



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

Fernanda Vieira Amorim

BIOCOMPÓSITOS DE POLIURETANO A BASE DE ÓLEO DE
MAMONA (*Ricinus Communis*) CONTENDO RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS
PARA ADSORÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS

Recife
2019

Fernanda Vieira Amorim

BIOCOMPÓSITOS DE POLIURETANO A BASE DE ÓLEO DE
MAMONA (*Ricinus Communis*) CONTENDO RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS
PARA ADSORÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência de Materiais
para obtenção de Grau de Mestre em
Ciência de Materiais na Universidade
Federal de Pernambuco.

Área de concentração: Ciência Ambiental

Orientadora: Profa. Dra. Yêda Medeiros B. de Almeida

Coorientadora: Profa. Dra. Glória Maria Vinhas

Orientadora Externa: Profa. Dra. Márcia Ramos Luiz

Recife

2019

Catálogo na fonte
Bibliotecária Arabelly Ascoli CRB4-2068

V658b Amorim, Fernanda Vieira
Biocompósitos de poliuretano a base de óleo de mamona (*Ricinus Communis*) contendo resíduos agroindustriais para adsorção de compostos orgânicos / Fernanda Vieira Amorim. – 2019.
111 f.: il., fig., tab.

Orientadora: Yêda Medeiros B. de Almeida
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Ciência de Materiais. Recife, 2019.
Inclui referências.

1. Contaminantes. 2. Remoção. 3. Espuma. 4. Hidrofóbico. I. Almeida, Yêda Medeiros B. de (orientadora). II. Título.

363.7 CDD (22. ed.) UFPE-FQ 2019-63

FERNANDA VIEIRA AMORIM

**BIOCOMPÓSITOS DE POLIURETANO A BASE DE ÓLEO DE
MAMONA (*Ricinus Communis*) CONTENDO RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS
PARA ADSORÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestra em Ciência de Materiais.

Aprovada em: 29 / 07 / 2019.

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Yêda Medeiros Bastos de Almeida (Orientadora)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o. Severino Alves Júnior (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Kleber Gonçalves Bezerra Alves (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus que sempre esteve presente em minha vida para dar forças e coragem para enfrentar as dificuldades encontradas, sempre me guiando para os caminhos da minha formação acadêmica.

Aos meus pais Raimundo, Maria e minha família, agradeço a força, dedicação, compreensão, orientação e incentivo, que sempre estão presentes nos momentos difíceis e bons, mostrando os caminhos certos tanto na vida pessoal como acadêmica.

Agradeço a minha Orientadora Externa, desde meu ingresso no projeto de pesquisa pela Universidade Estadual da Paraíba até a conclusão de curso de Mestrado, Dra. Márcia Ramos Luiz, pela paciência, inteligência e determinação que soube me ajudar e orientar com maior responsabilidade e carinho.

Agradeço a minha Orientadora e Coorientadora, Dra. Yêda Medeiros Bastos de Almeida e Dra. Profa. Glória Maria Vinhas por toda a paciência, orientação neste trabalho e em todos aqueles que realizei durante os seminários do mestrado. Muito obrigada por ter me corrigido quando necessário sem nunca me desmotivar.

Agradeço a Rafael, Rafael Padilha, Ivo e Prof. Luciano pelo apoio no laboratório durante as análises, onde me ajudaram e apoiaram durante todo período.

As minhas amadas amigas Ana Christina, Ana Cláudia, Elaine, Elibe, Erika, Ewellyn, Gabriella, Hanna, Jéssica, Ketyline, Priscila e Viviane obrigada pela compreensão e paciência que durante a trajetória do curso de mestrado estiveram sempre presentes ajudando com as tarefas decorridas e balbúrdias psicológicas, sempre dando apoio.

E a todos envolvidos direta ou indiretamente auxiliaram na realização deste trabalho.

RESUMO

A poluição por derramamento de contaminantes em mares, rios, lagos pela indústria química e transporte leva a um grave problema ambiental. Para tentar solucionar esse problema, avanço dos materiais hidrofóbicos e oleofílicos a partir de materiais sustentáveis e recursos renováveis é de grande atenção comercial e acadêmica para adsorção e separação de óleo/água. O objetivo desse trabalho foi desenvolver e caracterizar biocompósitos de poliuretano a base de óleo de mamona reforçados com resíduos de bagaço de malte e/ou acerola para adsorção/separação de diversos óleos/solventes orgânicos. Os resíduos foram pré-tratados, secos em estufa a 60°C e peneirados em peneiras de *Tyler* 60 e 16. Foram utilizados nos experimentos de adsorção óleo de motor, diesel S10 e S500, querosene, acetato de etila, clorofórmio e diclorometano. Os biocompósitos foram obtidos pela mistura em massa, do polioli com o pré-polímero (1:1) e reforçados nas proporções de 5, 10, 15 e 20% m/m com os resíduos, durante 30 segundos. Os materiais desenvolvidos foram caracterizados pelas técnicas de espectroscopia de infravermelho (IR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise termogravimétrica (TGA), ângulo de contato (AC) e densidade específica (DE). A capacidade de adsorção da espuma e biocompósitos foram avaliados em função do teor de resíduo de 5 a 20%, em 60 minutos em um sistema estático. A cinética de adsorção dos biocompósitos foram avaliados de 5 a 180 minutos em um sistema estático e heterogêneo. Para representar os dados experimentais foram avaliados os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Para avaliar a capacidade de reutilização e recuperabilidade de contaminantes foram aplicados métodos de reciclo nos biocompósitos. O método para recuperação contínua de contaminantes em soluções aquosas consistiu em experimentos de remoção por sucção adaptado ao dispositivo de coleta de óleo por bombeamento à vácuo. A durabilidade da espuma e biocompósitos foram avaliadas através de simulações em ambientes ácidos, salinos, alcalinos e com irradiação UV. A superfície dos biocompósitos evidenciaram que são hidrofóbicas com ângulos de contato de água e óleo em torno de $\approx 114-144^\circ$. Os resultados de adsorção foram ≈ 33 vezes o seu próprio peso e demonstraram que a adição dos resíduos aumentou a capacidade de adsorção e com o decorrer do tempo de contato comprovado pelas modelagens cinéticas. Foi verificada a eficiência na separação de óleo/água em sistema de sucção a vácuo em até 80 segundos. Os experimentos em ambientes complexos mostraram boa estabilidade. Diante dos resultados foi verificado que a melhor composição para adsorver óleos/solventes orgânicos em água foi o biocompósito com 20% de resíduo de acerola e poderá ser utilizado na indústria química e de petróleo em acidentes marítimos. Este biocompósito é o primeiro protótipo a ser utilizado com resíduos de bagaço de malte e acerola tornando-se referência para trabalhos futuros.

Palavras-Chave: Contaminantes. Remoção. Espuma. Hidrofóbico. Cinética. Bagaço de malte.

ABSTRACT

Pollution from spill contaminants into seas, rivers, lakes by the chemical industry and transportation leads to a serious environmental problem. To try to solve this problem, advancement of hydrophobic and oleophilic materials from sustainable materials and renewable resources is of great commercial and academic attention for oil/water adsorption and separation. The objective of this work was to develop and characterize castor oil-based polyurethane biocomposites reinforced with malt and/or acerola residues for adsorption/separation of various organic oils / solvents. The residues were pretreated, oven dried at 60°C and sieved in Tyler 60 and 16 screens. Engine oil, S10 and S500 diesel, kerosene, ethyl acetate, chloroform and dichloromethane were used in the adsorption experiments. The biocomposites were obtained by mass mixing the polyol with the prepolymer (1:1) and reinforced in the proportions of 5, 10, 15 and 20% w/w with the residues for 30 seconds. The developed materials were characterized by infrared spectroscopy (IR), scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetric analysis (TGA), contact angle (AC) and specific density (DE) techniques. The adsorption capacity of the foam and biocomposites were evaluated according to the residue content of 5 to 20% in 60 minutes in a static system. The adsorption kinetics of biocomposites were evaluated from 5 to 180 minutes in a static and heterogeneous system. To represent the experimental data, the pseudo-first order and pseudo-second order models were evaluated. To evaluate the reusability and recoverability of contaminants, recycling methods were applied to biocomposites. The method for continuous recovery of contaminants in aqueous solutions consisted of suction removal experiments adapted to the vacuum pumping oil collection device. The durability of the foam and biocomposites were evaluated by simulations in acid, saline, alkaline and UV irradiation environments. The surface of the biocomposites showed that they are hydrophobic with water and oil contact angles around $\approx 114\text{-}144^\circ$. The adsorption results were ≈ 33 times its own weight and showed that the addition of the residues increased the adsorption capacity and over the contact time proven by the kinetic modeling. The efficiency of oil / water separation in vacuum suction system was verified within 80 seconds. Experiments in complex environments showed good stability. Given the results it was found that the best composition for adsorbing organic oils/solvents in water was biocomposite with 20% acerola residue and could be used in the chemical and petroleum industry in marine accidents. This biocomposite is the first prototype to be used with malt and acerola bagasse residues, becoming a reference for future work.

Keywords: Contaminants. Removal. Foam. Hydrophobic. Kinetics. Malt Bagasse.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Ângulo de contato formado em uma superfície hidrofóbica ($>90^\circ$) e superhidrofóbica ($>150^\circ$), respectivamente	23
Figura 2 -	Gota sob a superfície pelo a) modelo de Wenzel. b) o modelo de Cassie-Baxter	24
Figura 3 -	Etapas do processo de obtenção da espuma de poliuretano a) Mistura inicial. b) Nucleação. c) Crescimento de bolhas. d) Estabilização das bolhas	26
Figura 4 -	Representação das possíveis estruturas de ressonância do grupo NCO	27
Figura 5 -	Esquema geral da reação química entre polioli e isocianato	27
Figura 6 -	Triglicerídios do ácido ricinoléico	28
Figura 7 -	Bagaço de malte	35
Figura 8 -	Resíduo de acerola	37
Figura 9 -	Nomenclatura do fenômeno de adsorção	38
Figura 10 -	Resina Bicomponente MAMONEX® RD70 (componente A e B)	42
Figura 11 -	Resíduos Agroindustriais a) Bagaço de Malte. b) Resíduo de Acerola	44
Figura 12 -	a) Triturador Industrial. b) Conjunto de Peneiras	45
Figura 13 -	Procedimento de agitação mecânica	47
Figura 14 -	Biocompósitos após cura a) PUOM. b) PUOM-BM (5, 10, 15 e 20%). c) PUOM-RA (5, 10, 15 e 20%)	48
Figura 15 -	Esquema de sistema contínuo	43
Figura 16 -	Câmara de irradiação UV 365nm	55
Figura 17 -	Fases reforço em 0,250mm a) Bagaço de malte. b) Resíduo de acerola	56

Figura 18 -	Espuma e biocompósitos de a) BM, 0; 5; 10; 15 e 20%, respectivamente. b) RA, 0, 5, 10, 15 e 20%, respectivamente	57
Figura 19 -	Espectros de infravermelho de BM e RA	58
Figura 20 -	Espectros de infravermelho da PUOM	59
Figura 21 -	Espectros de infravermelho das a) PUOM-BM5, PUOM-BM10, PUOM-BM15, PUOM-BM20. b) PUOM-RA5, PUOM-RA10, PUOM-RA15 e PUOM-RA20	60
Figura 22 -	Microscopias eletrônicas de BM com aumentos de a) 1,5k X. b) 5k X	62
Figura 23 -	Microscopias eletrônicas de RA com aumentos de a) 500 X. b) 1,5k X	62
Figura 24 -	Microscopias eletrônicas da PUOM a) 60 X. b) 200 X	63
Figura 25 -	Microscopias eletrônicas com aumento de 60X para a) PUOM-BM5. b) PUOM-BM10. c) PUOM-BM15. d) PUOM-BM20	64
Figura 26 -	Microscopias eletrônicas com aumento de 60X para a) PUOM-RA5. b) PUOM-RA10. c) PUOM-RA15. d) PUOM-RA20	65
Figura 27 -	Microscopias eletrônicas para a) PUOM-BM5 (400 X). b) PUOM-BM10 (5k X). c) PUOM-BM15 (1,5k X). d) PUOM-BM20 (500 X)	66
Figura 28 -	Microscopias eletrônicas para a) PUOM-RA5 (1,5k X). b) PUOM-RA10 (1,5k X). c) PUOM-RA15 (500 X). d) PUOM-RA20 (1,5k X)	67
Figura 29 -	a) Curvas termogravimétricas. b) Derivadas das curvas termogravimétricas obtidas para resíduos BM e RA	68
Figura 30 -	Comportamento térmico dos biocompósitos com BM a) Curvas termogravimétricas. b) Derivadas das curvas termogravimétrica	70

