PURA

Amostra	Passagem do gás pela espuma	Volume de gás (mL)	Concentração de mercúrio (ppb) na solução de $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$	Massa de mercúrio em 50 mL de solução de $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (μg)
1	Não	400	5,8	0,29
2	Não	400	5,3	0,27
3	Sim	400	4,5	0,23
4	Sim	400	5,4	0,27
5	Não	400	5,6	0,28
6	Não	400	5,9	0,30

Foi determinada a massa de 0,29 μg de mercúrio presentes em 400 mL de gás (que representa uma concentração aproximada de $750 \mu\text{g}/\text{m}^3$) pela relação direta de concentração (ppb) por volume de gás (mL). Os resultados apresentados na Tabela 7 indicam, portanto, que não houve adsorção significativa de mercúrio na espuma pura uma vez que, a concentração deste elemento foi mantida praticamente inalterada durante todo o teste, independentemente do fluxo de gás padrão pelo filtro uretânico ou diretamente para a solução oxidante.

4.5.1.1.1 Determinação do mercúrio adsorvido pela espuma de poliuretano padrão

Este ensaio define a massa de mercúrio que foi efetivamente adsorvida pelo polímero por meio da análise direta da espuma. Após o procedimento experimental descrito no item 3.3.1.3 a espuma utilizada foi retirada do molde de PVC, e submetida ao ensaio de digestão, o que permitiu a determinação da massa de mercúrio na mesma. Porém, não foi possível determinar com exatidão o teor de mercúrio retido na espuma, pois, este estava abaixo do limite de detecção da técnica empregada (1 ppb). Este fato indicou que houve uma baixa adsorção de mercúrio pela espuma padrão, confirmando os resultados obtidos no ensaio anterior (item 4.5.1.1).

4.5.1.1.2 Validação do método de determinação de mercúrio na espuma flexível de poliuretano padrão

A realização deste ensaio surgiu da necessidade de avaliar a eficiência na recuperação do mercúrio adsorvido pela espuma por meio da solubilização da amostra com água régia. Nesta análise, a espuma submetida ao teste descrito no item 3.3.1.4 (aplicação de solução padrão de mercúrio à uma espuma pura e posterior análise para recuperação deste elemento) apresentou uma massa de 0,73 µg de mercúrio. A concentração teórica aplicada na espuma foi de 1,0 µg. A recuperação de 73% da massa de mercúrio indica que o método utilizado é quantitativo, porém, devem ser aplicadas correções de acordo com a recuperação determinada para que assim seja possível relacionar a quantidade de mercúrio retida na espuma com a quantidade teórica presente no gás.

4.5.1.2. Adsorção de mercúrio pela espuma flexível contendo 5% de enxofre

Este teste foi realizado num molde de PVC de 10 cm de comprimento por 50 mm de diâmetro contendo a espuma de poliuretano com 5% de enxofre em pó. O fluxo de gás passado pela espuma foi de 400 mL/min em uma pressão de 28 psi (2,0 kg/cm²). A espuma de poliuretano modificada com enxofre reteve parte do mercúrio contido nas amostras de gás padrão, conforme é mostrado na Tabela 8.

TABELA 9 – CONDIÇÕES DE ANÁLISE E DETERMINAÇÃO DA MASSA DE MERCÚRIO RETIDO NA SOLUÇÃO OXIDANTE DE KMnO₄ + H₂SO₄ APÓS PASSAGEM DO GÁS PADRÃO PELA ESPUMA CONTENDO 5% DE ENXOFRE (TESTE 1)

Amostra	Passagem do gás pela espuma	Volume de gás (mL)	Concentração de mercúrio (ppb) na solução de KMnO ₄ + H ₂ SO ₄	Massa de mercúrio em 50 mL de solução de KMnO ₄ + H ₂ SO ₄ (µg)	Massa de mercúrio adsorvida na espuma(µg)
1	Não	1.900	5,3	0,27	-----
2	Sim	1.900	3,3	0,17	0,10

O ciclo de passagem de gás padrão contendo mercúrio pela espuma de poliuretano com 5% de enxofre foi interrompido por esgotamento do gás. Assim, foi preparada uma nova amostra de gás contaminado com mercúrio e o teste teve início novamente com o uso do mesmo filtro do teste anterior. Deste modo, como foi utilizado um mesmo filtro com amostras gasosas distintas, os resultados finais foram agrupados compondo a adsorção da espuma com 5% de enxofre. Os ensaios foram denominados de Teste 1 (Tabela 9) e Teste 2 (Tabela 10).

TABELA 10 – CONDIÇÕES DE ANÁLISE E DETERMINAÇÃO DA MASSA DE MERCÚRIO RETIDO NA SOLUÇÃO OXIDANTE APÓS PASSAGEM DO GÁS PADRÃO PELA ESPUMA CONTENDO 5% DE ENXOFRE (TESTE 2)

Amostra	Passagem do gás pela espuma	Volume de gás (mL)	Concentração de mercúrio (ppb) na solução de $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$	Massa de mercúrio em 50 mL de solução de $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (μg)	Massa de mercúrio adsorvida na espuma (μg)
1	Não	400	5,0	0,25	-----
2	Não	400	4,1	0,21	
3	Sim	400	1,3	0,07	0,18
4	Sim	800	2,3	0,12	0,38
5	Sim	800	2,9	0,15	0,35
Total de gás permeado (mL)				1.900 (teste 1) + 2.000 (teste 2)	
Massa de mercúrio teórica				1,52 μg (teste 1 + teste 2)	
Massa de mercúrio adsorvida				1,01 μg (teste 1 + teste 2)	
Eficiência da espuma na adsorção				66,4 %	

No ensaio mostrado na Tabela 10 foi considerado um valor de 0,25 μg de mercúrio no volume de 400 mL de gás padrão por relação direta de massa e volume (que representa uma concentração de 625 $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

A diferença de massa entre as amostras 1 e 2 (Tabela 9) forneceu a massa de mercúrio adsorvida na espuma no Teste 1. Da mesma forma, a diferença entre a amostra 1 e as amostras 3,4 e 5 (Tabela 10) determinaram a massa teórica de mercúrio adsorvido no Teste 2. A soma destas massas gerou o valor de 1,01 μg de mercúrio que foi adsorvido pela espuma com 5% de enxofre utilizada nos dois testes.

