

3 Espumas de poliuretano e aplicações na química de separação

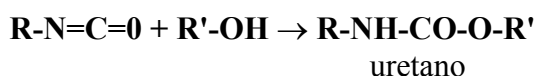
3.1. Definição, estrutura e síntese das espumas de poliuretano (EPUs)

O desenvolvimento comercial dos poliuretanos começou na Alemanha no final da década de 1930, inicialmente com a fabricação de espumas rígidas, adesivos e tintas e tem sido utilizados há cerca de 60 anos em aplicações das mais diversificadas. Os poliuretanos são produzidos basicamente pela reação de poliadição de um isocianato (di ou polifuncional) com um polioliol e outros reagentes como: catalisadores, surfactantes, extensores de cadeia, etc.. Sua estrutura pode ser celular (espumas flexíveis, semi-rígidas e rígidas, e elastômeros microcelulares) ou sólida (elastômeros, revestimentos, selantes, adesivos, etc.). Na área de espumas flexíveis os PU's se popularizaram nos segmentos de colchões, estofados e assentos automotivos; os semi-rígidos na indústria automotiva na forma de descansa-braços, painéis, pára-choques, etc; os microcelulares em calçados e os rígidos no isolamento térmico de geladeiras, "freezers" e caminhões frigoríficos, etc.

As espumas de poliuretano (EPUs) podem ser definidas como uma classe de polímeros, onde a dispersão de um gás durante o processo de polimerização, dá origem à formação de pequenos bulbos ou células, interligadas em uma estrutura tridimensional.

São duas as principais reações que determinam a síntese das espumas de poliuretano:

A primeira delas envolve a reação de adição entre um isocianato e um composto hidroxilado, responsável pela formação do grupamento poliuretano e pode ser considerada como a reação de propagação da cadeia poliuretânica:

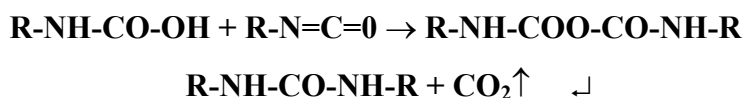


A segunda reação ocorre entre o isocianato e a água. Há formação de ácido carbâmico, como composto intermediário que se decompõe em amina e dióxido

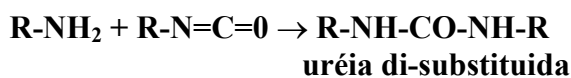
de carbono (agente formador das células da espuma):



Ou, alternativamente, o ácido carbâmico reage com outra molécula de isocianato, para produzir ácido carbâmico anidro que se decompõe em uréia di-substituída (formação de segmentos rígidos de poliuréia por ligações de ponte de hidrogênio) e CO_2 :



Reações secundárias entre amina e isocianato e dos produtos desta reação com o isocianato (em excesso no processo de produção de EPU), produzem principalmente:



Há também reação entre o isocianato e o uretano produzindo alofanato:



O alofanato e biureta são os principais responsáveis pelas ramificações e ligações cruzadas do polímero.

Os compostos hidroxilados utilizados na fabricação das EPU são os polióis. Geralmente são poliéteres ou poliésteres e têm peso molecular médio entre 400 a 6000. Na indústria, as espumas flexíveis convencionais em geral, são produzidas em bloco por processos a quente, utilizando poliálcool poliéter. Os polióis poliéteres mais usados comercialmente são trifuncionais, obtidos da reação do glicerol e óxido de propileno, possuindo mais de 90% de grupamentos hidroxilas

secundários e peso molecular médio entre 3000 e 4000. São também muito utilizados polióis poliéteres a base de óxido de propileno (PO) e óxido de etileno (EO). O teor de EO presente nos polióis poliéteres varia entre 5% e 15% e o aumento do teor de EO resulta em maior hidrofilicidade do polioliol, devido a sua maior solubilidade em água. É usado para diminuir a concentração de micelas de água na massa reagente e minimizar a formação de esferas de poliuréia que enrijecem a espuma.

O isocianato mais usado comercialmente é o tolueno diisocianato (TDI), na forma de uma mistura contendo 80/20 ou 65/35 % dos isômeros 2,4 e 2,6 TDI. É normalmente usado um excesso de 5 a 25% de TDI (índice 105 a 125) que resulta na formação de ligações cruzadas alofanato e biureto.

Além dos polióis e TDI, são usados ainda catalisadores, para aumentar a velocidade de reação e estabelecer o balanço apropriado entre a extensão da cadeia e a reação de formação de espuma. Os catalisadores mais usados são do tipo aminas terciárias e compostos organometálicos, principalmente à base de estanho (dioctoato de estanho II). Os catalisadores de estanho atuam diretamente sobre a reação de polimerização, enquanto que as aminas terciárias catalisam a reação entre o isocianato e a água, regulando a formação da espuma⁽¹⁰⁾.

Outros reagentes tais como surfactantes e agentes de expansão são também importantes para controlar o processo de formação e densidade da espuma.

Os poliéteres polisiloxanos são os surfactantes de silicone mais utilizados. Sua principal função é baixar a tensão superficial e permitir a introdução na mistura, do ar que irá formar os núcleos das células da espuma. O aumento da quantidade de surfactante silicone resulta em diminuição do tamanho das células e no aumento do seu número. Concentrações adequadas promovem a estabilidade, tornando mais difícil a coalescência das bolhas. Entretanto, o excesso do surfactante estabiliza demais o sistema e pode evitar a abertura das células.

O controle da densidade das espumas flexíveis é feito principalmente, através das quantidades empregadas de água e agentes de expansão auxiliares, sendo usual pigmentar a espuma para identificar as diferentes densidades. O uso de água como agente de expansão, resulta na formação de segmentos rígidos de poliuréia e conseqüente aumento da dureza da espuma. Os agentes de expansão auxiliares, como o cloreto de metileno, acetona e CO₂ são utilizados para a obtenção de espumas de baixa densidade, mais macias.