Figura 31 -	Comportamento térmico dos biocompósitos com RA a) Curvas termogravimétricas. b) Derivadas das curvas termogravimétrica	71
Figura 32 -	Característica hidrofóbica das a) PUOM. b) PUOM-RA20. c) PUOM-BM20	74
Figura 33 -	Característica hidrofóbica interna das a) PUOM. b) PUOM-RA20. c) PUOM-BM20	74
Figura 34 -	Caraterísticas hidrofóbicas de película fina brilhante a) PUOM. b) PUOM-BM20. c) PUOM-RA20	74
Figura 35 -	Caraterísticas hidrofóbicas de densidade a) PUOM. b) PUOM-BM20. c) PUOM-RA20	75
Figura 36 -	Capacidade de adsorção para a espuma e biocompósitos de BM a) Querosene, diesel S500, óleo de motor e diesel S10. b) Acetato de etila, diclorometano e clorofórmio	79
Figura 37 -	Capacidade de adsorção para biocompósitos de RA a) Querosene, diesel S500, óleo de motor e diesel S10. b) Acetato de etila, diclorometano e clorofórmio	80
Figura 38 -	Regressão não linear para PUOM-BM20 em diesel S10, nos modelos cinéticos de a) PPO. b) PSO	83
Figura 39 -	Regressão não linear para PUOM-RA20 em óleo de motor, nos modelos cinéticos de a) PPO. b) PSO	84
Figura 40 -	A reutilização usando o método de compressão manual para a) PUOM-BM20. b) PUOM-RA20	87
Figura 41 -	Reutilização usando o método de liberação por solvente a) PUOM-BM20. b) PUOM-RA20	88
Figura 42 -	Sistema de sucção à vácuo	91
Figura 43 -	Estabilidade em ambientes complexos. a) Eficiência em ambientes ácido, salino e alcalino. b) Capacidade de adsorção em irradiação UV	93

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Composição do óleo de mamona	28
Tabela 2 -	Características físicas e químicas da resina poliuretano ..	43
Tabela 3 -	Formulação dos biocompósitos	47
Tabela 4 -	Temperaturas de degradação dos resíduos, espumas e biocompósitos	72
Tabela 5 -	Ângulos de contato da espuma e biocompósitos	75
Tabela 6 -	Comparação de ângulos de contato de adsorventes	77
Tabela 7 -	Densidade relativa específica da espuma e biocompósitos	78
Tabela 8 -	Comparação de vários adsorventes de óleos orgânicos/solventes	82
Tabela 9 -	Parâmetros cinéticos de adsorção do óleo diesel S10 em PUOM-BM20 e óleo de motor em PUOM-RA20	86
Tabela 10 -	Ângulos de contato dos biocompósitos após o processo de reuso por compressão manual	90
Tabela 11 -	Ângulos de contato dos biocompósitos após o processo de reuso por liberação de solvente	91

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC	–	Ângulo de Contato
BM	–	Bagaço de malte
CNA	–	Confederação da Agricultura e Pecuária do Brasil
COMPOLAB	–	Laboratório de Materiais Compósitos e Integridade Estrutural
DE	–	Densidade Específica
DEM	–	Departamento de Engenharia Mecânica
DEN	–	Departamento de Energia Nuclear
DEQ	–	Departamento de Engenharia Química
DRX	–	Difratometria de Raios X
FTIR	–	Espectroscopia de Infravermelho
LAC	–	Laboratório de Combustíveis
LAPECA	–	Laboratórios de Pesquisas em Ciências Ambientais
LIKA	–	Laboratório de Imunopatologia Keizo Asami
LME	–	Laboratório de Microscopia Eletrônica
LPN	–	Laboratório de Polímeros Nanoestruturados
MEV	–	Microscopia Eletrônica de Varredura
NCO	–	Isocianatos
OH	–	Hidroxila
OM	–	Óleo de mamona
P.A.	–	Para Análise
PIB	–	Produto Interno Bruto
PR	–	Resíduos de fibras de palmeira
PSO	–	Pseudo-primeira Ordem
PSO	–	Pseudo-segunda Ordem
PU	–	Poliuretano
PUOM	–	Poliuretano a Base de Óleo de Mamona
PUOM-BM	–	Biocompósito de Poliuretano a Base Óleo de Mamona com Bagaço de Malte.
PUOM-RA	–	Biocompósito de Poliuretano a Base de Óleo de Mamona com Resíduo de Acerola
R ²	–	Coefficiente de determinação
RA	–	Resíduo de acerola

TGA	–	Análise Termogravimétrica
T _{ONSET}	–	Temperatura inicial
T _{ENDSET}	–	Temperatura final
USP	–	Universidade de São Paulo
UV	–	Ultravioleta

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVO	18
2.1	Objetivo Geral	18
2.2	Objetivos Específicos	18
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1	Derramamento de Óleo e Derivados	19
3.2	Adsorventes	21
3.3	Materiais Hidrofóbicos	23
3.4	Poliuretano (PU)	25
3.4.1	Poliuretano a Base de Óleo de Mamona	27
3.5	Compósitos	28
3.6	Resíduos Agroindustriais	33
3.6.1	Bagaço de Malte	34
3.6.2	Resíduo de Acerola	36
3.7	Adsorção	37
3.7.1	Cinética de Adsorção	39
3.7.2	Modelagens Matemáticas	40
3.7.2.1	<i>Pseudo-primeira Ordem.....</i>	40
3.7.2.2	<i>Pseudo-segunda Ordem.....</i>	41
4	MATERIAIS E MÉTODOS	42
4.1	Materiais	42
4.1.1	Resina Expansiva de Poliuretano Vegetal	42
4.1.2	Resíduos Agroindustriais	43
4.1.3	Contaminantes (compostos orgânicos)	44
4.1.3.1	<i>Óleos</i>	44
4.1.3.2	<i>Solventes</i>	45
4.2	Métodos	45
4.2.1	Preparação das Matérias-primas	45
4.2.2	Fabricação da Espuma a Base de Óleo de Mamona e Biocompósitos	46
4.2.3	Métodos de Caracterização	49

4.2.3.1	<i>Espectroscopia de Infravermelho (IR)</i>	49
4.2.3.2	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	50
4.2.3.3	<i>Análise Termogravimétrica (TG)</i>	50
4.2.3.4	<i>Ângulo de Contato (AC)</i>	50
4.2.3.5	<i>Densidade Específica (DE)</i>	51
4.2.4	Métodos de Adsorção	51
4.2.4.1	<i>Capacidade de Adsorção</i>	52
4.2.4.2	<i>Cinética de Adsorção</i>	52
4.2.4.3	<i>Reutilização e Recuperação de Contaminante</i>	52
4.2.4.4	<i>Separação Contínua de Óleo/água</i>	53
4.2.4.5	<i>Estabilidade em Ambientes Complexos</i>	54
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
5.1	Resíduos	56
5.2	Espuma e Biocompósitos Desenvolvidos	56
5.3	Caracterização dos Resíduos, Espuma e Biocompósitos Desenvolvidos	57
5.3.1	Espectros de Infravermelho	57
5.3.2	Microscopias eletrônicas	61
5.3.3	Propriedades Térmicas	67
5.3.4	Determinação do Ângulo de Contato	73
5.3.5	Densidade Específica	78
5.4	Análises de Adsorção	79
5.4.1	Capacidade de Adsorção	79
5.4.2	Cinética de Adsorção	83
5.4.3	Reutilização e Recuperação de Contaminante	86
5.4.4	Separação Contínua de Óleo/água	91
5.4.5	Estabilidade em Ambientes Complexos	92
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	95
7	SUGESTÕES FUTURAS	97
	REFERÊNCIAS	98

1 INTRODUÇÃO

Devido à complexidade dos processos de operação e desenvolvimento de equipamentos da indústria química e de petróleo, há riscos de acidentes devido a possíveis derramamento de óleo durante o transporte marítimo, vazamentos, incêndios e explosões, levando a graves problemas ambientais e perda econômica (LI; ZHANG; WANG, 2017; HALIM et al., 2018). A toxicidade do óleo derramado perturba os ecossistemas e sempre causa alta mortalidade de aves, mamíferos, peixes e outros organismos durante os primeiros dias após o ocorrido (LAMINE; XIONG, 2013). Além desses agravantes, uma quantidade crescente de águas residuais pelo vazamento de solventes orgânicos insolúveis em água (como benzeno, tolueno, ciclo-hexano e diclorometano) também ameaçam a saúde pública e o ecossistema terrestre. Logo, tem-se a necessidade de desenvolvimento de métodos e materiais eficazes para remover esses poluentes orgânicos da água.

A ocorrência de eventos e incidentes por derramamento de óleo são comuns desde os anos 70, como o acidente no Ixtoc I, no Golfo do México, México, em 1979, onde não foi possível controlar o fluxo de hidrocarbonetos provenientes do reservatório, o que causou um enorme incêndio e que, por sua vez, resultou no colapso da plataforma. Em Montara 2009, no setor australiano do Mar do Timor, ocorreu perda de controle de poço que resultou na terceira maior poluição marítima na história australiana (CHRISTOU; KONSTANTINIDOU, 2012). Aos incidentes no Brasil se destaca o vazamento do oleoduto na Baía de Guanabara (2000) e o afundamento da P-36 (2001), ambos da Petrobras, e os incidentes no Campo de Frade (2011; 2012), operado pela Chevron (NASPOLINI, 2018).

Os métodos convencionais para tratar o derramamento de óleo como: barreiras de contenção (PIEIDADE; ALMEIDA; ÉSPER, 2015; MUTTIN; CAMPBELL, 2018), dispersantes químicos (GROTE et al., 2017; JIN et al., 2018; SHAH et al., 2019), combustão *in-situ* (AGGARWAL et al., 2017; BULLOCK; PERKINS; AGGARWAL, 2019; KONG et al., 2019), biorremediação (MAPELLI et al., 2017; SPEIGHT; EL-GENDY, 2018; ISMAIL; EL-SHESHTAWY; KHALIL, 2019) e bombeamento de ar (LU et al., 2015), possuem desvantagens como problemas de baixa seletividade líquida, alto consumo de tempo e ineficiências, a coleta física ou a combustão *in-situ*, tem-se limitações de coleta e combustão, uma vez que ambas exigem barreiras de

óleo. Dispersantes químicos e a biodegradação só podem ser tomadas de acordo com o ponto de vazamento do óleo (superficiais ou profundas) (MCNUTT et al., 2012) e são aplicadas se o óleo não pode ser coletado ou queimado (JIN et al., 2018).

Em contrapartida, outro método o que envolve o uso de materiais adsorventes são de grande avanço para remediação do derramamento de óleo (através da adsorção). Trata-se de uma operação unitária que tem demonstrado ser um método eficaz e econômico no tratamento desses efluentes, sendo necessária a pesquisa para o desenvolvimento de materiais de baixo custo para ser utilizado industrialmente, com malhas (CHENG et al., 2018; LU et al., 2018), têxteis (ZHANG; ZANG; WANG, 2012), espumas (ANJU; RENUKA, 2018; BESHKAR et al., 2017) e aerogéis (JAMET; DIMITRIJEV, 2017).

Os materiais adsorventes adequados para limpeza devem apresentar características ideais de alta seletividade, hidrofobicidade, oleofilicidade, baixo custo, boa retenção em função do tempo, elevada capacidade de adsorção e possível reutilização do adsorvente (ALMEIDA, 2017). As espumas de poliuretano (PU), derivadas de materiais poliméricos, são sintéticas e não biodegradáveis, que normalmente são descartados no ambiente de forma inadequada, o que causa a poluição e o desperdício de matéria-prima não renovável (SHOAIB et al., 2014; AMÂNCIO, 2017). Desta forma, PU derivadas de óleos vegetais são de grande importância para geração de novos materiais amigáveis ao meio ambiente, sendo considerados substitutos promissores de produtos químicos à base de petróleo, devido à sua não toxicidade, baixo custo, biodegradabilidade e fluidez inerente, que facilitam seu uso como matéria-prima para a produção de polímeros (AKRAMA et al., 2017).

É possível sintetizar poliós e pré-polímeros com diferentes características, obtendo espumas de poliuretano a base de óleo de mamona. Nesse processo, o óleo de mamona (OM) pode ser obtido pela extração por compressão das sementes de mamona (*Ricinus communis*), planta da família das euforbiáceas encontradas em maior quantidade em regiões tropicais e subtropicais, sendo muito abundante no Brasil (BIAZZON, 2018).