A espuma foi avaliada em termos de eficiência e foi obtido um valor de 66,4% de adsorção do mercúrio em relação à massa total permeada. A massa de mercúrio que eventualmente não foi adsorvida pela espuma (0,51 µg – 33,6%), foi recolhida na solução oxidante e quantificada por meio de absorção atômica com geração de vapor à frio.

4.5.1.2.1 Determinação da quantidade de mercúrio adsorvido pela espuma contendo 5% de enxofre após a passagem do gás padrão

Após os testes de adsorção (item 4.5.1.2), a espuma foi retirada do molde de PVC, submetida à digestão ácida (com água régia) e analisada por absorção atômica. Foram obtidos resultados para a primeira extração do mercúrio com água régia e a seguinte com água destilada. Os resultados são apresentados na Tabela 11.

TABELA 11 – MASSA DE MERCÚRIO RETIDO NA ESPUMA UTILIZADA EM TESTES DE PASSAGEM DE GÁS CONTAMINADO

Identificação	Massa de mercúrio na espuma (µg)
Extração com água régia	0,63
Extração com água	0,15

A massa de mercúrio determinada na análise da espuma representou um total de 0,78 µg.

A massa teórica adsorvida foi de 1,01 µg de mercúrio de acordo com a Tabela 9. Foi obtida uma taxa de recuperação de 77,2% “*recovery*” deste componente, que está de acordo com o valor obtido no item 4.3.1.2, de 73%.

4.5.1.3 Adsorção de mercúrio pela espuma contendo 10% de enxofre

Uma vez verificada a capacidade de adsorção do mercúrio proveniente das amostras gasosas pela espuma modificada com a adição de 5% de enxofre, um novo ensaio foi realizado para avaliar o efeito do acréscimo de enxofre na matriz polimérica. Para isto, foi testada a espuma contendo 10% de enxofre (EPS 10%). O fluxo de gás passado pela espuma foi de 300 mL/min em uma pressão de 28 psi (2,0 kg/cm²).

Foi notado um acréscimo na eficiência da espuma com o aumento do teor de enxofre na matriz polimérica conforme Tabela 12.

TABELA 12 – CONDIÇÕES DE ANÁLISE E DETERMINAÇÃO DA MASSA DE MERCÚRIO RETIDO NA SOLUÇÃO OXIDANTE APÓS PASSAGEM DO GÁS PADRÃO PELA ESPUMA CONTENDO 10% DE ENXOFRE

Amostra 10%	Passagem do gás pela espuma	Volume de gás (mL)	Concentração de mercúrio (ppb) na solução de KMnO ₄ + H ₂ SO ₄	Massa de mercúrio em 50 mL de solução de KMnO ₄ + H ₂ SO ₄ (µg)	Massa de mercúrio adsorvida na espuma (µg)
1	Não	300	2,8	0,14	-----
2	Não	300	3,3	0,17	-----
3	Sim	300	1,1	0,06	0,11
4	Sim	300	1,7	0,09	0,11
5	Sim	600	2,5	0,13	0,21
6	Não	600	6,1	0,31	---
7	Não	600	5,8	0,29	---
8	Sim	1.200	3,2	0,16	0,52
Total de gás permeado (mL)				2.400	
Massa de mercúrio teórica				1,36 µg	
Massa de mercúrio adsorvida				0,95 µg	
Eficiência da espuma na adsorção				69,8 %	

4.5.1.4 Adsorção de mercúrio na espuma contendo 15% de enxofre

Nesta etapa foi testada a eficiência da espuma contendo 15% de enxofre em adsorver o mercúrio proveniente de amostras gasosas. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 13.

TABELA 13 – CONDIÇÕES DE ANÁLISE E DETERMINAÇÃO DA MASSA DE MERCÚRIO RETIDO NA SOLUÇÃO OXIDANTE APÓS PASSAGEM DO GÁS PADRÃO PELA ESPUMA CONTENDO 15% DE ENXOFRE

Amostra 15%	Passagem do gás pela espuma	Volume de gás (mL)	Concentração de mercúrio (ppb) na solução de $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$	Massa de mercúrio em 50 mL de solução de $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (μg)	Massa de mercúrio adsorvida na espuma (μg)
1	Não	300	4,2	0,21	-----
2	Não	300	5,1	0,26	
3	Sim	300	<1	<0,05	0,21
4	Sim	300	<1	<0,05	0,21
5	Sim	600	1,5	0,08	0,44
6	Não	300	3,5	0,18	---
Total de gás permeado (mL)				1.200	
Massa de mercúrio teórica				1,04 μg	
Massa de mercúrio adsorvida				0,86 μg	
Eficiência da espuma na adsorção				82,7 %	

O grau de eficiência das espumas em adsorver o mercúrio proveniente de amostras gasosas foi determinado pela Equação 1:

$$Eficiência (\%) = \frac{mHg(ads)}{mHg(teórica)} * 100 \quad (\text{Equação 1})$$

Sendo:

mHg teórica = massa total de mercúrio contida no volume permeado pela espuma

mHg ads = massa de mercúrio adsorvida pela espuma

Foi possível comprovar que a eficiência do processo de adsorção de mercúrio aumentou de acordo com o aumento da massa de enxofre adicionada, como era esperado. É possível traçar a seguinte relação apresentada na Tabela 14.