A figura 3.1.1 apresenta a morfologia microscópica das espumas de poliuretano flexíveis convencionais, obtidas com alto e baixo teor de água. O polímero (membranas sólidas) está distribuído na união das interfaces e entre as paredes das células, sendo o resto da espuma preenchido com ar. Cada célula ou unidade básica da espuma, apresenta em média, geometria quase esférica de um dodecaedro com 12 janelas pentagonais (cada janela corresponde à área formada pela união de 5 interfaces).

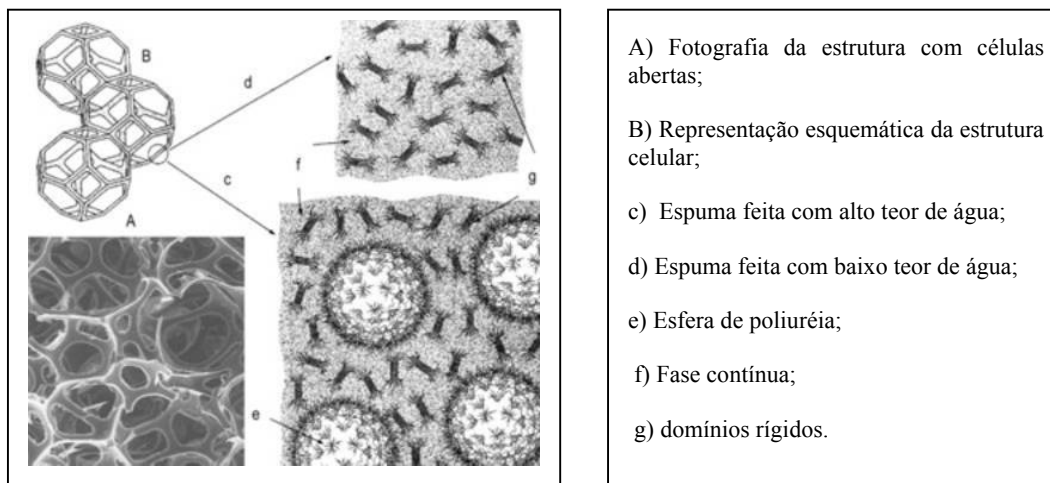


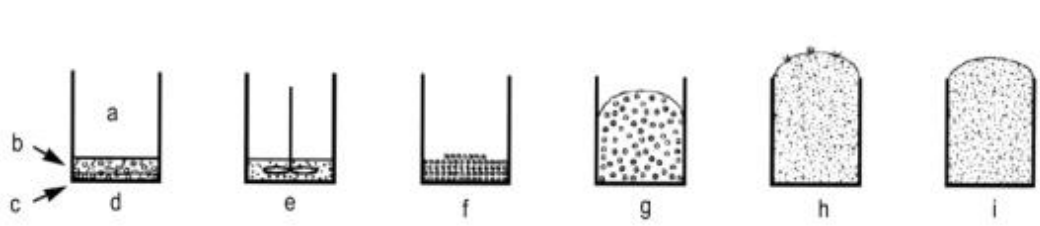
Figura 3.1.1: Morfologia microscópica das espumas flexíveis convencionais⁽⁵⁶⁾.

Nas espumas flexíveis convencionais de poliálcool poliéter, após a mistura do poliálcool com o TDI, é formada uma mistura homogênea, na qual a água é solúvel até cerca de 3,5 partes, dependendo do teor de EO do poliálcool. Acima deste teor, a água fica emulsionada na mistura poliálcool/isocianato sendo estabilizada pelo surfactante de silicone. Em baixos teores, a água está solúvel e reage com o isocianato formando poliuréia, que inicialmente é completamente solúvel. Numa determinada concentração e/ou peso molecular, ocorre a separação de fases e a formação dos domínios rígidos de poliuréia. Em altos teores de água, forma-se uma terceira fase, constituída dos domínios rígidos aglomerados de poliuréia (esferas de poliuréia).

A figura 3.1.2 apresenta de forma esquematizada as etapas do processo de formação de uma espuma flexível convencional.

Inicialmente, durante a etapa de agitação, ocorre a mistura do ar com os ingredientes líquidos. O surfactante de silicone reduz a tensão superficial do sistema, estabilizando as bolhas de gás e evitando seu rompimento e coalescência. Este processo é chamado de nucleação. Sem a dispersão de ar, a espuma não pode

ser feita, visto que as bolhas formadas pelo dióxido de carbono são energeticamente desfavoráveis. Após cerca de cinco segundos de mistura, o líquido começa a ficar cremoso, o que é indicativo do início da reação água/isocianato. O gás carbônico gerado difunde para as bolhas de ar pré-formadas, expandindo-as. Não ocorre formação de novas bolhas durante a expansão da espuma, sendo o número de células finais igual ao número de núcleos inicialmente formados. Nesta fase ocorre, principalmente, a reação do isocianato com a água, com liberação de calor, gás carbônico e formação de poliuréia. A reação de formação de poliuretano não é detectada. Quando se atinge uma densidade de cerca de 250 g L^{-1} , que corresponde a um volume aproximado de ar de 75%, as bolhas esféricas se tocam e o volume de ar torna-se grande em relação ao volume total. Neste ponto as células esféricas tornam-se poliédricas (Figura 3.1.3).



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.					
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 DO PESO MOLECULAR	DIFUSÃO
MORFOLOGIA		EXPANSÃO DAS BOLHAS	FORMAÇÃO DOS DOMÍNIOS RÍGIDOS	PRECIPITAÇÃO DA POLIURÉIA	RUPTURA DA MEMBRANA DAS CÉLULAS

Figura 3.1.2: Etapas do processo de formação de uma espuma flexível⁽⁵⁶⁾.

Um aumento súbito da viscosidade é atribuído a separação da fase de poliuréia. Esta segregação de fase ocorre quando um certo peso molecular do PU

é atingido, ocasionando o rompimento mecânico das células da espuma. Após a abertura das células, a expansão da espuma cessa, porém as reações químicas prosseguem, a temperatura se eleva e o módulo aumenta, devido à conclusão da reticulação da cadeia polimérica⁽⁵⁶⁾.