A constante busca por materiais adsorventes sustentáveis a partir de fontes renováveis, de baixo custo e acessibilidade, encaminhou esse tema de pesquisa ao desenvolvimento de materiais com implementação de resíduos agroindustriais, como

bagaço do malte e resíduo da polpa de acerola, para minimização de custos, valorização do seu potencial em uso e maximização de poder adsorptivo, para substituição dos materiais convencionais.

O bagaço de malte (BM), um subproduto da indústria cervejeira, é um material lignocelulósico com grande disponibilidade que tem como destinação majoritária a alimentação de ruminantes, apresentando baixo valor agregado, e produz de 14 e 20kg de bagaço de malte por litro de cerveja produzida (CORDEIRO et al., 2012), com uma produção de 140.000 mil hL de cerveja no Brasil em 2017, sendo o terceiro maior produtor mundial (BARTH-HASS GROUP, 2017).

Um outro resíduo agroindustrial é o resíduo da acerola (RA), fruta derivada de uma planta chamada *Malpighia emarginata*, encontrada naturalmente nas ilhas do Caribe e na América do Sul (KLOSTERHOFF et al., 2017) sendo cultivadas no Brasil, com uma produtividade média de 150 mil toneladas de frutas por ano (64% no Nordeste) (MENDES et al., 2012), no México e em algumas partes do Sudeste Asiático e da Índia (REZENDE; NOGUEIRA; NARAIN, 2017; BEWAL et al., 2018). Durante o processamento da acerola, uma quantidade substancial de RA é gerada, causando perdas de matéria-prima e impacto ambiental, social e econômico (BORTOLOTTI et al., 2013).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Desenvolver e caracterizar biocompósitos adsorventes, com matriz polimérica de poliuretano a base de óleo de mamona contendo resíduos agroindustriais para posterior aplicação em processos de adsorção de contaminantes orgânicos.

2.2 Objetivos Específicos

- Selecionar e preparar corpos de prova com a melhor granulometria dos resíduos agroindustriais para incorporar nos biocompósitos.
- Caracterizar os biocompósitos por meio das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) análise térmica (TGA), espectroscopia de infravermelho (FTIR), difratometria de raios X (DRX); ângulo de contato (AC) e Densidade Específica (DE).
- Selecionar contaminantes óleos/solventes orgânicos para simulação de contaminação de corpos aquáticos.
- Avaliar os processos de adsorção entre os biocompósitos desenvolvidos e os óleos/solventes orgânicos selecionados.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Derramamento de Óleo e Derivados

O Impacto ambiental se refere aos efeitos que as atividades humanas causam a sociedade e ao meio ambiente. Esses efeitos variam desde pequenas mudanças na composição química do ar e da água, até transformações complexas de natureza química, física e biológica do ar, água, sedimentos, flora e fauna (SÁNCHEZ, 2013). Os impactos ambientais incluem intensificação do efeito estufa, chuva ácida, crise hídrica, contaminação das águas subterrâneas e marinhas e perda de biodiversidade (NASPOLINI, 2018).

A poluição dos ecossistemas aquáticos, especialmente do ecossistema marinho, ocorre pela introdução direta ou indireta de substâncias perigosas que resultam em efeitos deletérios, como danos a organismos vivos e a saúde humana, afetando o meio ambiente, a biodiversidade e o habitat de espécies vivas, afetando adversamente as aves que dependem da vida aquática para a alimentação, o que afeta diretamente o tráfego naval causando sérios problemas nos portos e atividades turísticas (SPEIGHT; GENDY, 2018).

Os impactos socioeconômicos negativos, como perda de empregos e perdas financeira, comprometimento na qualidade da água potável (AGARWAL; LIU, 2015), geralmente ocorrem devido à descarga de petróleo e produtos derivados, como gasolina, querosene, diesel ou óleo de máquinas de navios-tanque, navios, plataformas marítimas, combustíveis mais pesados utilizados por grandes navios, acidentes em oleodutos ou processos de produção, bem como derrames de outras águas residuais oleosas, como água produzida, lama de perfuração, cortes, efluentes de refinarias e lastro água (EL-GENDY; NASSAR, 2016).

Anualmente, em todo o mundo, estima-se que cerca de mais de 600 milhões de toneladas de petróleo e derivados, como combustíveis e lubrificantes, entram em contato com o mar, tendo como origem as mais diversas fontes. Porém, os maiores vazamentos de óleo que se originaram de naufrágio ou colisão de superpetroleiros foram os mais catastróficos para o ambiente marinho. Tais acidentes levaram a regulamentos mais severos, como a exigência de casco duplo para petroleiros para novos navios (CASTRO; HUBER, 2012).

No Brasil, a maior número de ocorrências de acidentes ambientais, envolvendo modais de transporte, advém do transporte rodoviário, devido a predominância desse sistema no nosso país, seguido pelo transporte aquaviário. Já os ambientes naturais mais afetados por acidentes com produtos químicos foi o ecossistema aquático, registrando, aproximadamente, mais de 200 acidentes por ano. Com relação ao tipo de produto envolvido nos acidentes, os derivados de petróleo são os mais representativos, seguido por outros produtos químicos. Dentre os derivados de petróleo, as maiores ocorrências envolvem óleo diesel e gasolina, respectivamente (IBAMA, 2010).

Estimativas indicam que mais de 7 milhões de toneladas de petróleo foram liberadas no meio ambiente de mais de 140 grandes vazamentos (LI et al., 2016) e embora esses acidentes sejam amplamente divulgados, mais de 90% da poluição por óleo vem de fontes naturais e antropogênicas não acidentais, incluindo o escoamento de fontes terrestres e operações rotineiras de navios, como deslastro e lavagem de tanques (DAFFONCHIO et al., 2013). Os derrames de petróleo podem ter um impacto ambiental e econômico extenso. Por exemplo, estimativas sugerem que mais de 250 mil aves marinhas foram mortas durante o derramamento de óleo da Exxon-Valdez em 1989 e que o desastre da DWH custou mais de US \$ 61 bilhões (LI et al., 2016).

Segundo a Agência de Proteção Ambiental (EPA, 2006), “liberações de petróleo ameaçam a saúde pública e a segurança contaminando a água potável, causando riscos de incêndio e explosão, diminuindo a qualidade do ar e da água, comprometendo a agricultura, destruindo áreas recreativas, desperdiçando recursos não renováveis e custando a economia milhões de dólares.” Assim, os derramamentos de óleo exigem ação rápida para que causem o menor dano possível.

As diversas técnicas para minimização e remediação dos impactos que o derramamento de óleos e derivados causam ao meio ambiente são constantemente estudadas, buscando técnicas que agridem cada vez menos o meio ambiente, o melhor custo-benefício social e financeiro e que necessitam de um espaço de tempo.

Os métodos mais utilizados na limpeza envolvem, barreiras de contenção e *skimmers*, dispersantes químicos, remoção mecânica, jateamento com água, queima *in situ*, biorremediação, e limpeza natural, entretanto possui desvantagens como metodologias trabalhosas, requisição de maior tempo, agravante para a biota habitante, ocasionado pela remoção mecânica delas e comprometendo a

sobrevivência das espécies mais sensíveis e àquelas mais resistentes pertencentes ao meio, aumento de danos à comunidade local, descaracterização dos fenômenos naturais da praia, perigo da fonte de ignição, poluição atmosférica, desenvolvimento de compostos densos de alta viscosidade, processos de intemperismo, entre outros (CARDOSO; CARDOSO; MOREIRA, 2017; LOPES; MILANELLI; POFFO, 2007).

Neste contexto, os materiais adsorventes possuem vantagens significativas para remoção desses contaminantes, pois possuem uma grande superfície de contato, permitindo a remoção dos contaminantes, alta seletividade para diversos óleos/solventes orgânicos. Também são materiais de fácil fabricação em larga escala e econômicos, podem ser reutilizados através de processos de compressão para coleta dos contaminantes e não poluem o meio ambiente, principalmente se fabricados de fontes renováveis.

3.2 Adsorventes

Devido à grande importância da água para todos os seres vivos no planeta, a necessidade de sua melhoria e preservação dos recursos hídricos é fundamental para garantir sua potabilidade. Essa qualidade pode ser alterada, principalmente, quando ocorrer um risco da contaminação ocasionada por poluentes orgânicos, que pode levar a vários efeitos colaterais e natureza carcinogênica (YANG, 2011).

O custo de tratamento de águas contaminadas, por tecnologias convencionais varia de 10-450 US\$ por metro cúbico de água, já o custo do tratamento de água usando adsorção é de 5.0-200 US\$ por metro cúbico de água (GUPTA et al., 2012). Essa metodologia é de fácil operação e econômica, seletiva na remoção de contaminantes solúveis e insolúveis na água e tem capacidade de adsorção que pode chegar até 99,9%.

No tratamento por adsorção, os materiais adsorventes são atraentes para limpeza de derramamento de óleo por causa da possibilidade de remoção completa do óleo (que inclui produtos orgânicos insolúveis em água) da superfície da água, enquanto trazem nenhum efeito adverso ao meio ambiente (GE et al., 2016).

Os diversos materiais adsorventes podem ser classificados como:

Adsorventes tradicionais:

- Materiais do mar (quitosana, frutos do mar, algas e musgo de turfa).
- Materiais do solo e minério (argilas, lama vermelha, zeólitos, sedimento e solo, óxidos e hidróxidos de metais).
- Materiais vegetais (arroz, palha, algodão, fibra de madeira ou lã, cana-de-açúcar, cevada e sisal).

Adsorventes avançados:

- Nanomateriais (nanotubos de carbono e de grafeno, membranas de nanofios e nanosilica).
- Materiais poliméricos (polipropileno, poliuretano, poliestireno e aerogéis).
- Materiais têxteis (malhas e tecidos).

Em estudos os adsorventes tradicionais apresentam vários problemas, como baixa eficiência de separação de óleo/água, baixa capacidade de sorção de óleo e alto custo de materiais (GE et al., 2016).

Alguns autores realizaram experimentos de adsorção de materiais vegetais em suas pesquisas como, Amorim (2016) que utilizou 1,2g de bagaço de malte como bioadsorvente para remoção de gasolina em corpos aquáticos, onde adsorveu quase 50% do total do seu contaminante.

Souza (2018) utilizou biomassa do resíduo da acerola como bioadsorvente para remoção de gasolina em corpos aquáticos, onde os resultados na cinética de adsorção descreveram que o resíduo adsorveu entre 45 e 80% do total do seu contaminante, em um determinado tempo.

Assim, a crescente pesquisa e utilização de produtos poliméricos modificaram consideravelmente e profundamente a estrutura de pesquisa e aplicação de materiais. Isso se originou do caráter fascinante dos polímeros, incluindo alta resistência à corrosão, alta flexibilidade e baixo custo de fabricação (SALEEM; RIAZC; MCKAYA, 2018).

Fenner et al. (2016) realizaram experimentos de adsorção de material polimérico em suas pesquisas, onde utilizou espuma de poliuretano flexível para

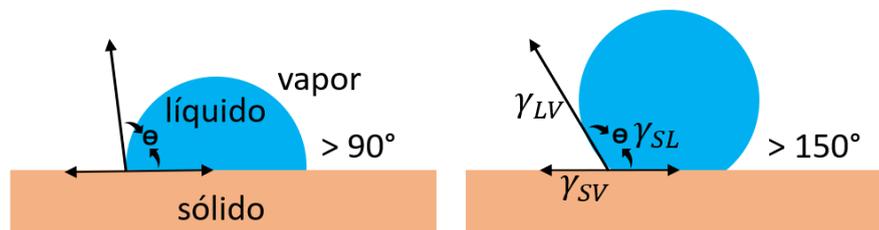
remoção de óleo de motor, onde teve capacidade de adsorção de quase 100% do total do seu contaminante.

3.3 Materiais Hidrofóbicos

A palavra hidrofobicidade é proveniente do grego, *hydrophobos*, onde (hydro = água e phobos = medo), ou seja, um revestimento hidrofóbico é caracterizado por repelir a água quando em interação com algum material ou revestimento superficial que apresente esta propriedade. Para um material ser considerado hidrofóbico é necessário que o ângulo de contato formado entre a superfície revestida e uma gota de água seja maior ou igual a 90° , enquanto uma superfície superhidrofóbica apresenta um ângulo de contato maior ou igual a 150° (HANSSON, 2012).

Quando uma gota d'água é colocada sobre uma superfície sólida têm-se a formação de três interfaces: sólido-líquido (γ_{SL}), sólido-vapor (γ_{SV}) e líquido-vapor (γ_{LV}), como representado na Figura 1. O ângulo θ representa o ângulo de contato que é medido entre a superfície sólida e a tangente formada na superfície do líquido, onde estas interações ocorrem entre o ângulo de contato e a superfície (necessariamente lisa e homogênea) (SACILOTTO, 2015).