TABELA 14 - QUADRO COMPARATIVO ENTRE AS FORMULAÇÕES TESTADAS PARA ADSORÇÃO DE ENXOFRE

Teor de enxofre na espuma (%)	Massa da espuma (g)	Massa de enxofre em cada espuma (g)	*Eficiência na adsorção de mercúrio (%)
0	27,13	0	0
5	31,42	1,66	66,4
10	35,55	3,77	69,8
15	37,18	5,92	82,7

* Expressas em relação às diferentes amostras de gás contaminado com mercúrio

A maior eficiência em adsorver mercúrio de amostras gasosas foi obtida pela análise da espuma contendo 15% de enxofre. Esta também apresentou a maior resistência à compressão (Figura 40) e a melhor distribuição do enxofre pela superfície polimérica (Figura 32). Desta forma, esta espuma pode ser utilizada para a instalação na linha de gás natural, pois, apresenta as características mecânicas adequadas para a passagem do gás e maior eficiência na retenção do mercúrio.

4.5.2 Adsorção de Compostos à Base de Enxofre pelas Espumas Contendo Óxido de Zinco

Para os ensaios de adsorção de mercaptanas, foram utilizados moldes de PVC nas medidas de 10 cm de comprimento por 50 mm de diâmetro, preenchidos com as espumas. Os gráficos a seguir (Figuras 42, 43 e 44) representam a adsorção de compostos à base de enxofre *versus* o tempo de permeação do gás pela espuma padrão e as modificadas contendo 5, 10 e 15% de óxido de zinco respectivamente.

Foi notado que as espumas modificadas contendo maiores teores de óxido de zinco apresentaram um melhor desempenho de adsorção das mercaptanas testadas em relação ao tempo.

A Figura 42 indica as curvas de adsorção do composto isopropil mercaptana pelas diferentes espumas de poliuretano testadas.

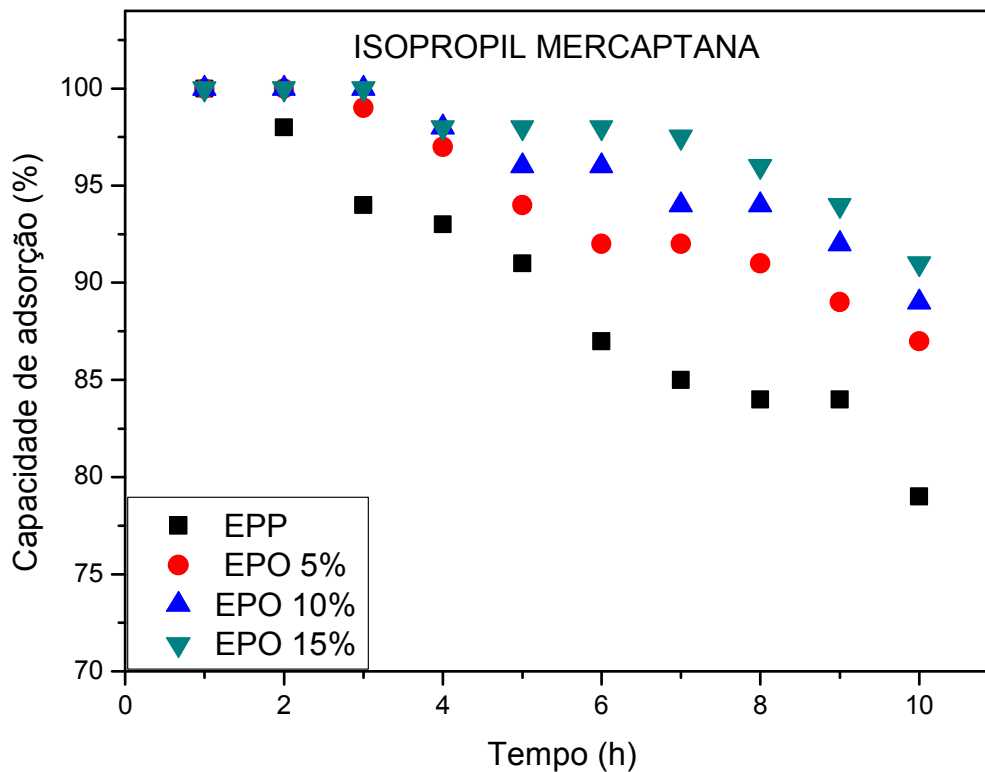


FIGURA 42 – CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DO COMPONENTE ISOPROPIL MERCAPTANA PELAS ESPUMAS MODIFICADAS COM ÓXIDO DE ZINCO

Todas as espumas testadas (pura e modificadas com óxido de zinco) apresentaram 100% de adsorção deste componente até o limite de 1 hora de passagem da amostra padrão de mercaptanas. Após este tempo, a espuma pura apresentou uma queda na capacidade de adsorção. Diante destes resultados, é possível sugerir a melhor eficiência das espumas contendo óxido de zinco. Após o tempo de 5 horas de exposição das amostras à mercaptana testada, houve uma separação nos pontos do gráfico mostrando que a espuma EPS 15% é a que retém este componente por maior tempo.