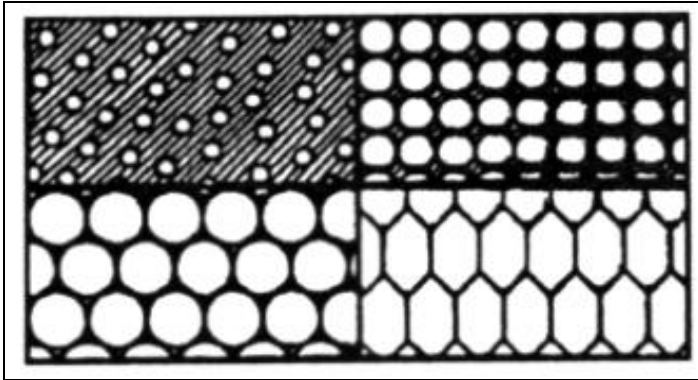


Figura 3.1.3: Transição da estrutura esférica para a poliédrica⁽⁵⁶⁾.

3.2

Propriedades física e química das espumas de poliuretano flexíveis

As características físicas e químicas das EPU dependem principalmente, do seu processo de preparação e podem ser controladas industrialmente, pela escolha e quantidade adequada das matérias-primas usadas no processo como polióis, isocianatos, sistema de catalisadores, surfactantes, etc. Desta forma, a estrutura das células poderá ser constituída de membranas abertas ou fechadas; a quantidade de células abertas durante a expansão, dependerá da velocidade da reação de polimerização, do volume e pressão do gás gerado e/ou liberado, do controle da viscosidade, etc.. Os polímeros cujas células são constituídas de membranas completamente abertas são denominados reticulares. Podem ser ainda rígidos ou flexíveis, dependendo principalmente, da escolha do poliól e do grau de ramificação e de ligações cruzadas. Espumas flexíveis são preparadas de polióis de peso molecular moderadamente elevado e baixo grau de ramificações e ligações cruzadas, ao contrário das espumas rígidas.

Utilização Industrial: Caracterização

A caracterização de um material através de testes padronizados é uma forma de entender sua estrutura, quantificando as propriedades que deverá apresentar em

suas aplicações. A tabela 3.2.1 apresenta algumas propriedades de espumas flexíveis convencionais e de alta resiliência (HR).

Tabela 3.2.1: Propriedades de espumas flexíveis convencionais e HR⁽⁵⁶⁾.

TIPO DE ESPUMA	CONVENCIONAIS			HD
	TRAVESSEIROS	APOIO DE BRAÇOS	COLCHÕES ESPECIAIS	COLCHÕES ESPECIAIS, MÓVEIS P/ EXPORTAÇÃO
FORMULAÇÃO	MACIA	FIRME	ALTO SUPORTE	D 42
Poliol (OH = 56) ¹	100	100		-
Poliol Polimérico (OH = 33)	-	-	85	-
Poliol (OH = 48)	-	-	15	-
Poliol Polimérico (OH=44)				100
Água	3,0	3,9	2,3	2,2
DEA (dietanolamina)	-	-	-	0,7
Cloreto de Metileno	22,5	-	-	-
Dimetiletanolamina (DMEA)	0,37	0,18	0,09	0,36
Octoato de estanho	0,47	0,23	0,10	-
Surfactante de silicone	1,5	1,0	1,0	0,9
Índice TDI	100	112	112	115
Densidade (kg m ⁻³)	16 (16-26)	26 (16-30)	43 (20-60)	42 (25-65)
Tensão de ruptura (kPa)	51	151	87	120
Alongamento (%)	287	247	210	150
Resistência ao rasgo (N/m)	298	542	420	245
Resiliência (%)	48	47	38	60
Deformação permanente (%)	8,1	5,6	6,2	5,1
Suporte de carga, 40% ILD [N]	20	160	400	140
Passagem de ar ml/min	23	16	4	-

1- mg de KOH/g

Outras aplicações de EPU flexíveis incluem as esponjas para limpeza geral e higiene pessoal, com densidade na faixa entre 23 a 26 kg m⁻³ e as especiais como, por exemplo, as de revestimento acústico. Algumas propriedades físicas e

químicas utilizadas na caracterização industrial das espumas flexíveis estão abaixo definidas:

Alongamento (%): Representa o aumento percentual da peça sob tração no momento de ruptura. Materiais com grande teor de ligações cruzadas, como os utilizados nas espumas rígidas, são fortes e duros, porém quebradiços e os elastômeros e as espumas flexíveis, tem alongamento na ruptura muito maior.

Resiliência (%): É determinada pela quantidade de energia devolvida após a deformação, por aplicação de uma tensão. É medida normalmente em percentual de energia recuperada e fornece informações sobre o caráter elástico do material.

Número de células por unidade de comprimento (N° de células/cm linear): A total extensão da célula ou o diâmetro do círculo que cerca a célula, é chamado tamanho da célula. A medida do tamanho da célula pode ser obtida, por uma estimativa subjetiva da contagem manual de um grupo de células linearmente alinhadas, usando microscópio e graticulação, sendo a dimensão linear total da célula expressa por números de células/cm. Espumas com células menores, isto é, com maior número de células por centímetro, apresentam maiores valores de tensão de ruptura, alongamento e dureza.

Densidade aparente (kg m^{-3}): A expressão densidade aparente é usada para os materiais celulares, devido ao fato de sua densidade ser calculada com o volume do material expandido e não somente o volume do polímero sólido. Numa mesma formulação, o aumento da pressão durante a espumação, resulta em maior densidade, da mesma forma que a redução diminui a densidade da espuma.

Determinação da passagem de ar (mL min^{-1}): A facilidade com que o ar passa através da espuma pode ser empregada como uma medida indireta da abertura celular. O teste consiste em se submeter um corpo de prova a um diferencial de pressão de ar constante e pré-estabelecido. A taxa de fluxo de ar necessária para manter este diferencial de pressão é dada como valor de passagem de ar em $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$.