Figura 1. Ângulo de contato formado em uma superfície hidrofóbica ($>90^\circ$) e superhidrofóbica ($>150^\circ$), respectivamente.

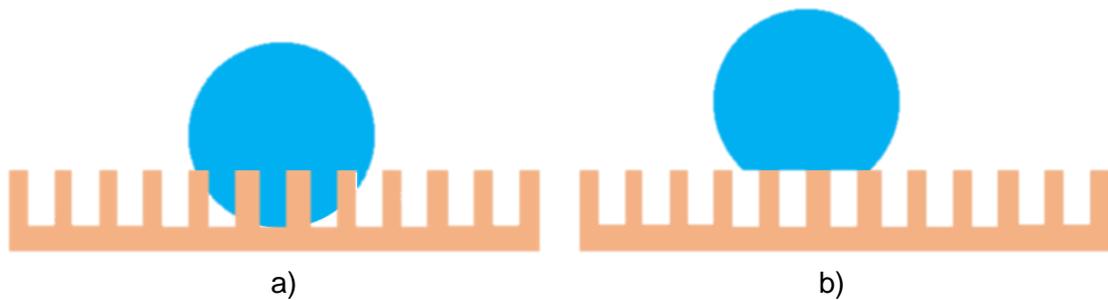


Fonte: Própria (2019).

A molhabilidade é uma propriedade que está relacionada com a tendência de um líquido se espalhar ou não sobre uma determinada superfície (LIU; TIAN; JIANG, 2013) e pode ser determinada essencialmente por dois fatores: a estrutura química da superfície e a rugosidade. Para entender o efeito da rugosidade numa

superfície existem modelos teóricos, como de *Wenzel* (1936) e de *Cassie-Baxter* (1944), que correspondem aos estados que minimizam a energia do sistema e estão representados na Figura 2.

Figura 2. Gota sob a superfície pelo a) modelo de Wenzel. b) o modelo de Cassie-Baxter.



Fonte: Própria (2019).

Wenzel define que o líquido entra em contato com toda a superfície rugosa, preenchendo todas as cavidades existentes na superfície e que a rugosidade é um parâmetro capaz de induzir tanto o carácter hidrofílico como hidrofóbico numa superfície (SHENG; JIANG; TSAO, 2007). *Cassie-Baxter* define que o líquido não molha completamente a superfície rugosa, devido à existência de ar entre as depressões, ou seja, numa superfície hidrofóbica a gota de água fica em contato com as frações da superfície e do ar que fica concentrado entre as rugosidades (LATTHE, 2012).

As superfícies hidrofóbicas podem ser obtidas por vários métodos entre os quais a deposição eletroquímica, métodos sol-gel, camada a camada (*layer-by-layer*), deposição química de vapor, *dip-coating*, eletrospiação (*electrospinning*) solução de imersão e por polimerização (FERREIRA, 2013).

Alguns autores prepararam espumas hidrofóbicas de diversas maneiras em suas pesquisas, como Cao et al. (2018a) prepararam uma espuma de poliuretano e revestiram com grafeno e óxido de ferro composta de nanotubos de carbono (CNTs), poliuretano termoplástico (TPU) e epóxi (EP), onde foi preparada através de misturas, processo de congelamento a -20°C e secagem à vácuo, para adquirir estrutura hidrofóbica de 135° . Fenner et al. (2018) prepararam uma espuma de poliuretano com óxido de grafeno (GO), onde o revestimento das espumas foi pela imersão da espuma

em uma suspensão GO, para adquirir estrutura hidrofóbica de 113° , assim o processamento dessas metodologias tem um maior tempo e várias etapas de preparo.

De acordo com Alves, Santos e Mulinari (2018), uma espuma de poliuretano a base de óleo de mamona por polimerização de simples fabricação e manuseio, obtendo uma estrutura hidrofóbica de 110° . Com a adição de resíduo Almeida (2017) preparou uma espuma de poliuretano contendo resíduo de catalisador da indústria de petróleo como adsorventes para contaminantes orgânicos aquosos, sua obtenção ocorre por polimerização, com etapa simples de mistura a temperatura ambiente, obtendo uma estrutura hidrofóbica de $127,4 \pm 9,6^\circ$.

3.4 Poliuretano (PU)

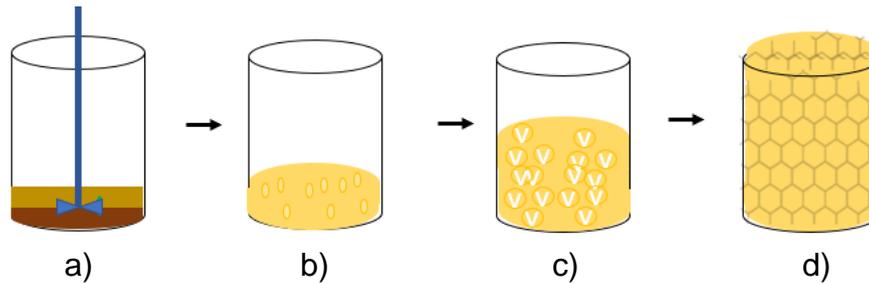
O polímero que possui produção mundial crescente e muitas aplicações industriais e domésticas é o poliuretano. A versatilidade deste polímero se deve as possibilidades de variar sua estrutura química e as formas dos artefatos que constitui. A utilização de reagentes como o polibutadieno hidroxilado, por exemplo, permite produzir materiais uretânicos espumados, conhecidos como espuma de poliuretano, muito utilizados na indústria de eletrodomésticos e embalagens, na área sanitária, bem como no campo da separação química (AMÂNCIO, 2017).

O poliuretano foi desenvolvido por Otto Bayer em 1937, com a finalidade de diversas aplicações comerciais como isolante térmico, implantes ósseos, diversos painéis, absorção sonora e adesivos, o termo poliuretano, também conhecido por (PU), pode ser obtido através de combinações entre diferentes tipos de aditivos, isocianatos e polióis (VILAR, 2004; SILVA, 2018).

A síntese do poliuretano pode ser obtida pelo método denominado de *one shot* ou uma etapa que consiste em misturar todos os compostos: isocianato, polioliol, extensores de cadeia e aditivos em uma única etapa. Sua formação ocorre através de várias reações em etapas, onde resulta a partir da reação de poliadição, reação elementar principal, entre um isocianato ($-N=C=O$) com um polioliol (OH), ambos com dois ou mais grupos funcionais. No processo de síntese, comumente são utilizados também extensores de cadeia, surfactantes e agentes de cura. A reação genérica de obtenção de um poliuretano linear derivado de um composto di-hidroxilado e de um diisocianato (SOUZA, 2013). O procedimento dessa síntese pode ser representado

pela Figura 3, onde é processado a temperatura ambiente, com proporção molar e tempo de agitação a depender das características dos componentes polioli e isocianato.

Figura 3. Etapas do processo de obtenção da espuma de poliuretano a) Mistura inicial b) Nucleação c) Crescimento de bolhas d) Estabilização das bolhas.



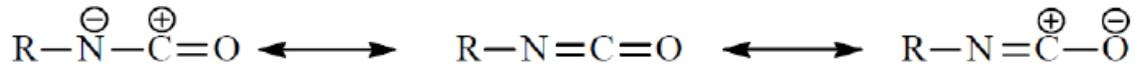
Fonte: Adaptada de Villar (2002).

O mecanismo de expansão da espuma inclui dispersão dos reagentes; nucleação; crescimento e coalescência das bolhas; estabilização das bolhas. O primeiro processo de expansão ocorre a partir da nucleação conhecido como *Foaming*, imediatamente após a mistura inicial dos componentes num agitador mecânico. Minúsculas bolhas de ar induzido durante a mistura dos reagentes ou injetado na cabeça misturadora são responsáveis pela nucleação (CÂMARA, 2015).

No segundo processo, a nucleação é seguida pelo crescimento das bolhas tanto pela difusão do gás carbônico formado nas reações de polimerização, quanto pela difusão dos agentes de expansão auxiliares volatilizando pelo calor desprendido pelas reações exotérmicas. Quando as células começam a crescer, devido à difusão de gases, elas têm um formato esférico. Com isso, conforme o crescimento continua, essas células se chocam e passam a apresentar um formato poliédrico. No estágio final ocorre à estabilização das bolhas (CÂMARA, 2015).

O poliuretano é um polímero que compreende unidades orgânicas unidas por ligações uretânicas, onde os diisocianatos podem ser de dois tipos, aromático ou alifático, que apresentam alta reatividade devido a estrutura eletrônica apresentada pelo grupo NCO (isocianato) (BIAZZON, 2018), conforme indica a Figura 4.

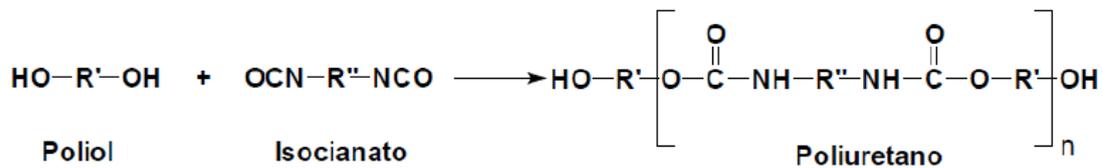
Figura 4. Representação das possíveis estruturas de ressonância do grupo NCO.



Fonte: Biazzon (2018).

As poliuretanas são produzidas por reação conjunta de duas matérias-primas básicas, um polioli e um isocianato (BIAZZON, 2018), conforme ilustra a Figura 5.

Figura 5. Esquema geral da reação química entre polioli e isocianato.



Fonte: Biazzon (2018).

3.4.1 Poliuretano a Base de Óleo de Mamona

Em meados da década de 80, século XX, o Instituto de Química da USP desenvolveu a resina polimérica à base de óleo de mamona. Seu maior diferencial está na matéria-prima parcialmente renovável, no que diz respeito ao uso da mamona, um produto natural. A resina de mamona é obtida de uma planta da família das Euforbiáceas, cuja maior concentração está no Nordeste brasileiro, com destaque para a Bahia, Ceará, assim como nas regiões de Minas Gerais (CONAB, 2016).

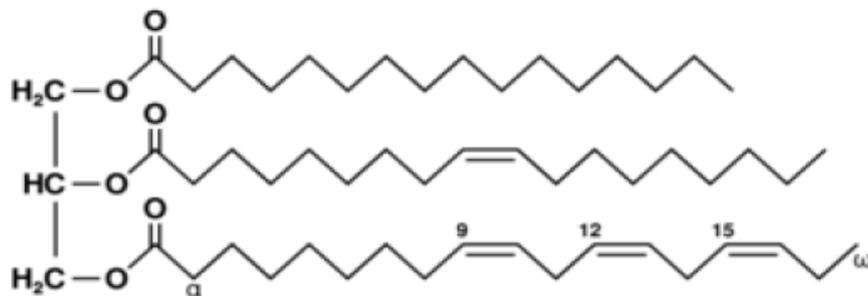
O óleo de mamona ou óleo de rícino, conhecido internacionalmente como “*Castor Oil*” é extraído da semente da planta *Ricinus Communis*, da família *Euphorbiaceae*, encontrada em regiões tropicais e subtropicais, sendo muito abundante no Brasil (BUZO, 2018). A mamoneira é uma planta nativa de países de clima tropical e subtropical que fornece um fruto semelhante a um “carrapato”. É composto por, aproximadamente 90% do triglicerídeo do ácido ricinoléico, sendo assim, constituído de ácidos graxos não hidroxilados pouco frequente nos óleos vegetais (CANGEMI et al., 2008), cuja composição é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1. Composição do óleo de mamona.

Componente	Porcentagem (%)
Ácido ricinoléico	84-91
Ácido oléico	3,1-5,9
Ácido linoléico	2,9-6,5
Ácido estereático	1,4-2,1
Ácido palmítico	0,9-1,5

Fonte: Embrapa (2017).

A estrutura molecular do triglicerídeo do ácido ricinoléico (Figura 6) possui uma particularidade diferente dos demais ácidos graxos naturais, devido sua estrutura química possui três grupos funcionais altamente reativos: o grupo carbonila no primeiro carbono, a dupla ligação (ou insaturação) no 9º carbono e o grupo hidroxila no 12º carbono (CÂMARA, 2015).

Figura 6. Triglicerídios do ácido ricinoléico.

Fonte: Villar (2002).

Esses grupos funcionais fazem com que o óleo de mamona possa ser submetido a diversos processos químicos, nos quais podem ser obtidos uma enorme gama de produtos. Esse material é um óleo viscoso e bastante estável em variadas condições de pressão e temperatura. Pode ser aplicado na fabricação de produtos elaborados como biodiesel, plásticos sintéticos, fibras sintéticas, esmaltes, resina e lubrificantes (CÂMARA, 2015).