As curvas de adsorção da terc-butil mercaptana pelas espumas de poliuretano são representadas na Figura 43.

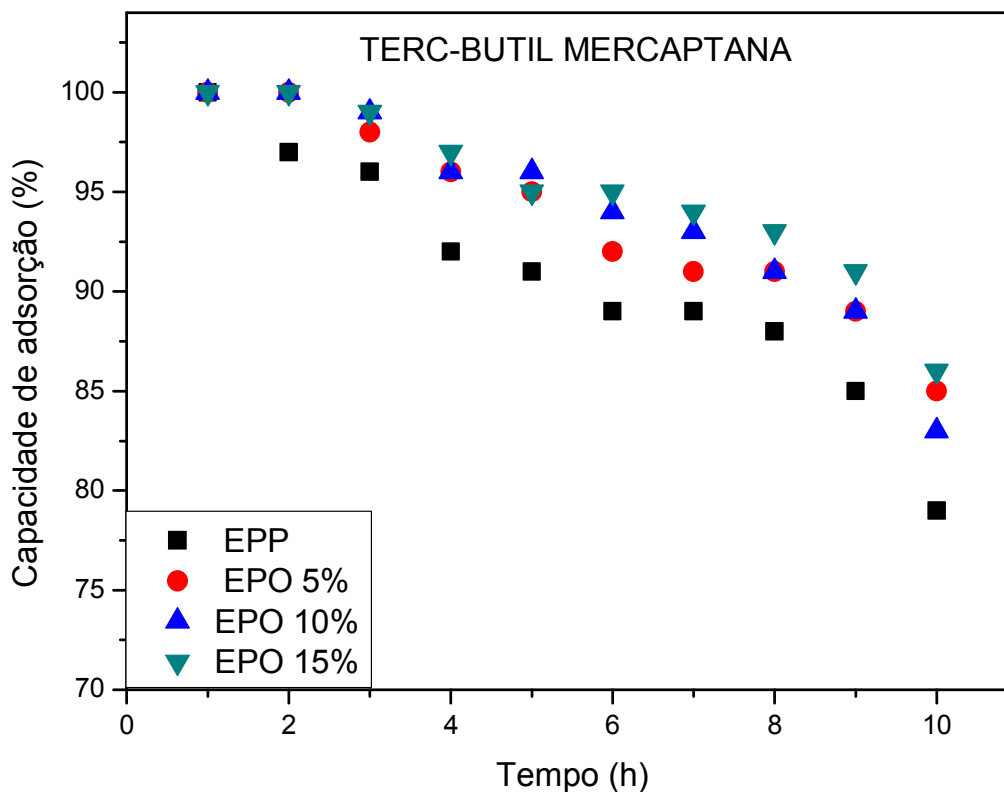


FIGURA 43 – CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DO COMPONENTE TERC-BUTIL MERCAPTANA PELAS ESPUMAS MODIFICADAS COM ÓXIDO DE ZINCO

Estas curvas de capacidade de adsorção são similares às apresentadas para a isopropil mercaptana (Figura 42), porém, ao final de 10 horas a espuma contendo 10% de óxido de zinco (EPO 10%) possui uma capacidade de retenção desta mercaptana de aproximadamente 87% ao contrário da apresentada anteriormente (isopropil mercaptana) a qual era de 92% ao longo da mesma faixa de tempo.

À seguir, na Figura 44, são mostradas as curvas de adsorção do componente n-propil mercaptana.

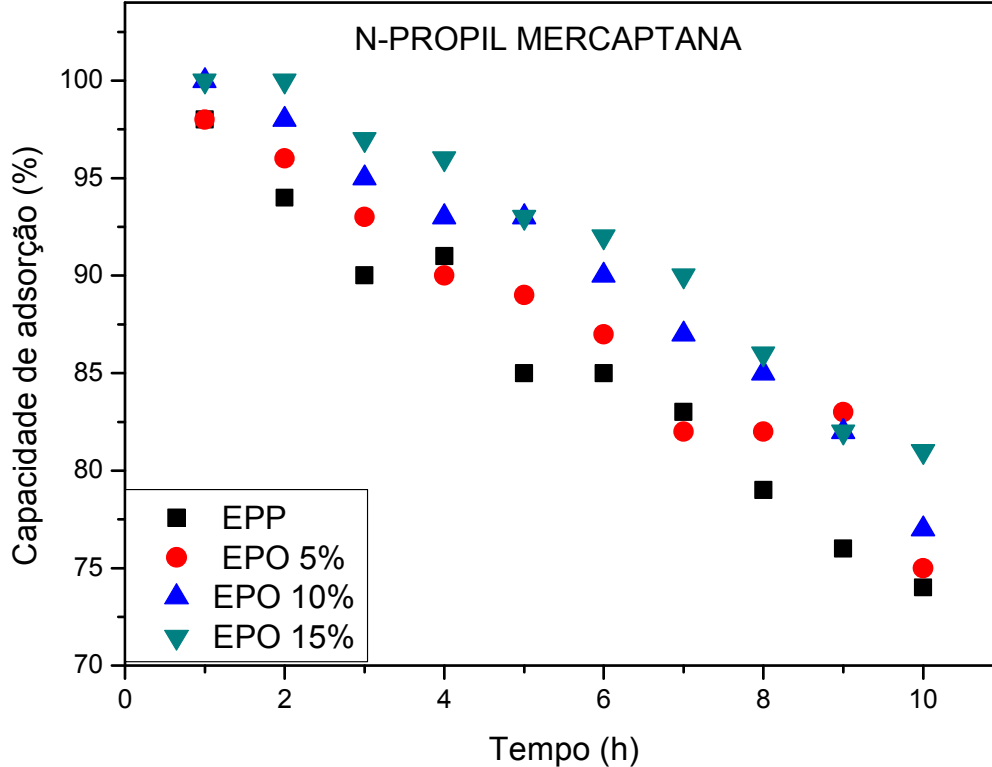


FIGURA 44 – CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DO COMPONENTE N-PROPIL MERCAPTANA PELAS ESPUMAS MODIFICADAS COM ÓXIDO DE ZINCO

A espuma com 15% de óxido de zinco apresentou o melhor desempenho na adsorção desta mercaptana. Ao final de 10 horas de passagem da mistura de gás padrão pela espuma, esta manteve sua capacidade adsorviva em torno de 83%.