Utilização como material para sorção de espécies químicas

A potencialidade de aplicação de EPU, como material para absorção e separação de espécies orgânicas e inorgânicas presentes em soluções aquosas, foi pioneiramente observada por Bowen⁽⁵⁷⁾, em 1970, ao investigar as propriedades

químicas de algumas EPU comerciais, à base de TDI e poli(propanodiol 1,2), com diferentes densidades.

Examinando a resistência química das EPU's concluiu que elas são muito estáveis. Exceto por variações no grau de inchaço, permanecem inalteradas quando em contato com água, ácido clorídrico até 6 mol L^{-1} , ácido sulfúrico até 2 mol L^{-1} , ácido acético glacial, soluções de amônia e de hidróxido de sódio 2 mol L^{-1} . Não sofrem alteração em presença de vários solventes orgânicos como éteres, benzeno, tetracloreto de carbono, clorofórmio, acetona, metil isobutil cetona, acetato de etila, acetato de isopentila e álcoois. Mostraram-se solúveis entretanto, em cloreto de arsênio à quente, m-cresol, dimetilsulfóxido e dimetilacetamida. São oxidadas pelo permanganato de potássio em meio alcalino, degradadas por ácido sulfúrico e nítrico concentrado e também, quando aquecidas entre 180° a 220°C .

Observou também que existiam duas classes de substâncias que eram fortemente adsorvidas pelas EPU do tipo poliéter: substâncias presentes como moléculas livres altamente polarizadas em soluções aquosas, tais como, iodo, compostos aromáticos e ditizonatos metálicos ou anions univalentes como FeCl_4^- , TlCl_4^- , AuCl_4^- , etc. Admirou-se contudo, dos elevados valores encontrados para a capacidade de absorção de várias espécies em espumas de diferentes densidades (de $0,5$ a $1,8 \text{ mol kg}^{-1}$), representados na tabela 3.2.2 Dada a área superficial entre $7,6$ a $32,5 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$ determinada para as espumas investigadas, esperava-se uma adsorção muito inferior, na faixa de $(1 \text{ a } 3) \times 10^{-4}$ mol de sorbato por kg de espuma. Verificou também, que o iodo elementar distribuía-se de forma uniforme por toda a massa da EPU e não somente na sua superfície. Concluiu, portanto, tratar-se muito mais de um fenômeno real de absorção, do que uma simples adsorção superficial daquelas espécies.

Este aspecto distingue as EPU's de separações utilizando membranas convencionais, onde a membrana sólida atua apenas como um mero agente separador diferenciador ou um meio de transporte; as EPU's, além de separar e pré-concentrar, agem como verdadeiros absorvedores de íons ou moléculas, sobre e internamente à membrana.

Tabela 3.2.2: Coeficientes de distribuição e capacidade de absorção de algumas espécies em espuma de poliuretano⁽⁵⁷⁾.

Substância	Meio	D (L kg ⁻¹)	Capacidade de Absorção (mol kg ⁻¹)	Espécie
Iodo	Água	700-3500	0,67-1,36	I ₂
Clorofórmio	Água	260-420	0,17-0,25	CHCl ₃
Benzeno	Água	60-140	0,45-1,79	C ₆ H ₆
Fenol	Água	45-410	≥ 0,032	C ₆ H ₅ OH
Mercúrio (II)	0,2 M HCl	30-125	≥ 0,060	—
Ouro (III)	0,2 M HCl	45-3900	0,33-1,27	AuCl ₄ ⁻
Ouro (III)	0,2 M HBr	140-570	0,71-1,07	AuBr ₄ ⁻
Ouro (III)	0,2 M HI	250-590	0,76-1,68	AuI ₄ ⁻
Ferro (III)	6 M HCl	40-1400	0,38-0,77	FeCl ₄ ⁻
Rênio (III)	6 M HCl	340	≥ 0,043	—
Tálio (III)	6 M HCl	170-3700	0,29-0,46	TlCl ₄ ⁻
Antimônio	6 M HCl	75-500	0,25-0,59	—
Molibdênio	6 M HCl	27-41	0,10-0,42	—
Urânio (VI)	Al(NO ₃) ₃	25-100	≥ 0,16	—

O teor de impurezas inorgânicas em espumas de poliuretano do tipo poliéter e poliéster foi investigado por Braun et al.⁽⁵⁸⁾, através de análise por ativação neutrônica. O teor de estanho (cerca de 1000 µg g⁻¹) foi o mais elevado em EPU do tipo poliéter, devido a utilização do catalisador organometálico na preparação da espuma. Pequenas quantidades de cloro, sódio, magnésio, iodo e bromo também estão presentes. As impurezas encontradas são entretanto, comparáveis ou menores que as presentes em outros sorventes orgânicos como carvão ativo, resinas e fibras quelantes ou resinas de troca iônica. Impurezas de metais pesados são negligíveis ou estão ausentes.

As espumas de poliuretano utilizadas em diferentes sistemas de separação de espécies química, são constituídas de células com membranas abertas, apresentando alta porosidade e flexibilidade. As espumas de poliuretano podem ser utilizadas na forma de discos, cubos, colunas com peças inteiras ou trituradas, em processos em batelada ou coluna. Sua estrutura celular, constituída por membranas abertas de geometria quase esférica, possibilita grande velocidade de

difusão de espécies químicas, promovendo rapidez de sorção e transferência de massa, o que constitui uma vantagem única comparativamente à utilização de sólidos porosos granulares. Esta característica permite ainda, a sua utilização em procedimentos de separação em coluna, com elevadas taxas de fluxo sem prejuízo significativo da eficiência de separação.