A espuma de poliuretano a base de óleo de mamona é biodegradável, tornando-a uma alternativa verde a polímeros tradicionalmente utilizados como filmes protetores para substratos metálicos, além de ser versátil, permitindo uma gama de combinações entre a quantidade de seus componentes, isocianato e polioli, que geram desde espumas até adesivos (CANGEMI et al., 2008).

A resina é denominada bicomponente por ser formada por Polioli e Pré-polímero, onde o componente Polioli é o derivado de óleos vegetais da mamona, com densidade média de $1,0 \text{ g.cm}^{-3}$, sendo solúvel em água. Já o Pré-polímero é um derivado de Isocianato, com coloração marrom e densidade de cerca de $1,24 \text{ g.cm}^{-3}$, conforme informações prestadas pela empresa Plural Química, fabricante da resina (BARBOSA, 2016).

O poliuretano a base de óleo de mamona misturados com outros materiais seja sintético, minerais ou naturais, de acordo com alguns pesquisadores, são bons isolantes térmicos, são leves, de fácil manuseio e instalação, ocupa menor volume, apresenta alta durabilidade e baixa condutividade térmica em comparação com outros materiais. Além de possuir propriedade convencional, também são biodegradáveis, pois sua estrutura química a torna sujeito a ataque de microrganismo, podendo ser considerada um polímero com característica biodegradável, o mesmo não ocorrendo com espumas convencional de poliuretano de fonte de petróleo (CÂMARA, 2015).

Cangemi (2006 e 2008) avalia a característica biodegradável de uma espuma de poliuretano a base de óleo de mamona como um material renovável e de origem natural, e que se constitui de uma alternativa viável para a substituição das tradicionais espumas de PU.

Alves, Santos e Mulinari (2018) relataram uma espuma de poliuretano a base de óleo de mamona de simples fabricação e manuseio, na remoção de óleos diesel em decorrer do tempo.

3.5 Compósitos

Pode-se definir como material compósito a combinação de dois ou mais materiais a nível macroscópico que trabalham simultaneamente, funcionando como uma unidade, visando obter um conjunto de propriedades que nenhum dos componentes individualmente apresentaria (MENDONÇA, 2005). Esses são materiais formados por um reforço e uma matriz, onde o compósito se dá mediante a interação do conjunto carga/matriz, no entanto, esta interação depende não somente da natureza dos mesmos, mas da qualidade da relação entre as ligações interfaciais desse conjunto (MONTE et al, 2010).

As matrizes desempenham funções importantes nos materiais compósitos. São elas as responsáveis por unir as fibras e protegê-las do ambiente e de contatos que causem danos por abrasão ou impacto. Elas também são responsáveis por distribuir a carga aplicada e prover ductilidade ao componente (CALLISTER, 2007).

Diversos materiais podem constituir a fase da matriz em um compósito, tais como: ligas metálicas, materiais cerâmicos e polímeros. A escolha do tipo de matriz influencia diretamente nas propriedades finais do compósito e no processo de fabricação, que será usado para produzir o componente desejado. As matrizes mais largamente utilizadas na indústria são as poliméricas, em função das suas propriedades, como ductilidade e fácil processabilidade, além do seu menor custo (GIBSON, 2016).

Os compósitos de matriz polimérica possuem como matriz uma resina polimérica, que tem por função, basicamente, atuar como um meio de transferência de carga para os reforços/cargas através do cisalhamento (CALLISTER, 2007). No caso dos compósitos reforçados com fibras, a matriz possui várias funções, como manter a coesão das fibras, protegê-las do meio envolvente, protegê-las do dano durante o manuseamento, distribuir o carregamento pelas fibras, entre outras (CALLISTER, 2007).

Os compósitos representam um caso particular importante dentro do grupo das misturas poliméricas imiscíveis, onde, de uma forma geral, pode-se afirmar que constituem uma classe de materiais heterogêneos, multifásicos. Dada sua vasta aplicabilidade, pesquisadores estudam a criação de novos materiais, com o intuito de aumentar as perspectivas de consumo (MANO, 2000).

As matrizes poliméricas são amplamente utilizadas em função de sua ductilidade e fácil moldagem (SILVA, 2011). A maior vantagem da utilização dos polímeros é a facilidade de processamento e elevada produtividade que reduz custos (CARVALHO, 2015).

Os compósitos poliméricos reforçados com fibras vegetais são materiais extremamente valiosos. Nestes compósitos, fibras vegetais, como cânhamo, sisal, juta, *kenaf* podem ser utilizados como reforço para matrizes poliméricas. À luz da ênfase governamental sobre novos regulamentos ambientais e de conceitos de sustentabilidade, além do crescimento da consciência ecológica, social e econômica,

bem como o alto custo dos recursos petrolíferos tem aumentado o uso de recursos naturais (FARUK et al., 2012). A utilização de fibras naturais, em especial, não só irá diminuir os problemas de eliminação de resíduos, mas também irá reduzir a poluição ambiental (KALIA et al., 2011).

A carga pode ser de enchimento ou de reforço. A primeira é usada simplesmente para reduzir os custos do material através da diminuição da quantidade de matriz utilizada e/ou melhorar algumas propriedades como condutividade, isolamento térmico ou elétrico, resistência à altas temperaturas, entre outras. Já a de reforço é usada quando se quer melhorar propriedades mecânicas do novo material, como resistência à tração/compressão, módulo e resistência à abrasão (SOUZA, 2017).

O compósito reforçado em partículas (resíduo) de várias formas e tamanhos são dispersas aleatoriamente dentro da matriz, já os compósitos de fibras são elementos reforçados por longas fibras contínuas, onde sua eficiência deve ser avaliada do ponto de vista de rigidez e resistência (SILVA, 2013).

Os resíduos naturais apresentam enorme vantagem em relação às fibras sintéticas, como por exemplo: a sua densidade e abrasividade baixa, consumo de energia e custos baixos, atoxidade, biodegradável, reciclável, altas propriedades de resistência mecânica específica e excelentes propriedades termoacústicas (CÂMARA, 2015).

Além das propriedades de reforço a região entre os constituintes do compósito, chamada de interface, é de grande importância para fabricação dos compósitos. A interface é onde as tensões mecânicas são transferidas entre a matriz e o reforço (MITCHELL, 2004). As propriedades da interface desempenham um papel muito importante na determinação das propriedades finais do compósito (SANTOS, 2017).

A interface matriz/reforço apresentará uma adesão satisfatória dependendo na prática de dois fatores: o grau de contato (molhabilidade) das superfícies na interface e das forças coesivas (adesividade) nesta região. Estes dois fatores são reciprocamente dependentes pois, é necessário que haja suficiente área de contato entre os componentes para que se tenha uma adesividade entre as fases. A molhabilidade de uma superfície depende da energia superficial e da área superficial de contato (SILVA, 2003).

Existem alguns mecanismos que Silva (2018) definiu e podem ser aplicados de forma a melhorar a adesão entre as fases, dentre eles destacam-se:

- Absorção e molhamento: neste mecanismo ocorre o molhamento do reforço por meio do polímero. É necessário que a superfície do reforço não contenha água.
- Ligação química: é o mecanismo mais eficiente de adesão entre compósitos. É realizada por aplicação de agentes de acoplamento na superfície do reforço. Por sua dupla funcionalidade cria-se uma junção entre o reforço e a matriz.
- Interdifusão: As condições de solubilidade devem ser próximas dos constituintes (matriz e reforço) para que ocorra uma ligação entre as duas superfícies por difusão de moléculas de uma fase na outra.
- Atração eletrostática: a resistência de interface depende da densidade de cargas elétricas. As superfícies devem apresentar cargas elétricas opostas.
- Adesão mecânica: neste método o polímero realiza o preenchimento total da superfície do reforço, não deixando que contenha vazios.

Dentre os tratamentos químicos ou físicos mais utilizados nas superfícies dos reforços em matrizes poliméricas, podem ser citados banhos com agentes de acoplamentos ou tratamento alcalino (POLETTI, 2017). Nestes métodos, a hemicelulose, celulose e a lignina são extraídas dos reforços orgânicos, o que gera mudanças morfológicas superficiais e dos grupos reacionais do reforço o que pode não ocasionar a interação com a matriz polimérica (MERLINI; SOLDI; BARRA, 2011; SILVA, 2018).

A maior dificuldade de obter compósitos utilizando materiais de fontes renováveis é a adesão entre a interface matriz/reforço. A maioria dos reforços são de natureza polar e hidrofílicas e a matriz polimérica apolar e hidrofóbica, fazendo com que gere baixa adesão. A falta de adesão irá diminuir a resistência mecânica do compósito, visto que a matriz polimérica não poderá distribuir a tensão da fase contínua para os reforços que deveriam atuar como reforço (SILVA, 2018).

A solução encontrada para melhorar a adesão interface matriz/reforço é o uso de materiais naturais sem tratamento químico e sem adição de aditivos de acoplamentos (VÄISÄNEN et al., 2016). Uma vez que, os isocianatos (NCO)

presentes no poliuretano reagirá com a hidroxila (OH) presentes no reforço, podendo reagir com a hemicelulose, celulose e a lignina (BREUNIG et al., 2018), ou seja, os grupos funcionais de hidroxila, carbonila entre outros grupos presentes nesta macromolécula podem atuar como ligações químicas entre o reforço e a matriz, gerando adesão entre as fases e ocasionado um melhor desempenho nas propriedades do material (MUNZ, 2017; SILVA, 2018).

Assim, compósitos poliméricos com reforços lignocelulósicos têm sido uma demanda do mercado, nos últimos anos, visando à compatibilidade do uso de materiais que contribuem para a conservação de energia e o reaproveitamento de materiais de descarte da produção agrícola (HATAKEYEMA, 2000).

Tostis (2017) desenvolveu compósitos de poliuretano reforçado com fibra da casca de noz macadâmia para sorção de óleo de cozinha em água, mostrando que o teor de fibra influenciou na capacidade de sorção.

Almeida (2017) preparou uma espuma de poliuretano contendo resíduo de catalisador da indústria de petróleo como adsorventes para contaminantes orgânicos aquosos, onde a quantidade de resíduo na capacidade de sorção.

Não foram encontrados trabalhos que utilizem espuma de poliuretano a base de mamona com resíduos de acerola e bagaço de malte.

Este biocompósito é o primeiro protótipo a ser utilizado com resíduos de bagaço de malte e acerola tornando-se referência para trabalhos futuros.

3.6 Resíduos Agroindustriais

A disposição final dos resíduos nas atividades agroindustriais é geralmente um problema ambiental, estes resíduos possuem baixo ou nenhum valor econômico e geralmente apresentam problemas no descarte. A conversão desses resíduos para produtos mais nobres agregaria valor econômico e ajudaria a reduzir o custo de descarte dos resíduos (GONÇALVES, 2013).

O aproveitamento de resíduos agroindustriais se mostra, frente ao desperdício de alimentos, e ao beneficiamento e processamento desses, uma grande oportunidade de desenvolvimento de subprodutos, como também agregação de valor e utilização sustentável desses resíduos. Diversas agroindústrias têm realizado o

aproveitamento de resíduos na produção de subprodutos, atentando a agregação de valor deste (COSTA FILHO et al., 2017). Indústria de produção de queijos, utilizando o resíduo do soro lácteo na produção de bebidas fermentadas, onde também, os setores de produção animal, já utilizam o soro na incrementação de ração. Indústrias sucroalcooleiras utilizam o bagaço oriundo da produção de etanol, para fornecimento de energia nos fornos industriais das usinas (COSTA FILHO et al., 2017).

Resíduos podem representar perda de biomassa e de nutrientes, além de aumentar o potencial poluidor associado à disposição inadequada que, além da poluição de solos e de corpos hídricos quando da lixiviação de compostos, acarreta problemas de saúde pública. Por outro lado, o elevado custo associado ao tratamento, ao transporte e à disposição final dos resíduos gerados tem efeito direto sobre o preço do produto final (ROSA et al., 2011).

O agronegócio deve apresentar expansão de 2% em 2017. Segundo estimativa da Confederação da Agricultura e Pecuária do Brasil – CNA, o Produto Interno Bruto – PIB, do agronegócio obteve crescimento de 2,5% em 2016 (PORTAL BRASIL, 2016). Para Gasques e Bastos (2003), o crescimento acentuado do agronegócio brasileiro o coloca em posição de destaque no processo de desenvolvimento do país (COSTA FILHO et al., 2017).

A geração de resíduos nas indústrias tem apresentado valores significativos, e a vista disso, para não serem simplesmente queimados ou dispensados em locais inadequados, gerando problemas ambientais, passou-se a considerar a sua utilização na cadeia produtiva (BUZO, 2018).