As características expostas anteriormente indicam que a espuma contendo 15% de óxido de zinco é a mais eficiente para adsorver os compostos à base de enxofre. Porém, existe uma estreita diferença entre as capacidades de adsorção das espumas com teores variados de incorporação de óxido de zinco. Este fato pode ser atribuído novamente ao tamanho de partícula do óxido de zinco (valor médio de 1,2 μm). Isto indica que pode estar ocorrendo uma dispersão deste composto pela superfície das espumas, até certa concentração e a partir desta, este componente passa a ser incorporado pela matriz uretânica ficando indisponível para interações com os compostos à base de enxofre. Isto pode ser visualizado na Figura 45 que representa a superfície de fratura da espuma contendo 15% de óxido de zinco.

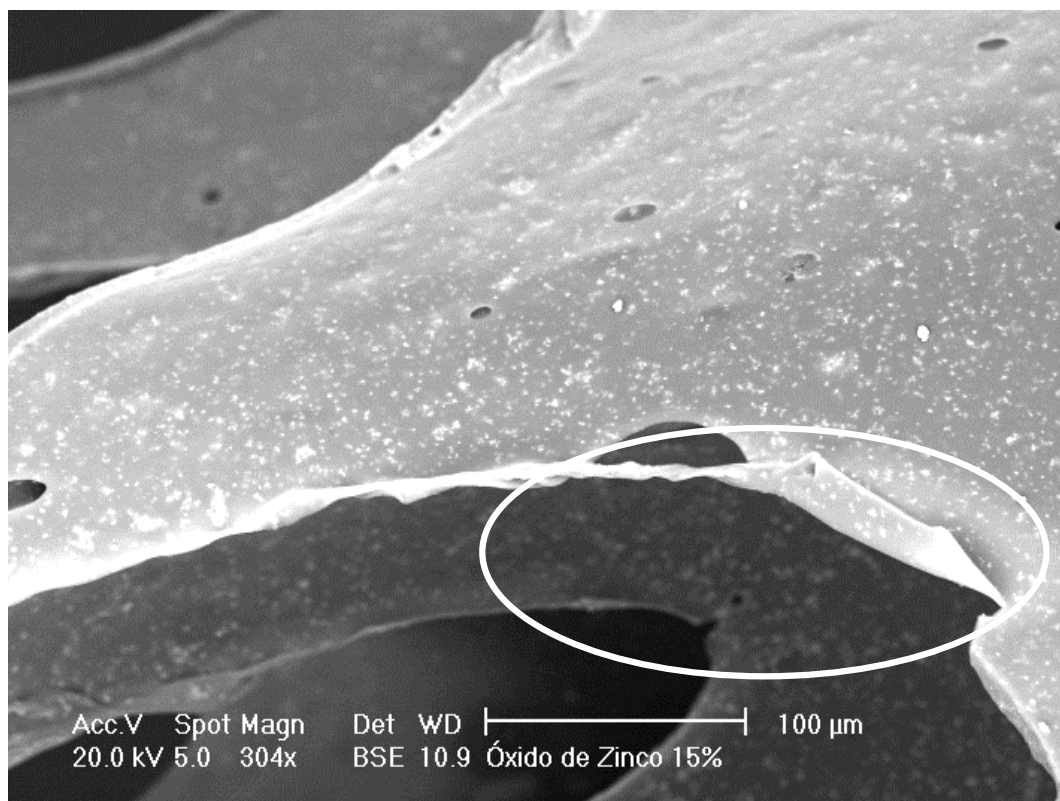


FIGURA 45 – MICROGRAFIA OBTIDA POR MEV DA ESPUMA DE POLIURETANO CONTENDO 15% DE ÓXIDO DE ZINCO (304X): EM DESTAQUE A REGIÃO DE FRATURA DA AMOSTRA

Esta observação sugere que a adsorção das mercaptanas pelas espumas testadas ocorre também por meio de interações favoráveis do tipo dipolo-dipolo e ligação de hidrogênio entre a matriz polimérica e a estrutura das mercaptanas. Fato sugerido pelo desempenho adsortivo da espuma pura a qual não contém óxido de zinco.

5 CONCLUSÕES

Foi sintetizada uma espuma flexível de poliuretano padrão com características físico-químicas próprias para a passagem de gás natural. A espuma sintetizada apresentou boa homogeneidade no tamanho e na distribuição dos poros.

Foram desenvolvidas espumas flexíveis de poliuretano modificadas por meio da adição de enxofre em pó baseadas na formulação da espuma padrão. Os materiais resultantes foram testados quanto às suas capacidades de adsorção de mercúrio presente em amostras de gás natural padrão e apresentaram resultados de eficiência na ordem de 83% na remoção deste elemento. Foi verificado que o aumento do teor de enxofre adicionado às espumas, afeta positivamente na eficiência de remoção de mercúrio.