A utilização vantajosa de espumas de poliuretano como material suporte na cromatografia de extração, foi vislumbrada por Braun e Farag⁽¹⁰⁾. Suas primeiras investigações publicadas em 1972^(59, 60), utilizavam o polímero carregado com fosfato de tributílica (TBP) para sorver vários complexos metálicos de soluções aquosas. A imobilização de reagentes orgânicos na espuma é baseada principalmente no seu caráter hidrofóbico. Na prática, a espuma é imersa no solvente por um período de tempo adequado para assegurar o equilíbrio, o excesso de solvente é então retirado e seco, entre folhas de papel de filtro. A espuma assim obtida contém cerca de 50 a 80% de carga do solvente, dependendo do tipo de espuma e do solvente usado. Os solventes orgânicos podem ser utilizados diretamente ou diluídos em solvente apropriado. Este procedimento pode ser também utilizado para trocadores iônicos líquidos aniônicos (tri-n-octilamina-TOA ou metil capril cloreto de amônia-Aliquat 336) ou catiônicos (ácido etil hexil fosfórico) ou para imobilizar agentes quelantes (ditizona, dietilditiocarbamato, piridilazonaftol (PAN), etc.) dissolvidos em solventes não voláteis, normalmente um plastificante, isto é, um líquido não volátil usado para modificar polímeros sintéticos reduzindo as forças de Van der Waals e aumentando desta forma, a permeabilidade da espuma e a cinética de sorção de íons metálicos em soluções aquosas na espuma plastificada. Os plastificantes mais utilizados incluem: TBP, α -di-n-nonilftalato, di-n-octilftalato, dibutil adipato e algumas aminas terciárias. No caso de se usar solventes voláteis, deve-se evaporá-lo gradualmente, por aquecimento brando, após a expansão na espuma; neste procedimento a espuma conterá o agente quelante como partículas finamente divididas, homogeneamente distribuídas em sua matriz.

3.3

Mecanismo de sorção de espécies inorgânicas em membranas de espuma de poliuretano.

As espumas de poliuretano são sorventes porosos cuja matriz polimérica hidrofóbica possui vários grupos funcionais polares (poliéter, poliéster, uretano, uréia, isocianato, etc.). Devido a combinação dessas propriedades, esses sorventes podem ser efetivamente utilizados para sorção de espécies polares e apolares.

A investigação do mecanismo de sorção de compostos orgânicos estabelece como principal mecanismo a extração por solventes de espécies neutras⁽⁶¹⁾. Dmitrienko et al.⁽⁶²⁾ avaliaram a hidrofobicidade de espumas de poliuretano, à base de poliéter, de poliéster e a base de um copolímero 80% poliéster / 20% poliéter; configurando ainda, entre as de poliéteres, três tipos de espumas distintas, com relação a unidade de estrutura polimérica: espumas à base de óxido de etileno, óxido de propileno e de ambos os óxido de propileno e etileno, respectivamente. Através de testes utilizando a determinação do coeficiente de partição do pireno entre a espuma e a fase aquosa, não observou diferença nos valores obtidos e concluiu que todas as EPU tem igual hidrofobicidade e portanto coeficientes de distribuição virtualmente iguais para compostos como hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e mesmo para compostos menos hidrofóbicos que o pireno, como o naftaleno e o fenantreno, fato que permite assumir que a eficiência de extração destes compostos é determinada pela hidrofobicidade da espuma, não dependendo de sua estrutura química. Entretanto, Chow⁽⁶³⁾ observou que um fator adicional parece estar envolvido quando os compostos orgânicos contém grupos fenólicos ou carboxílicos capazes de formar ligações hidrogênio; neste caso, o tipo de polioliol vai influenciar na eficiência da sorção; devido às ligações de hidrogênio mais fortes em espumas do tipo poliéter constatou que a eficiência de extração destes compostos é maior nesta espuma, comparativamente ao tipo poliéster.

O mecanismo do processo de sorção de espécies inorgânicas de meio aquoso, em espumas de poliuretano não carregadas, do tipo poliéter ou poliéster, tem sido investigado por muitos autores. A sorção de complexos metálicos aniônicos, em EPU à base de poliéter, foi criticamente estudada por Hamon et al.⁽⁶⁴⁾, tomando-se como referência os tiocianatos complexos de cobalto e paládio^(65, 66, 67). Desta forma, foram avaliados os mecanismos tipo adsorção,

extração à semelhança dos éteres, adição de ligantes, troca ou substituição de ligante pela EPU, troca iônica e finalmente, o que os autores denominaram mecanismo tipo cátion-quelação (MCC).

Considerando os baixos valores das áreas superficiais, medidas para várias EPU-poliéter^(63, 65, 68), o mecanismo tipo adsorção na superfície das EPU, tem sido rejeitado, por não explicar as elevadas capacidades de absorção e coeficientes de distribuição medidos experimentalmente.

O mecanismo tipo extração com solvente, onde considera-se que a EPU pode atuar como um solvente muito viscoso, também foi avaliado e excluído como um mecanismo único de extração. Este mecanismo originou-se da observação de Bowen⁽⁵⁷⁾, de que as substâncias como os anions univalentes (complexos metálicos aniônicos) sorvidas pela EPU do tipo poliéter, são rapidamente extraídas de soluções aquosas ácidas pelo éter dietílico. A extração por solvente considera que os complexos metálicos neutros são formados primeiro na fase aquosa e então extraídos, por solubilização no material hidrofóbico da espuma. Apesar de explicar convenientemente a elevada sorção de algumas espécies de meio fortemente ácido, não explica, por exemplo, o elevado grau de sorção do $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$, em solução alcalina, na presença de NaCl. Sob tais condições é improvável a formação de espécies neutras tipo $\text{H}_2\text{Co}(\text{SCN})_4$. Além disso, foi observado uma acentuada queda no coeficiente de distribuição do complexo $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$ em pH menor que 1, onde seria mais favorável a formação da espécie neutra acima citada. Várias espécies apresentaram também, coeficientes de distribuição em EPU tipo poliéter, maior do que nos respectivos solventes puros, o que implicaria em admitir que a EPU tem poder de solvatação maior que o solvente puro, como o éter, por exemplo.

Os mecanismo de adição ou substituição de ligantes foram também avaliados para o sistema Co-SCN-EPU. Considerando a EPU como um ligante, sua adição ao complexo $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$ implicaria em aumento do número de coordenação do cobalto, o que é muito raro. Na hipótese de substituição de ligante deveria ocorrer modificação na simetria do complexo, o que seria observado por alteração nos espectros de absorção. Isto não foi observado pelos autores.