3.6.1 Bagaço de Malte

O malte é produzido principalmente a partir dos grãos de cevada, que são umedecidos e colocados para germinar. Após os brotos nascerem, o grão é secado e torrado para deixar o amido mais disponível para produzir a cerveja. Assim, podemos definir o malte como o produto gerado da interrupção da germinação do grão da cevada pelo processo térmico. Esse é uma das matérias-primas da produção da cerveja que após o processo de moagem é filtrado gerando o bagaço do malte.

Este bagaço (Figura 7) é constituído basicamente pelas cascas da cevada malteada, gerado após a etapa de mostura e esgotamento dos grãos de malte moídos,

quando já foram extraídos todos os compostos solúveis de interesse para constituição do mosto doce e sua clarificação, durante a qual o bagaço exerce importante papel como torta filtrante (FRANCISK, 2018).

Figura 7. Bagaço de malte.



Fonte: Própria (2019).

O bagaço de malte constitui o resíduo sólido de maior quantidade gerado no processo cervejeiro (cerca de 85% do total), sendo produzido em grandes volumes ao longo de todo ano, com baixo ou sem custo algum para sua aquisição, apresentando elevado valor nutricional. Em geral, para cada 100 kg de grãos processados, são gerados 125 a 130 kg de bagaço úmido, com cerca de 80 a 85% de umidade, o que corresponde a cerca de 14 e 20 kg de bagaço para cada hectolitro de cerveja produzida (MATHIAS, 2014).

A indústria cervejeira tem sido considerada economicamente atrativa nas últimas décadas. Segundo Swinnen (2011), os motivos dessa transformação estão em mudanças substanciais nas economias associadas à produção, mas, talvez mais importante, na publicidade do mercado cervejeiro, o qual, alavanca o produto e atua na influência do consumidor final.

No ano de 2016, o Brasil atingiu a marca de 138 milhões de hectolitros (mi hl) de cerveja produzida, estando em terceiro lugar no ranking mundial, atrás apenas da líder China (460 mi hl) e dos EUA (221 mi hl) e a frente das tradicionais produtoras, como a Alemanha (95 mi hl) e a Rússia (78 mi hl) (MARCUSO; MULLER, 2018). A produção de cerveja no Brasil vem em constante crescimento nos últimos 30 anos.

Dado sua composição, o bagaço de malte já é estudado em diversas aplicações como: suplemento de comida animal (em ração de gado e porcos), nutrição humana

(usando o bagaço para fazer pão, biscoitos e suplemento), energia (combustão direta, fermentação anaeróbica para produção de biogás e produção de etanol), carvão vegetal, papel e substrato em cultivo de microrganismos (MUSSATTO; DRAGONE; ROBERTO, 2006). Segundo Mathias, Mello e Servulo (2014) o bagaço de malte é fibroso o que corresponde a 70% da massa seca, e proteico 25% da massa seca.

Estudos sobre a aplicação de bagaço de malte em espuma de poliuretano é relativamente novo sem dados na literatura.

3.6.2 Resíduo de Acerola

A aceroleira (*Malpighia emarginata* DC) é uma planta frutífera originária das Antilhas, norte da América do Sul e América Central, cultivada, sobretudo, no Brasil, Porto Rico, Cuba e Estados Unidos. Essa fruta tem grande potencial nutricional e econômico. É fonte natural de vitamina C, carotenoides e antocianinas e sua grande capacidade de aproveitamento industrial, tem atraído o interesse dos fruticultores (ALVES, 2019).

Além de que, pode-se destacar, ainda, o seu fácil cultivo, o aroma e o sabor agradáveis e a sua grande capacidade de aproveitamento industrial, que favorece a elaboração de vários produtos e ao mesmo tempo em que promove a geração de novos empregos (SILVA, 2017).

Porto Rico, Havaí, Jamaica e Brasil realizam o cultivo da aceroleira em escala comercial. O grande destaque na agroindústria brasileira se deve à elevada capacidade de aproveitamento industrial. A Região Nordeste é a maior produtora, por suas condições de solo e clima, correspondendo a 70% da produção nacional, seguida do Sudeste, representando, aproximadamente, 15% do volume total produzido no país. A área cultivada no Brasil é estimada em cerca de 10000 hectares, com destaque para Bahia, Ceará, Paraíba e Pernambuco, sendo que, a partir do 3º ou 4º ano do plantio, as plantas adultas chegam a produzir, em média, 16 toneladas por hectare, anualmente (FURLANETO; NASSER, 2015).

A acerola gera resíduos, (Figura 8), estimado em cerca de 34,40 mil toneladas do fruto por ano são processados nas indústrias brasileiras, o que equivale a 7,16% do total de frutas colhidas no país (ALDRGUE et al., 2002), esses resíduos gerados

pelo processamento de frutas, muitas vezes, não possuem destino adequado, acarretando desperdício.

Figura 8. Resíduo de acerola.



Fonte: Souza (2018).

Vários estudos mostraram que estes subprodutos podem ser utilizados na alimentação humana e animal, na produção de energia, para produtos de interesse industrial, e no desenvolvimento de processos biotecnológicos (GONÇALVES et al., 2017). Entretanto, estudos sobre a aplicação de resíduos de acerola em matrizes poliméricas de poliuretano é relativamente novo sem dados na literatura.

3.7 Adsorção

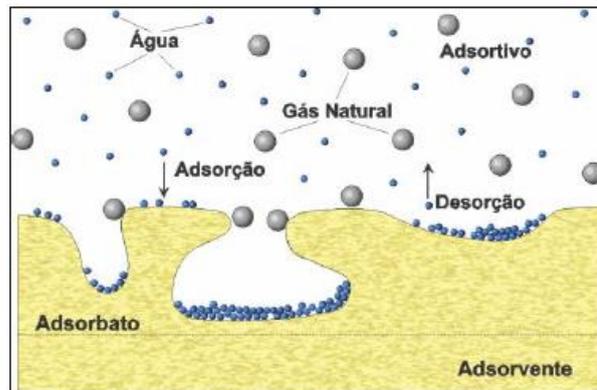
A adsorção é uma operação de transferência de massa, a qual estuda a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação dos componentes desses fluidos (NASCIMENTO et al., 2014).

Uma vez que os componentes adsorvidos, concentram-se sobre a superfície externa, quanto maior for esta superfície externa por unidade de massa sólida, tanto mais favorável será a adsorção. Por isso, geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas. A espécie que se acumula na interface do material é normalmente denominada de adsorvato ou adsorbato e a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula, é conhecida como adsorvente ou adsorvente (RUTHVEN, 1984).

A quantidade total adsorvida normalmente varia entre 5 e 30% do peso do sólido adsorvente, podendo atingir na superfície do sólido, quanto maior for esta superfície por unidade de peso, mais favorável será a adsorção (AMORIM, 2016).

Na Figura 9 são apresentadas na nomenclatura do fenômeno de adsorção.

Figura 9. Nomenclatura do fenômeno de adsorção.



Fonte: Nobrega (2001).

Dependendo da natureza das forças envolvidas, a adsorção pode ser classificada quanto a sua intensidade em dois tipos: adsorção física e adsorção química. No caso de adsorção física, a ligação do adsorvato à superfície do adsorvente envolve uma interação relativamente fraca que pode ser atribuída às forças de Van der Waals, que são similares às forças de coesão molecular. Diferentemente, a quimissorção, envolve a troca ou partilha de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente, resultando em uma reação química. Isso resulta essencialmente numa nova ligação química e, portanto, bem mais forte que no caso da fisissorção (NASCIMENTO et al., 2014).

Desta forma, são vários os fatores que influenciam o processo de adsorção como a área superficial, as propriedades do adsorvente e do adsorvato, a temperatura do sistema, natureza do solvente e o pH do meio, natureza do adsorvente, do adsorvato e das condições operacionais. As características do adsorvente incluem: área superficial, tamanho do poro, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material. Por outro lado, a natureza do adsorvato depende da polaridade, do tamanho da molécula, da solubilidade e da acidez ou basicidade. As condições operacionais incluem, principalmente, temperatura, pH e natureza do solvente (SOUZA, 2018).

3.7.1 Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção diz respeito à maneira como a taxa de remoção do adsorbato da fase fluida varia com o tempo de exposição e reflete a maneira em que se dá a transferência de massa de um ou mais componentes contidos em um meio líquido para o interior da do adsorvente, os quais deverão migrar através dos macroporos da partícula até suas regiões mais internas. Em princípio, existem três etapas em um processo de adsorção: a transferência de massa externa do adsorbato da solução para a superfície externa do adsorvente, que é seguida da difusão interna do adsorbato para os sítios de sorção e, finalmente, a própria sorção para o interior da partícula (PASQUIER & LARGITTE, 2016).

Assim, os estudos cinéticos de adsorção são importantes por fornecerem informações valiosas sobre os mecanismos de adsorção envolvidos no processo, tais como reação química, controle da difusão e transferência de massa (LIMA et al., 2015; SARMA et al, 2019).

A adsorção é uma técnica útil e simples, que permite a coleta de dados, tanto cinéticos, sem necessidade de qualquer instrumento sofisticado (HONORIO, 2013).

Segundo Honorio (2013), o mecanismo de adsorção em sólidos porosos para o processo de cinética depende da velocidade relativa entre quatro etapas:

- 1) Transferência de massa (difusão) do reagente do interior da fase fluida para a superfície do adsorvente.
- 2) Adsorção nos sítios da superfície externa.
- 3) Difusão do reagente da entrada do poro, através dos poros do adsorvente, até as proximidades da superfície adsorvativa interna dos poros.
- 4) Adsorção das moléculas do reagente nos sítios disponíveis na superfície interna.

Cinética de adsorção descreve a velocidade com a qual as moléculas do adsorbato são adsorvidas pelo adsorvente durante o tempo de processo. Esta velocidade depende das características físico-químicas do adsorbato, tais como natureza, massa molecular e solubilidade e do adsorvente, tais como a natureza e estrutura de poros (CLAUDINO, 2003).

Está relacionada com a área de superfície do adsorvente. Dessa forma, o tamanho da partícula está diretamente relacionado e é também um importante fator que afeta a capacidade de adsorção (HONORIO, 2013).

3.7.2 Modelagem Matemática

Diversos modelos cinéticos podem ser utilizados para descrever a adsorção de um adsorvato sobre um adsorvente. Dentre os vários existentes na literatura, os mais estudados são os de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, os quais são muito utilizados para a biossorção cinética de poluentes em águas residuárias (HONORIO, 2013).

3.7.2.1 Pseudo-primeira Ordem

O modelo de pseudo-primeira (PPO) ordem que foi a primeira equação de taxa estabelecida para um sistema de adsorção sólido/líquido inicialmente chamado de Lagergren, onde tal equação é amplamente utilizada em processos de adsorção do soluto de uma solução líquida e baseia-se na capacidade de adsorção do sólido (AKSU, 2000). O modelo de Lagergren assume que a taxa de variação da captação do soluto com o tempo é diretamente proporcional a diferença entre a quantidade adsorvida no equilíbrio e a quantidade adsorvida em qualquer tempo (SHAWABKEH, 2003). Esse modelo assume ainda que a adsorção é um processo de “falsa” ordem de reação química e a taxa de adsorção pode ser determinada pela Equação (1) (AMORIM, 2016; SOUZA, 2018).

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (1)$$

onde, q_t representa a quantidade de adsorbato no tempo (mg.g^{-1}); q_e a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg.g^{-1}) e k_1 a constante de taxa de pseudo-primeira ordem (min^{-1}).

A integração da Equação (1) com as considerações iniciais $q_t = 0$ em $t = 0$, e $q_t = q_t$ em $t = t$, leva a seguinte Equação (2).

$$\ln q_e - q_t = \ln q_e - k_1 \cdot t \quad (2)$$

onde, t o tempo de contato (min) entre o adsorvente e o adsorbato.

3.7.2.2 Pseudo-segunda Ordem

Rearranjando a Equação (2), numa forma não linear de cinética de pseudo-primeira ordem, tem-se:

$$q_t = q_e (1 - \exp(-k_1 \cdot t)) \quad (3)$$

O modelo pseudo-segunda ordem (PSO), assim como o de pseudo-primeira ordem, baseia-se na capacidade de adsorção da fase sólida e relata o comportamento do processo em toda a faixa de tempo de contato (AKSU, 2000). A taxa de adsorção, segundo esse modelo, pode ser determinada pelas Equação (4).