As espumas de poliuretano sintetizadas por meio da adição de óxido de zinco apresentaram ótimo rendimento na adsorção de compostos à base de enxofre presentes no gás natural. A incorporação deste óxido aumentou a capacidade de adsorção das espumas em relação à espuma padrão. Foi notada, por meio de análise de microscopia eletrônica de varredura, uma boa distribuição das partículas de óxido zinco sobre a superfície da espuma, porém, o aumento do teor adicionado provocou a incorporação deste óxido na matriz polimérica, ficando indisponível para interação com os compostos à base de enxofre.

O máximo de incorporação de enxofre ou óxido de zinco à formulação padrão foi de 15% (m/m). Acima deste teor as espumas apresentaram alterações na distribuição e no tamanho dos poros limitando a aplicabilidade do filtro no sistema desejado.

A incorporação dos sólidos na formulação da espuma padrão aumentou a propriedade de resistência à compressão das espumas sendo que aquela contendo óxido de zinco apresentou maiores valores desta propriedade devido à sua melhor distribuição e menor tamanho dos fragmentos dispersos na matriz polimérica.

A espuma desenvolvida para remoção de mercúrio e derivados, sintetizada pela adição de enxofre, é um produto ainda não existente ou disponível no mercado internacional, e pode ser aplicada na purificação direta de gás natural, eliminando a emissão de poluente extremamente tóxico para a atmosfera e reduzindo problemas de corrosão nos reatores onde este gás é utilizado.

A espuma desenvolvida para remoção de produtos sulfurados, sintetizada com a adição de óxido de zinco, também é inédita no mercado e pode ser utilizada como filtro de segurança para sistemas onde estes produtos são danosos à produção, como por exemplo nas células a combustível.

Por não haver nenhum produto semelhante no mercado, estão sendo solicitadas as patentes referentes às espumas sintetizadas para purificação do gás natural.

A preparação de polímeros uretânicos funcionalizados, para aplicação específica como sistemas filtrantes na indústria, mostra-se uma grande oportunidade de pesquisa para o atendimento das necessidades tecnológicas deste setor.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, P. L.; MARTINEZ, J. A.; “Gás Natural – o combustível do novo milênio” Porto Alegre; Plural Comunicação, p. 9-70, 1999.

ALVES, L.; MESQUITA, E.; GÍRIO, F. M.; “Dessulfurização bacteriana de combustíveis fósseis” **Boletim de Biotecnologia**, num. 62, 1999.

AMERICAN STANDARD FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 3574-95** “Standard test methods for flexible cellular materials – slab, bonded and molded urethane foams”.

AMERICAN STANDARD FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 5504-94** “Standard test method for determination of sulfur compounds in natural gas and gaseous fuels by chromatography and chemiluminescence”

AMERICAN STANDARD FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 6228-98/03** “Determination of sulfur compounds in natural gas and gaseous fuels by gas chromatography and flame photometric detection”

BAIRD, C.; **Química Ambiental**, Bookman Ed. 2^a ed., 2002.

BÉRUBÉ, P.R.; PARKINSON, P.D.; HALL, E.R.; “Measurement of reduced sulphur compounds contained in aqueous matrices by direct injection into a gas chromatography with a flame photometric detector” **Journal of Chromatography A**, 830, 485-489, 1999.

BISINOTI, M. C.; “**Produção de Hg orgânico em sedimentos tropicais a partir do Hg⁰**: experimentos em microcosmos” São Paulo, 2002. 133 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica), Universidade de Campinas.

BISINOTI, M. C.; JARDIM, W. F.; “O comportamento do metilmercúrio no ambiente” **Química Nova**, 27, 593-600, 2004.

BUSCA, G.; PISTARINO, C.; “Technologies for the abatement of sulphide compounds from gaseous streams: a comparative overview” **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, 16, 363-371, 2003.

CIZDZIEL, J.V.; GERSTENBERGER, S.; “Determination of total mercury in human hair and animal fur by combustion atomic absorption spectrometry” **Talanta**, 64, 918-921, 2004.

CORREA, E.L.; “**A viabilidade econômica do gás natural**” Florianópolis, 2002. 83 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção), Universidade Federal de Santa Catarina.

DEMHARTER, A.; “Polyurethane rigid foam, a proven thermal insulating material for applications between +130°C and –196°C” **Cryogenic**, 38, 113-117, 1998.

DICKS, A.L.; “Hydrogen generation from natural gas for the fuel cell systems of tomorrow” **Journal of Power Sources**, 61, 113-124, 1996.

DVORAK, J.; JIRSAK, T.; RODRIGUEZ, J. A.; “Fundamental studies of desulfurization processes: reaction of methanethiol on ZnO and Cs/ZnO” **Surface Science**, 479, 155-168, 2001.

EL-SHAHAWI, M. S.; NASSIF, H. A.; “Retention and thermodynamic characteristics of mercury(II) complexes onto polyurethane foams” **Analytica Chimica Acta**, 481, 29-39, 2003.

FERREIRA, E. M.; L'AMOUR, R. J.; CARMO, J. N.; MANTOVANO, J. L.; CARVALHO, M. S.; “Determination of Hg from Cu concentrates by X-ray fluorescence through preconcentration on polyurethane foam” **Microchemical Journal**, 78, 1-5, 2004.

GÁS E ENERGIA 2006 – Disponível em - www.gasenergia.com.br - Acessado em 21/02/2006.

GOCHFELD, M.; "Cases of mercury exposure, bioavailability, and absorption" **Ecotoxicology and Environmental Safety**, 56, 174-179, 2003.