A sorção do anion complexo $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$ por mecanismo de troca aniônica em sítios protonados da espuma, como átomos de oxigênio do grupo éter (trocadores aniônicos fortes) ou átomos de nitrogênio, do grupo isocianato ou da

uréia (trocadores aniônicos fracos), exigiria meio fortemente ácido e também não explicaria o comportamento do sistema em solução alcalina.

Hamon e colaboradores⁽⁶⁴⁾ propuseram então, o modelo que chamariam de mecanismo tipo cátion-quelação (MCC), para explicar a absorção de complexos metálicos aniônicos. Foi demonstrado que a sorção desses complexos, pelas membranas das espuma de poliuretano do tipo poliéter, depende da carga, da natureza hidrofóbica e do raio iônico dos cátions presentes na solução aquosa. Conforme este mecanismo, os cátions são efetivamente solvatados pelos átomos de oxigênio da porção poli(óxido de etileno) da espuma. Esta seção do polímero adota uma estrutura helicoidal, com átomos de oxigênio direcionados para o interior, definindo cavidades que favorecem a seletividade para cátions e a formação de sítios protonados na EPU. A extração do complexo aniônico seria desta, forma altamente favorecida pela estabilização do quelato múltiplo. A estrutura helicoidal da EPU está representada na figura 3.3.1 Este mecanismo foi confirmado no caso da absorção de tiocianatos de Co(II), Fe(III), Zn(II) e Cd(II). Verificou-se também, que a sorção de tiocianatos metálicos aniônicos de soluções aquosas em pH entre 4 e 5 segue a série: $Li^+ < Na^+ < Cs^+ < Rb^+ < K^+ \leq NH_4^+ < Ag^+ < Tl^+ < Ba^{2+} < Pb^{2+}$. O polímero, em espumas do tipo poliéster, não assume facilmente a estrutura helicoidal o que pode explicar o percentual de extração mais baixo observado para complexos metálicos aniônicos em espumas do tipo poliéster, além disso, foi constatada uma maior eficiência de sorção de tiocianatos complexos de cobalto, em espumas à base de poliéter, com teores crescentes de óxido de etileno comparativamente ao óxido de propileno.

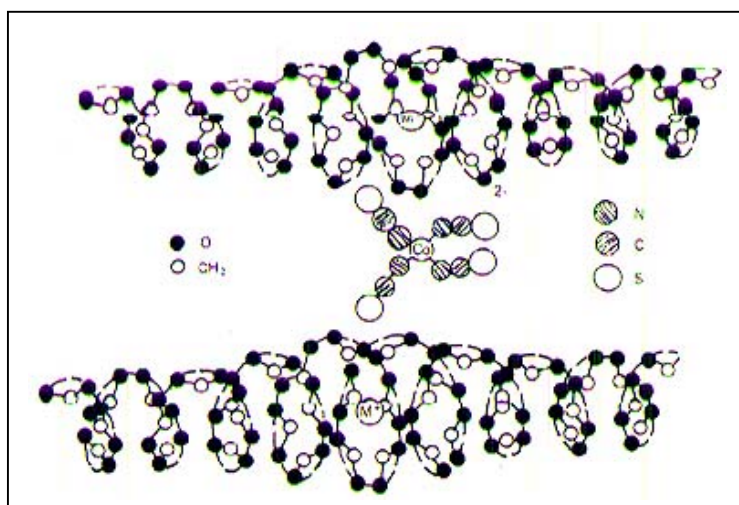
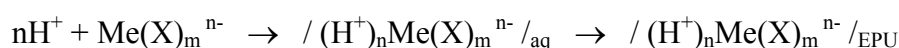


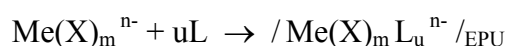
Figura 3.3.1: Estrutura helicoidal das EPU a base de poliéter⁽¹⁰⁾.

Em outros sistemas de sorção de espécies complexas aniônicas entretanto, o mecanismo tipo cátion quelação foi descartado como mais provável; na sorção de tiocianato complexos de ouro em meio ácido, foi observada uma diminuição do percentual de extração, com a adição dos sais NaCl, KCl e LiCl⁽¹⁰⁾, contrariamente ao esperado por este mecanismo e também, não se mostrou adequado para explicar o mecanismo de sorção do anion fosfomolibdato por EPU poliéter⁽⁶⁹⁾. Discrepâncias quanto a um mecanismo "puro" de sorção foram também observadas; o balanço de massa da sorção de ródio em meio HCl na presença de SnCl₂, por exemplo, sugeriu a sorção de espécies ácidas de ródio de forma análoga ao mecanismo de extração por solventes, sendo razoável supor a existência de um outro mecanismo de sorção, além do de cátion quelação⁽⁷⁰⁾. Vários mecanismos de sorção de complexos metálicos aniônicos (Me(X)_mⁿ⁻) portanto são possíveis, devido a natureza química das membranas das espumas de poliuretano. Os principais mecanismos de sorção dessas espécies são:

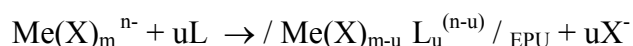
Extração por solvente



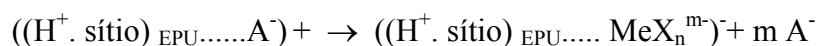
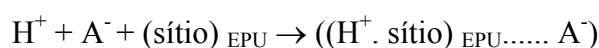
Adição de ligante



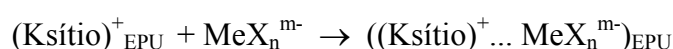
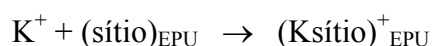
Troca de ligante



Troca iônica



Cátion-quelação



3.4

Espumas de poliuretano na química de separação

Há cerca de 400 anos, uma esponja natural impregnada com óleo de oliva foi utilizada como suporte sólido para purificação de vapores de etanol. Em 1962, Bayer⁽⁷¹⁾ usou esta técnica para purificar alcoóis.