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (4)$$

onde, k_2 é a constante da taxa de pseudo-segunda ordem ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

Integrando a Equação (4) com as seguintes condições iniciais: $q_t = 0$ em $t = 0$, e $q_t = q_t$ em $t = t$, resultando na Equação (5).

$$q_t = \frac{k_2 \cdot q_e^2 \cdot t}{1 + k_2 q_e \cdot t} \quad (5)$$

A taxa inicial da adsorção h_0 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) pode ser obtida em valores de t próximos a zero utilizando a seguinte Equação (6).

$$h_0 = k_2 \cdot q_e^2 \quad (6)$$

Estudos sobre a aplicação de modelagens cinéticas de adsorção em espumas de poliuretano com bagaço de malte e resíduo de acerola é relativamente novo sem dados na literatura, sendo esta dissertação referência.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

4.1.1 Resina Expansiva de Poliuretano Vegetal

A resina expansiva rígida vegetal de nome comercial MAMONEX® RD70, bicomponente, foi adquirida pela empresa Imperveg® - Polímeros Industria e Comércio Ltda, localizada em Aguaí, São Paulo. Essa resina foi fornecida em dois reagentes nomeados como componente A (isocianato e pré-polímero) e o componente B (poliol e base de ácido ricinoléico), com as embalagens apresentadas na Figura 10.

Figura 10. Resina Bicomponente MAMONEX® RD70 (componente A e B).



Fonte: Própria (2019).

Segundo o fabricante o poliuretano rígido vegetal resultante tem características descritas na Tabela 2.

Tabela 2. Características físicas e químicas da resina poliuretano.

Propriedades físicas e químicas	Dados Relativos
Peso específico com expansão livre	70kg/m ³
Resistência à compressão a 10% de deformação	0,25MPa
Absorção de água após 48 h de imersão	0,01% em volume
Capilaridade	Inexistente
Condutividade térmica	0,0452W/mK
Resistência à tração, obtida na tração direta	0,12MPa
Tempo de creme	20s
Tempo de gel	30s
Tempo de toque	180s
Combustibilidade	Não propaga chama
Resistência a solventes	Adequada
Resistência aos ácidos e álcalis	Boa
Toxicidade	Nenhuma
Gás de expansão	CO ₂ gerado na expansão
Caráter químico	Neutro, isento de CFC

Fonte: Imperveg (2018).

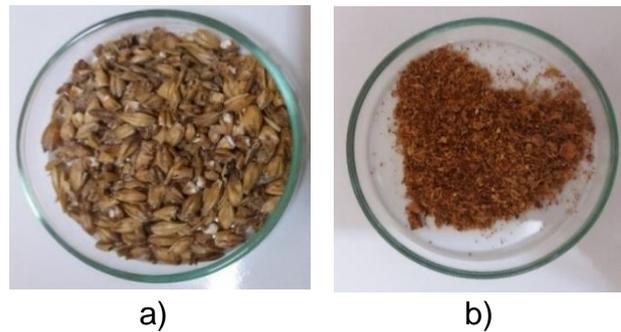
4.1.2 Resíduos Agroindustriais

O Bagaço de malte (*Hordeum vulgare*) utilizado como matéria prima para os biocompósitos foi obtido através de produção de cerveja no Laboratório na Universidade Estadual da Paraíba (UEPB), Campina Grande, Paraíba.

O Resíduo de acerola (*Malpighia emarginata*), composta por sementes e cascas foi utilizado como matéria prima para os biocompósitos, sendo obtida a partir de experimentos de secagem da Universidade Estadual da Paraíba (UEPB), Campina Grande, Paraíba.

As fases reforço utilizados estão representados na Figura 11.

Figura 11. Resíduos Agroindustriais a) Bagaço de Malte. b) Resíduo de Acerola.



Fonte: Própria (2019).

Os resíduos em sua forma bruta, foram submetidos a secagem em estufa de circulação de ar em temperatura de 60°C durante 24 horas para a remoção da umidade presente, a fim de eliminá-la evitando a proliferação de microorganismos e maior eficiência na molhabilidade entre matriz/resíduo.

4.1.3 Contaminantes (compostos orgânicos)

4.1.3.1 Óleos

Os óleos de motor, diesel S10 e o S500 utilizados como contaminante nos experimentos de adsorção foram adquiridos no comércio na cidade de Campina Grande, Paraíba.

O óleo de motor possui nome comercial de Mobil Super 1000 20W-50, produzido pela empresa Cosan Lubrificantes e Especialidades S.A. De acordo com o fabricante apresenta viscosidade de 146 cSt ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) a 40°C.

O óleo diesel S10 possui 10mg de enxofre por kg de óleo diesel. Possui viscosidade entre 2,0-4,5cSt ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) a 40°C (SILVA, 2017).

O óleo diesel S500 apresenta teor de enxofre máximo de 500ppm, conforme a Resolução ANP nº 50 de 23.12.2013. Possui viscosidade entre 2,0-4,5cSt ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) a 40°C (SILVA, 2017).

4.1.3.2 Solventes

O Acetato de Etila 99,5% P.A. utilizado como contaminante nos experimentos de adsorção foi adquirido pela Neon Comercial Ltda. De acordo com o fabricante tem densidade relativa de 0,90 g/cm³ em 20°C e viscosidade, dinâmica de 0,44m Pa.s.

O Diclorometano P.A. utilizado como contaminante nos experimentos de adsorção foi adquirido pela Labsynth Produtos para Laboratórios Ltda. De acordo com o fabricante tem densidade de vapor: 3,53 Kg.m⁻³ a 20°C; densidade: 1,330 Kg.m⁻³.

O Clorofórmio P.A. utilizado como contaminante nos experimentos de adsorção foi adquirido pela F. Maia Indústria e Comércio Ltda. De acordo com o fabricante possui viscosidade dinâmica (20°C) 0,56 mPa*s e densidade (20°C) 1,48 g.cm⁻³.

O Querosene 8005 utilizado como contaminante nos experimentos de adsorção foi adquirido pela Indústria e Comércio de Solventes, Tintas e Vernizes Tempo Ltda. De acordo com o fabricante possui densidade específica a 20/4 °C: 0,772 a 0,776 g.cm⁻³.

4.2 Métodos

4.2.1 Preparação das Matérias-primas

As amostras de bagaço de malte e resíduo de acerola foram submetidas a um triturador industrial (Figura 12a) separadamente, onde cada matéria-prima foi triturada e passada por conjunto de peneiras entre 0,250mm (Tyler 60) e 1,00mm (Tyler 16) de abertura (Figura 12b) obtendo um material uniforme que posteriormente foi acondicionado em recipiente de vidro devidamente identificado para sua posterior utilização (AMORIM, 2016).

Figura 12. a) Triturador Industrial. b) Conjunto de Peneiras.



a)

b)

Fonte: Própria (2019).

4.2.2 Fabricação da Espuma a Base de Óleo de Mamona e Biocompósitos

Inicialmente, foram avaliados diversos aspectos baseados na literatura para obtenção de uma espuma e biocompósitos com melhores características para utilização na adsorção de contaminantes. Os aspectos estudados foram granulometria, tratamento e fração dos reforços utilizados, foram avaliados desde o processamento de moagem dos reforços até o processo de granulometria através de sistemas de peneiras granulométricas.

As concentrações dos componentes, procedimento e tempo de agitação entre a matriz e os reforços foram testados para que a espuma não se expandiu rapidamente e o seu rendimento fosse reduzido.

O volume final de cada espuma e biocompósitos, como também o tamanho de poros em cada caso foi observado, para que fossem constatados quais casos teriam melhor rendimento, como também mais flexibilidade ou rigidez.

A preparação da espuma de poliuretano a base de óleo de mamona e dos biocompósitos foram fundamentadas através de trabalhos onde são sintetizadas pelo método “*one-shot*” a temperatura ambiente de $25\pm 2^{\circ}\text{C}$ (ALMEIDA, 2017; CÂMARA, 2015; FENNER et al., 2016 e 2018; GÓMEZ-FERNÁNDEZ et al., 2016; MERLINE, 2011; TOSTIS, 2017) no Laboratórios de Pesquisas em Ciências Ambientais (LAPECA) do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual da Paraíba (UEPB), na cidade de Campina Grande, Paraíba.

A mistura das matrizes (componentes A (isocianato) e B (poliol)) foram preparados na proporção de 1:1 em v/v, como recomenda pelo fabricante, com base na diferença de densidade e viscosidade entre os componentes (A e B) diferencia seu peso em m/m adquirindo uma proporção de 1,3:1,0 em m/m.

As proporções da matriz e da fase reforço estão dispostas na Tabela 3.

Tabela 3. Formulação dos biocompósitos.

Matérias primas	0% (g)	5% (g)	10% (g)	15% (g)	20% (g)
Componente A (isocianato)	25,0857	23,8314	22,5771	21,3228	20,0686
Componente B (poliol)	19,2451	18,2828	17,3206	16,3583	15,3961
Fase reforço	---	2,2165	4,4331	6,6496	8,8662

A mistura foi feita em um recipiente com volume de 700ml, a temperatura ambiente, onde foram misturados os componentes A (isocianato), B (poliol) e a fase reforço até homogeneizar, sob agitação de um agitador mecânico modelo M 110-VER-4K3/24Vcc, Nova Ética a uma velocidade de agitação de 1.720 rpm, por 30 segundos a temperatura ambiente $23\pm 2^{\circ}\text{C}$, conforme Figura 13.

Figura 13. Procedimento de agitação mecânica.

Fonte: Própria (2019).

Após homogeneização das matérias-primas, os corpos de prova permaneceram em repouso para expansão por aproximadamente 80 segundos. A temperatura da reação se aproximou de 45°C . Após essa fase as amostras dos biocompósitos foram postos à cura por 24 horas, conforme Figura 14. Antes dos experimentos de adsorção, a espuma e os biocompósitos foram cortadas em cubos de, aproximadamente, 1cm^3 e armazenadas em recipientes para posterior utilização.

Figura 14. Biocompósitos após cura a) PUOM b) PUOM-BM (5, 10, 15 e 20%) c) PUOM-RA (5, 10, 15 e 20%).



a)



b)



c)

Fonte: Própria (2019).

As formulações de referência dos biocompósitos e reforços foram denominadas como:

- Poliuretano a Base de Óleo de Mamona (PUOM).
- Bagaço de Malte (BM).
- Resíduo de Acerola (RA).
- Biocompósito de Poliuretano a Base Óleo de Mamona com Bagaço de Malte (PUOM-BM).
 - 5% (PUOM-BM5); 10% (PUOM-BM10); 15% (PUOM-BM15) e 20% (PUOM-BM20).
- Biocompósito de Poliuretano a Base de Óleo de Mamona com Resíduo de Acerola (PUOM-RA).
 - 5% (PUOM-RA5); 10% (PUOM-RA10); 15% (PUOM-RA15) e 20% (PUOM-RA20).

4.2.3 Métodos de Caracterização

O bagaço de malte (BM) e resíduos de acerola (RA), espuma e os biocompósitos foram submetidos às análises de Espectroscopia de Infravermelho (IR) para identificação dos grupos funcionais; Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para determinação de porosidade; Análise Termogravimétrica (TGA) para determinação de perda de massa; ensaios de Ângulo de Contato (AC) para medida do ângulo de contato para avaliação do caráter hidrofílico e hidrofóbico e determinação de Densidade Específica (DE).

4.2.3.1 Espectroscopia de Infravermelho (IR)

As análises para as amostras em pó do BM e RA foram obtidas empregando compactação de pastilha de brometo de potássio (KBr), pelo espectrofotômetro da marca Perkin Elmer, modelo 400. Para as amostras na forma de espuma de PUOM, PUOM-BM e PUOM-RA com os diferentes percentuais de resíduos, a análise foi realizada no mesmo equipamento, porém utilizou-se o acessório de reflexão total atenuada horizontal (*Horizontal Attenuated Total Reflectance* - HATR). Todas as

medidas foram realizadas na faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} com 16 varreduras por amostra e resolução espectral de 4 cm^{-1} . Os experimentos foram realizados no Laboratório de Combustíveis (LAC) do Departamento de Engenharia Química (DQE).

4.2.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia dos resíduos, espuma e biocompósitos foram analisadas pelo microscópio EVO-LS15-Zeiss, comparando a microestrutura da espuma e biocompósitos, avaliando a porosidade e homogeneidade. As amostras com $\cong 1\text{cm}^3$ foram metalizadas com uma fina película de ouro e fixadas em um suporte com auxílio de uma fita de carbono autocolante dupla face. As imagens foram obtidas através de elétrons secundários com uma tensão de aceleração de 10 kV. Os experimentos foram realizados no Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) do Departamento de Imunopatologia Keizo Asami (LIKA).