HATCHETT, D. W.; KODIPPILI, G.; KINYANJUI, J. M.; BENINCASA, F.; SAPOCHAK, L.; "FTIR analysis of thermally processed PU foam" **Polymer Degradation and Stability**, 87, 555-561, 2005.

HAUETER, P.; MOELLER, S.; PALUMBO, R.; STEINFELD, A.; "The production of zinc by thermal dissociation of zinc oxide-solar chemical reactor design" **Solar Energy**, 67, 161-167, 1999.

HESS, S.C.; CAVALHEIROS, D. F.; DAMASCENO JR., G.A.; LACERDA, M.; SALIS, S.; FERREIRA, V.L.; TOMÁS, W.M.; LIMA, C.R.; SALDIVA, P.N.; HECKI, H.; "Parecer técnico referente ao EIA/RIMA do empreendimento denominado TERMOPANTANAL Ltda., elaborado pela CAL Consultoria Ambiental Ltda" Corumbá, MS, 2005.

JUNG, A.; "**Avaliação do risco de exposição ao mercúrio elementar em uma unidade de terapia intensiva**" Porto Alegre, 2004. 64 f. Dissertação (Mestrado Profissionalizante em Engenharia), Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

KARATZA, D.; LANCIA, A.; MUSMARRA, D.; ZUCCHINI, C.; "Study of mercury absorption and desorption on sulfur impregnated carbon" **Experimental Thermal and Fluid Science**, 21, 150-155, 2000.

KEATING, M.H.; MAHAFFEY, K. R.; SCHOENY, R.; RICE, G.E.; BULLOCK, O.R.; "Mercury study report to congress. Office of air quality planning and standards, EPA/452/R-97-003 (NTIS PB124738), **U.S. Environmental Protection Agency, research Triangle Park, NC**; 1997.

LEE, SI H.; RHIM, YOUNG JUN; PARK, Y. OK; "Preparation of novel sorbents for gas-phase mercury removal" **Carbon Science**, 3, 187-191, 2002.

LEE, SI H.; PARK, Y. OK; "Gas-phase mercury removal by carbon-based sorbents" **Fuel Processing Technology**, 84, 197-206, 2003.

LEFEBVRE, J.; BASTIN, B.; LE BRAS, M.; DUQUESNE, S.; PALEJA, R.; DELOBEL, R.; "Thermal stability and fire properties of conventional flexible polyurethane foam formulations" **Polymer Degradation and Stability**, 88, 28-34, 2005.

LOPEZ-ANTÓN, M. A.; TASCÓN, J. M.D.; MARTINEZ-TARAZONA, M. R.; "Retention of mercury in activated carbons in coal combustion and gasification flue gases" **Fuel Processing Technology**, 77-78, 353-358, 2002.

MA, J.; LIU, Z.; LIU, S.; ZHU, Z.; "A regenerable Fe/AC desulfurizer for SO₂ adsorption at low temperatures" **Applied Catalysis B: Environmental**, 45, 310-309, 2003.

MATSUZAKI, Y.; YASUDA I.; "The poisoning effect of sulfur-containing impurity gas on a SOFC anode: Part I. Dependence on temperature, time, and impurity concentration" **Solid State Ionics** 132, 261, 2000.

MCNAMARA, J. D.; WAGNER, N. J.; "Process effects on activated carbon performance and analytical methods used for low level mercury removal in natural gas applications" **Gas Separation and Purification**, 10, 137-140, 1996.

MELO, D.M.A.; SOUZA, J.R.; MELO, M.A.F.; MARTINELLI, A.E.; CACHIMA, G.H.B.; CUNHA, J.D.; "Evaluation of the zinox and zeolite materials as adsorbents to remove H₂S from natural gas" **Colloids and Surfaces A: Physicochemistry Engineering. Aspects** 272, 32-36, 2006.

MICARONI, R. C. M.; BUENO, M. I. M.; JARDIM, W. DE F.; "Compostos de mercúrio. Revisão de métodos de determinação, tratamento e descarte" **Química Nova**, 23, 487-495, 2000.

NIELSEN, A. T.; JONSSON, S.; “ Quantification of volatile sulfur compounds in complex gaseous matrices by solid-phase microextraction” **Journal of Chromatography A**, 963, 57-64, 2002.

OLIVEIRA, V. M.; BALTHAR, A. R.; NASCIMENTO, D. C. M.; ARAÚJO, E. A. S.; BAYER, M. M.; MAIA, G.C.; “Cálculo de incerteza em análises cromatográficas de compostos sulfurosos no gás natural”, Metrologia 2003 – Metrologia para a vida – Sociedade Brasileira de Metrologia, 2003.

PETROBRÁS DISTRIBUIDORA S.A. **Ficha de informação de segurança de produto químico (FISPQ) do álcool etílico hidratado e combustível.** Março 2002.

PETROBRÁS DISTRIBUIDORA S.A. **Ficha de informação de segurança de produto químico (FISPQ) da gasolina premium.** Março 2002.

PETROBRÁS DISTRIBUIDORA S.A. **Ficha de informação de segurança de produto químico (FISPQ) do gás natural.** Setembro 2002.

POULALLION, P.; “**Manual do gás natural**”, Editado pelo Conselho para Assuntos de Energia – COASE – 1986.

RABELLO, M. S.; “**Aditivção de Polímeros**”, Artliber Editora Ltda, São Paulo, 2000.

RANGEL, L.P.; BÜCHLER, P.M.; “Estudo do nitrogênio na combustão do gás natural” **Química Nova**, 28, 957-963, 2005.