Uma das primeiras aplicações de EPU como suporte sólido foi publicada em 1965, por Bauman e colaboradores⁽⁷²⁾. Os autores imobilizaram fisicamente uma enzima contida em gel de amido em poliuretano reticulado, para monitorar poluentes inibidores enzimáticos em água e ar. Em 1967, os estudos realizados por Van Venrooy⁽⁷³⁾ sobre a utilização de EPU como material suporte para cromatografia gasosa, deram origem a uma patente americana.

Em 1970, Bowen⁽⁵⁷⁾ utilizou pela primeira vez, espumas de poliuretano para a sorção e recuperação de compostos orgânicos e inorgânicos de solução aquosa, por processo em batelada. Seu trabalho apontou para a potencialidade e versatilidade das aplicações das espumas de poliuretano na química de separação, impulsionando, a partir de então, a investigação e publicação de inúmeros trabalhos.

Braun, T., Navratil, J. e Farag, A.⁽¹⁰⁾ reuniram a literatura do período entre 1970 e 1985, em um livro em forma de revisão, direcionado às diversas aplicações das espumas de poliuretano carregadas e não carregadas (do tipo poliéter ou poliéster). As EPU mostraram ser versáteis e adequadas para a separação, pré-concentração e recuperação de um amplo espectro de compostos inorgânicos e orgânicos, de meio aquoso e gasoso. Suas propriedades físico-químicas e a natureza de sua membrana permite rápida cinética de sorção, com taxas de fluxos elevadas em operações em colunas. Esta característica pode ser utilizada para pré-concentrar componentes traços e/ou separar interferentes em sistemas em linha, melhorando a sensibilidade e diminuindo o limite de detecção de métodos analíticos instrumentais. É vantajosa e adequada também, para a extração e determinação simultânea de elementos traço em águas naturais⁽⁷⁴⁾.

A revisão bibliográfica realizada por Palágyi, S. e Braun, T. em 1992⁽⁷⁵⁾, focaliza a absorção e separação de espécies inorgânicas de soluções aquosas contendo íons haleto, nitrato, tiouréia, tiocianato e cianeto, utilizando EPU (tipo poliéter) não carregada. A absorção de espécies metálicas de meio tiocianato tem

vido, sem dúvida a mais estudada e citada, abrangendo 37 elementos químicos, destacando-se Au, Pd, Pt, Co, Fe, In, Mo, Rh, Sb e Zn.

Extrações de metais nobres foram bastante estudadas neste meio, podendo-se citar a extração simultânea de platina e paládio de meio NH_4SCN $0,12 \text{ mol L}^{-1}$ / NH_4Cl 5 mol L^{-1} , com rendimento de 95%. Neste mesmo trabalho, ferro, cobalto e zinco foram também simultaneamente extraídos de meio NH_4Cl $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ / NH_4SCN $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Os elementos foram determinados em seguida, diretamente na EPU por fluorescência de raios-X, sem interferência⁽⁷⁶⁾.

Condições ótimas para separação de platina e paládio em meio tiocianato foram estabelecidas por Al Bazi e Chow⁽⁷⁷⁾; os autores sugerem aplicações analítica e industrial para a extração da platina e separação de paládio. Os mesmos autores estudaram também, a separação de ósmio e rutênio e verificaram ser possível extrair 95% do rutênio para EPU, permanecendo o ósmio (95%) em solução aquosa⁽⁷⁸⁾.

Somente duas referências foram encontradas para a extração de índio utilizando-se espumas de poliuretano, ambas em meio tiocianato: Caletka e colaboradores⁽⁷⁹⁾ verificaram que a espécie $\text{In}(\text{SCN})_4^-$ é extraída predominantemente, de meio KSCN $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ e Braun e Abbas⁽⁸⁰⁾, determinaram um coeficiente de distribuição (D) para índio igual a $1,75 \times 10^4 \text{ L kg}^{-1}$ (KSCN $1,0 \text{ mol L}^{-1}$).

Carvalho et al.⁽⁸¹⁾ propuseram um procedimento para determinação espectrofotométrica de cobalto utilizando 2-(2-benzothiazolylazo)-2-p-cresol (BTAC), em sais de níquel e ligas de aço, utilizando espuma de poliuretano para extração e separação seletiva de cobalto de meio tiocianato. A metodologia se aplica a determinação de Co em matrizes contendo grandes quantidades de Ni, Fe e Mo.

Um método de separação utilizando espuma de poliuretano foi desenvolvido por Jesus et al.⁽⁸²⁾, para solucionar a interferência negativa de matrizes de alumínio na determinação de zinco, por espectroscopia de emissão em plasma (ICP-OES). A metodologia foi aplicada a ligas de alumínio, após extração seletiva de zinco de meio tiocianato, seguida de reextração para fase aquosa com ácido nítrico. Ferreira et al.⁽⁸³⁾ utilizaram planejamento fatorial, para estabelecer as condições ótimas para a extração e pré-concentração de molibdênio de água do mar, usando espuma de poliuretano e meio tiocianato. O fator de pré-concentração

alcançado possibilitou a determinação de Mo em água do mar por ICP-OES.

Os metais nobres, Au(III), Ir(IV), Pt(II), Re(III), Rh(III), segundo a mesma revisão⁽⁷⁵⁾, são os mais estudados de meio cloreto. Gálio(III) e Ferro(III), devido a formação dos complexos aniônicos GaCl_4^- e FeCl_4^- , também foram bastante estudados.

Carvalho⁽⁸⁴⁾ estudou a extração e separação de gálio de meio HCl 6 mol L^{-1} , de Al, In, Ni, Zn, Cu e Ti. A elevada capacidade da espuma de poliuretano neste sistema (120 g Ga / kg EPU) possibilita sua recuperação de rejeitos da indústria de alumínio. Obteve rendimento de 93% para o processo em batelada, em uma única etapa. O gálio purificado foi convertido a óxido, obtendo-se pureza maior que 98%.