RIVERA-ARMENTA, J. L.; HEINZE, T. MENDOZA-MARTINEZ, A. M.; “New polyurethane foams modified with cellulose derivatives” **European Polymer Journal**, 40, 2803-2812, 2004.

ROCHA, A. M. A. “**Análise experimental em chamas difusivas pulsadas de gás natural**” São José dos Campos 2002. 118 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Combustão e Propulsão) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais.

ROY, S.; ROCHELLE, G. T.; “Simultaneous absorption of mercury and chlorine in sulfite solutions” **Chemical Engineering Science**, 59, 1309-1323, 2004.

RYZHOV, V. V.; MASHYANOV, N. R.; OZEROVA, N. A.; POGAREV, S. E.; “Regular variations of the mercury concentration in natural gas” **The Science of the Total Environment**, 304, 145-152, 2003.

SAQUY, P. C.; SILVA, R. S.; NETO, M. D. S.; PÉCORA, J. D.; “Apresentação de um método, qualitativo, de identificação de vapor de mercúrio” **Revista Paulista de Odontologia** 2, Março/Abril, 1997.

SANTOS, E. M.; ZAMALLON, G. C.; VILLANUEVA, L. D.; FAGÁ, M. T.; “**Gás Natural: Estratégia para uma energia Nova no Brasil**”. Annablume; São Paulo, 2002.

SHAFAWI, A.; EBDON, L.; FOULKES, M.; STOCKWELL, P.; CORNS, W.; “Determination of total mercury in hydrocarbons and natural gas condensate by atomic fluorescence spectrometry” **Analyst**, 124, 185-189, 1999.

SIEGLER, R. W.; NIERENBERG, D. W.; HICKEY, W. F.; “Fatal poisoning from liquid dimethylmercury: a neuropathologic study” **Human Pathology**, 30, 720-723, 1999.

SOLOMONS, T.W.G.; “**Química Orgânica – volume 2**” Tradução da sexta edição inglesa, LTC livros técnicos e científicos S.A.; Rio de Janeiro, 1996.

SPIRIC, Z.; “Innovative approach to the mercury control during natural gas processing” Engineering Technology Conference on Energy – ETCE2001-17085, Houston, TX, February 5-7, 2001.

TAKASE, I.; PEREIRA, H. B.; LUNA, A.; GRINBERG, P.; & DE CAMPOS, R. C.; "A geração química de vapor em espectrofotometria atômica" **Química Nova**, 25, 1132-1144, 2002.

VIDIC, R. D.; CHANG, MIN-T.; & THURNAU, R. C.; "Kinetics of vapor-phase mercury uptake by virgin and sulfur-impregnated activated carbons" **Journal of the Air & Waste Management Association**, 48, 247-255, 1998.

VIEIRA, P. L.; GARCIA, C. B.; GUIMARÃES, H. B.; TORRES, E. A.; PEREIRA, O. L. S.; "Gás natural: benefícios ambientais no estado da Bahia", Salvador: Solisluna design e Editora, 132p, (Bahia gás documenta) 2005.

VILAR, W.D.; "**Química e Tecnologia de Poliuretanos**", Terceira Edição, Vilar Consultoria Técnica Ltda, 2002.

VOGEL, A. I.; "**Química Analítica Qualitativa**", Editora Mestre Jou, São Paulo, 1981.

XIU, GUANGLI L.; JIN, QINGXI; ZHANG, DANIAN; SHI, SHUANGYAN; HUANG, XUEJUAN; ZHANG, WENYING; BAO, LIANG; GAO, PENGTAO; CHEN, BO; "Characterization of size-fractionated particulate mercury in Shanghai ambient air" **Atmospheric Environment**, 39, 419-427, 2005.

XU, L.; YANG, J.; LI, Y.; LIU, Z.; "Dynamic and simultaneous analyses of gaseous sulfur and hydrocarbon compounds released during pyrolysis of coal" **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 71, 591-600, 2004.

ZENEBON, O.; DE MAIO, F. D.; SAKUMA, A. M.; ROSA, E.; "Determinação de mercúrio em águas sanitárias comercializadas em região do sudeste do Brasil" **Revista Saúde Pública**, 28, 127-130, 1994.

WASSERMAN, J. C.; HACON, S. S.; & WASSERMAN, M. A.; "O ciclo do mercúrio no ambiente amazônico" **Mundo e Vida**, 2, 46-53, 2001.

WEIDENKAFF, A.; STEINFELD, A.; WOKAUN, A.; AUER, P.O.; EICHLER, B.; RELLER, A.; "Direct solar thermal dissociation of zinc oxide: condensation and crystallization of zinc in the presence of oxygen" **Solar Energy**, 65, 59-69, 1999.

WENDT, H.; LINARDI, M.; ARICÓ, E. M.; "Células a combustível de baixa potência para aplicações estacionárias" **Química Nova**, 25, 470-476, 2002.

WIKIPEDIA 2006 – http://en.wikipedia.org/wiki/New_London_School_explosion - Acessado em 24/03/2006.

WILD, P.J.D.; NYQVIST, R.G.; DE BRUIJIN, F. A.; "Removal of sulphur-containing odorants from fuel gases for PEMFC-based micro-combined heat and power applications" **Fuel Cell Seminar** Nov. 18-21, 2002.

WILHELM, S.M.; "Mercury in petroleum and natural gas: estimation of emissions from production, processing and combustion" Project Summary, EPA/600/SR-01/066, 2001.

WONGKASEMJIT, S.; WASANTAKORN, A.; "Laboratory Study of Corrosion Effect of Dimethyl-Mercury on natural gas Processing Equipment" **The Journal of Corrosion Science and Engineering**, vol. 1, paper 12, 2000.