A determinação quantitativa de elementos metálicos, diretamente na espuma, por espectrometria por fluorescência de raios-X, utiliza padrões de calibração secundários dos metais em EPU, obtidos de forma similar às amostras, em sistemas de extração em batelada. A rápida cinética de sorção das EPUs, a determinação quantitativa dos elementos diretamente na espuma por FRX, sem etapas de reextração e ainda, a possibilidade de pré-concentração de elementos traços de elevados volumes de solução aquosa, permitem atingir fatores de enriquecimento elevados, alcançando limites de detecção mais baixos, além de contemplar aspectos de praticidade e rapidez. Esta técnica foi desenvolvida e utilizada por Carvalho et al. para determinar gálio em bauxita⁽⁸⁵⁾ e urânio a nível de $\mu\text{g L}^{-1}$, em águas naturais⁽⁸⁶⁾, após extração do par iônico $\text{H}^+\text{GaCl}_4^-$ e do complexo urânio (VI)-salicilato, diretamente na espuma. Massena et al⁽⁸⁷⁾ também utilizaram esta técnica, para determinar mercúrio em matriz de cobre, após extração de mercúrio de meio iodeto.

A utilização de EPU como extrator em fase sólida associada a técnica de espectrometria de absorção atômica eletrotérmica (ETAAS) foi utilizada pela primeira vez por Sant'Ana et al.⁽⁸⁸⁾, para determinação de cobalto em nível de sub-ppb em amostras salinas e materiais biológicos, após extração utilizando o sistema Co-KSCN-EPU. A EPU carregada com o analito foi introduzida diretamente no forno de grafite, sendo facilmente eliminada do tubo de grafite na etapa de pirólise, a 550°C.

A rápida cinética de sorção e dessorção das espécies químicas apresentadas em sistemas de extração em fase sólida utilizando espumas de poliuretano,

favorece a sua utilização em coluna em procedimentos de pré-concentração analítica, em sistemas de fluxo contínuo. Recentemente, um sistema em fluxo contínuo, utilizando uma mini-coluna de EPU triturada para pré-concentração em linha de zinco, foi pioneiramente desenvolvido por Jesus et al⁽⁸⁹⁾ para determinação espectrofotométrica de zinco em material biológico. Os mesmos autores utilizaram uma minicoluna de EPU (sem carga) em linha, visando a separação e determinação espectrofotométrica de níquel em silicatos e ligas usando sistema de análise por injeção em fluxo; a minicoluna foi utilizada para reter os metais interferentes em meio tiocianato e liberar o níquel⁽⁹⁰⁾.

O campo dos materiais envolvendo espumas de poliuretano tratadas foi extensivamente revisto por Braun e colaboradores⁽¹⁰⁾. Reagentes como TBP foram imobilizados na espuma de poliuretano, com o objetivo de extrair seletivamente íons metálicos de soluções aquosas. Espumas de poliuretano carregadas com trocadores iônicos líquidos aniônicos ou catiônicos como tri-n-octilamina(TOA)⁽⁹¹⁾ e ácido di-2-etilhexil fosfórico (DEHPA)⁽⁹²⁾ podem também ser utilizadas como por exemplo, para a separação de traços de cobalto de níquel em meio ácido clorídrico e para a pré-concentração e determinação de tório em águas naturais por fluorescência de raios-X (WDFRX), respectivamente. Muitos agentes quelantes foram imobilizados na espuma de poliuretano, sem ou com um plastificante como TBP, como por exemplo, ditizona ou dietilditiocarbamato para a pré-concentração de mercúrio, prata e cobalto^(93, 94, 95), etanoditiol em benzeno, para a pré-concentração de antimônio de águas naturais⁽⁹⁶⁾ ou tratadas com pyridylazonaphtol (PAN), para absorção de zinco, cobre e mercúrio⁽⁹⁷⁾. Espumas de poliuretano recobertas com reagentes cromóforos, "chromofoams" como foram designadas, com e sem plastificante, podem também ser usadas em determinações qualitativas ou semi-quantitativas de vários íons metálicos⁽⁹⁸⁾.

Chow⁽⁹⁹⁾ avaliou a absorção de alguns corantes orgânicos em EPU tipo poliéter e poliéster de meio aquoso, concluindo que os corantes catiônicos como azul de victoria R, rosanilina-HCl, rodamina B, violeta de etila, etc., são melhores absorvidos em EPU-poliéster. Entretanto, os aniônicos como vermelho de bromo cresol, negro de eriocromo A, etc., são absorvidos melhor em EPU-poliéter. Em outra publicação⁽¹⁰⁰⁾ examinou a extração de corantes monoazo para obter mais informações sobre seus mecanismos de extração.

Nóbrega e Carvalho⁽¹⁰¹⁾ testaram EPU comerciais com e sem carga de azul

da prússia para retenção de césio e a propuseram como reagente para descontaminação de superfícies, durante o acidente com Cs-137 em Goiânia - Go.

Chow, A. e colaboradores⁽¹⁰²⁾ descreveram a preparação de uma espuma de poliuretano usando prepolímero Hypoltm com grupo β -dicetona ancorado na matriz da EPU, durante a fabricação da espuma. Avaliaram o comportamento desse material para extrair urânio de soluções aquosas, em uma ampla faixa de temperatura e concluíram que para pH entre 4 e 10, a 40°C, a espuma com β -dicetona extraía eficientemente urânio e podia ser utilizada para a pré-concentração e determinação de urânio em águas naturais. A incorporação do grupo β -dicetona à espuma de poliuretano, segundo os autores, foi simples e relativamente sem custo. Prepolímeros Hypoltm, são derivados do diisocianato de tolueno e reagem com compostos contendo hidrogênio ativo (H₂O, ROH, etc.), para formar espumas de poliuretano. Essas espumas são formadas misturando-se Hypoltm com água ou outro composto contendo hidrogênio ativo. Os aditivos podem ser dissolvidos em uma ou outra ou ambas as fases, para produzir a EPU modificada, com grupo funcional ancorado na espuma. Em uma outra publicação⁽¹⁰³⁾, os mesmos autores prepararam a espuma com ácido fosfônico ancorado. A espuma apresentou extração mais eficiente para urânio, comparativamente a extração sem ácido ancorado, em soluções aquosas em pH entre 5,5 a 8,5 e baixas temperaturas (até 4°C).