4.2.3.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas foram realizadas nas amostras de BM e RA, nas espumas de PUOM, PUOM-BM e PUOM-RA com os diferentes percentuais de resíduos, foram submetidos para obtenção das faixas de perda de massa. Foi utilizado um analisador termogravimétrico da marca STARe-Mettler Toledo. Os testes foram realizados com taxa de 10 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, em atmosfera de nitrogênio, fluxo de 50 $\text{mL}.\text{min}^{-1}$ em uma faixa de temperatura de 50 a 800 $^{\circ}\text{C}$. Através das curvas de TGA e DTA determinaram-se graficamente as temperaturas de início e de término de cada evento térmico registrado. Essas análises determinam as temperaturas de ocorrência dos principais eventos térmicos associados às perdas de massa. Os experimentos foram realizados no Laboratório de Polímeros Nanoestruturados (LPN) do Departamento de Energia Nuclear (DEN).

4.2.3.4 Ângulo de Contato (AC)

As medidas do ângulo de contato foram realizadas por um medidor de ângulo de contato da marca Biolin Scientific Attension-One Attension 3.0, onde o volume da gota de água utilizado foi de 10 μL . A medida foi realizada após a estabilização do valor

de ângulo de contato da gota sobre a superfície com medição do valor do ângulo (θ) correspondendo à média aritmética de 418 valores medidos em 30s. Os experimentos foram realizados no Laboratório de Materiais Compósitos e Integridade Estrutural (COMPOLAB) do Departamento de Engenharia Mecânica (DEM).

4.2.3.5 Densidade Específica (DE)

O cálculo da densidade específica das amostras foi realizado pelo método geométrico aplicando a Equação 7, onde este processo foi realizado com três corpos de prova nas dimensões de 40mm x 40mm x 10mm para a espuma e cada um dos biocompósitos (5, 10, 15 e 20%).

$$D_e = \frac{m}{V} \quad (7)$$

onde D_e é a densidade específica, m é a massa final após imersão (g) e V é o volume da amostra (TOSTIS, 2017). Os experimentos foram realizados nos Laboratórios de Pesquisas em Ciências Ambientais (LAPECA) do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual da Paraíba (UEPB).

4.2.4 Métodos de Adsorção

Os ensaios de adsorção foram realizados em batelada e para a compreensão das etapas do processo de adsorção foi realizado o estudo cinético e de equilíbrio termodinâmico de adsorção. Todos os corpos de prova e simulações realizadas de adsorção foram avaliados em triplicata.

Para o estudo de adsorção, utilizaram-se sete tipos de compostos orgânicos, entre óleos e solventes, para simulação de propriedades de petróleo e derivados, em escala de laboratório. Os óleos e solventes utilizados foram, óleo de motor, óleo diesel S10 e S500, querosene, acetato de etila, diclorometano e clorofórmio.

Os experimentos foram realizados nos Laboratórios de Pesquisas em Ciências Ambientais (LAPECA) do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual da Paraíba (UEPB).

4.2.4.1 Capacidade de Adsorção

Os experimentos iniciais para avaliar a capacidade de adsorção de óleos/solventes orgânicos pelas espumas de PUOM, PUOM-BM e PUOM-RA, nas porcentagens de 5, 10, 15 e 20% foram realizados em simulações de sistemas estáticos, onde os corpos de provas foram imersos em óleos/solventes orgânicos (10mL) a temperatura ambiente ($23\pm 2^\circ\text{C}$) durante 60 minutos e, em seguida, retirados para medições em relação a massa (g), de acordo com a equação descrita por Lazzari (2017).

$$Ca(\%) = \frac{(m_f - m_i)}{m_i} \times 100 \quad (8)$$

onde: Ca é a capacidade de adsorção; m_i é a massa inicial das espumas (g) e m_f é a massa final (g) das espumas após sorção do contaminante.

4.2.4.2 Cinética de Adsorção

O estudo da cinética de adsorção foi realizado em meio heterogêneo, em triplicata, onde avaliou-se a capacidade de adsorção da espuma e biocompósitos em função do tempo de contato. Para a realização do ensaio de adsorção foram utilizados corpos de prova com forma cúbica de dimensões de $\cong 1\text{cm}^3$, onde foram imersos em 10mL de diesel S10 e em 10mL de óleo de motor, e 10mL de água destilada, em ambiente controlado a $23\pm 2^\circ\text{C}$. A capacidade de adsorção dos materiais no tempo t foi calculada pela Equação (8).

Os dados experimentais foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (PPO), Equação (3), e pseudo-segunda ordem (PSO), Equação (5), de acordo com as equações descritas por Amorim (2016) e Souza (2018).

4.2.4.3 Reutilização e Recuperação de Contaminante

Para avaliar a capacidade de reutilização e recuperabilidade de contaminantes foram aplicados reciclo as espumas e biocompósitos em dois distintos métodos, segundo Chen et al. (2017).

Foram utilizados corpos de prova com forma cúbica de dimensões de $\cong 1\text{cm}^3$. Os contaminantes utilizados foram o óleo diesel S10 e óleo de motor.

O primeiro método consistiu em apertar, com força manual, a espuma de forma a recuperar o contaminante. Inicialmente, a espuma foi imersa em 10mL de óleo diesel S10, por 10min, em seguida retiradas e apertadas para remoção parcial do óleo diesel S10 para posterior reciclo, sendo realizados 10 ciclos no total.

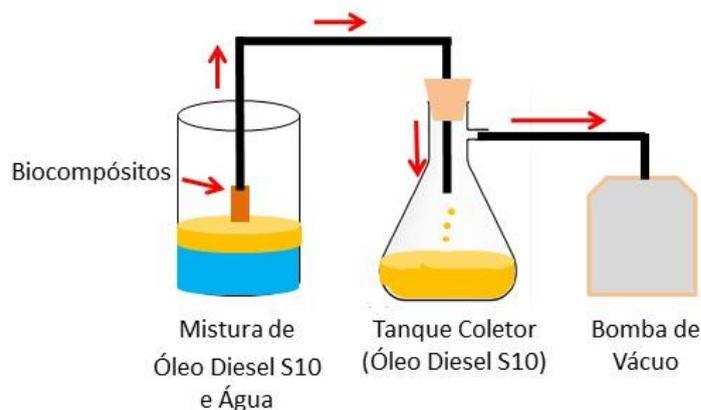
O segundo método consistiu em imergir a espuma em contaminante e, em seguida, em solvente hexano para libertar o contaminante e depois colocar para secar em estufa de circulação de ar. Inicialmente, a espuma foi imersa em 10mL de óleo de motor, por 10 min, em seguida, retiradas e imersas em 10mL de solvente hexano sob agitação de 10min em mesa agitadora (Nova técnica/NT145) para liberação do óleo de motor adsorvido e as espumas foram secas em estufa (Odontobrás/EI1.2) a 100°C durante 10min para posterior reciclo, onde a capacidade de adsorção foi calculada pela Equação (8). Foram realizados 10 ciclos.

4.2.4.4 Separação Contínua de Óleo/água

Para avaliar a capacidade de separação e recuperabilidade de contaminantes foram aplicados experimentos adaptados de Chen et al. (2017). Foram utilizados corpos de prova com forma de prisma quadrangular com dimensões de 0,5 x 0,5 x 3,0cm³.

O método para recuperação de contaminantes em soluções aquosas, de forma a se obter uma separação contínua de óleo imiscível/água, consistiu em experimentos de remoção por sucção adaptado ao dispositivo de coleta de óleo por bombeamento à vácuo, como ser visualizado no esquema da Figura 15.

Figura 15. Esquema de sistema contínuo.



Fonte: Própria (2019).

O corpo de prova foi acoplado no orifício de uma mangueira de silicone acoplada a uma rolha e um kitasato (250mL) que acoplado a uma segunda mangueira de silicone em conexão com uma bomba de vácuo (Quimis®/Q955b).

Inicialmente, o corpo de prova foi colocado em contato com a mistura de 10mL de diesel S10 e 10mL de água destilada, onde o contaminante foi succionado através do corpo de prova e transferido pela tubulação da primeira mangueira até coleta no kitasato.

4.2.4.5 Estabilidade em Ambientes Complexos

A durabilidade da espuma e biocompósitos foram avaliadas através de simulações em ambientes ácidos, salinos, alcalinos e com irradiação UV. Foram utilizados corpos de prova da com forma cúbica de dimensões de $\cong 1\text{cm}^3$.

Para avaliar a estabilidade em ambientes corrosivos, os corpos de provas foram imersos em 30mL de soluções de HCl (2M); solução saturada de NaCl (26,5% em peso) e NaOH (2M), respectivamente, durante 24h para posterior observação de alteração de massa. Em seguida, foram calculadas suas eficiências em porcentagem $E(\%)$, que foi obtida de acordo com a Equação (9) de Chen et al. (2017).

$$E(\%) = \left(1 - \frac{m_4 - m_3}{m_3}\right) \times 100 \quad (9)$$

onde m_3 é a massa inicial (g) e m_4 é a massa final (g) das espumas após contato com as soluções.

Segundo Chen et al. (2017), para avaliar a estabilidade em ambientes expostos a irradiação UV, os corpos de provas foram expostos durante 48h a irradiação UV direta por uma lâmpada UV 365nm (Boitton-LUB01), Figura 17, para simular a exposição UV ao ar livre. Em seguida, foram retiradas da câmara de irradiação UV e feitos testes de capacidade de adsorção onde as espumas foram imersas em 10mL de contaminante (óleo de motor, diesel S10 e diclorometano) durante 60min, em seguida, retiradas para medições em relação de massa (g) de acordo com a Equação (8).

Figura 16. Câmara de irradiação UV 365nm.



Fonte: Própria (2019).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Resíduos

Após o tempo de secagem dos resíduos, o bagaço de malte (BM) e o resíduo de acerola (RA) foram obtidos em uma granulometria de 0,250mm (Tyler 60), Figura 17 a e b.

Figura 17. Fases reforço em 0,250mm a) Bagaço de malte b) Resíduo de acerola.



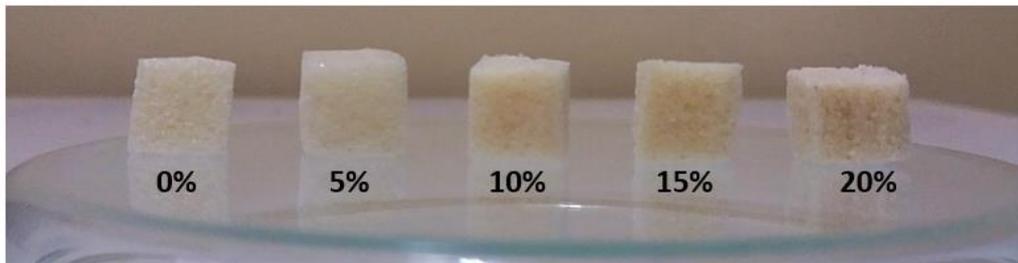
Fonte: Própria (2019).

A granulometria de 0,250mm adquire melhor aderência e expansão na interface matriz/reforço e melhor uniformização durante a polimerização de fabricação dos biocompósitos devido a maior uniformização de seus grãos.

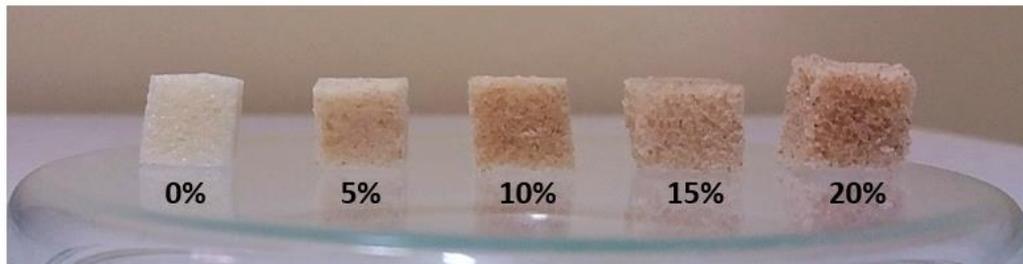
5.2 Espuma e Biocompósitos Preparados

A Figura 18 apresenta a espuma e os biocompósitos preparados na proporção 1:1 (poliol/isocianato) com 0; 5; 10; 15 e 20% dos resíduos BM e RA. Como demonstrado à adição de BM, a espuma obteve uma coloração amarelada, que de acordo com o acréscimo na quantidade do resíduo, se tornou mais intensa. Para o RA, a espuma obteve uma mudança em sua coloração para cor amarronzada, onde de acordo com o acréscimo, na quantidade do resíduo, se tornou mais intensa.

Figura 18. Espuma e biocompósitos de a) BM, 0; 5; 10; 15 e 20%, respectivamente.
b) RA, 0; 5; 10; 15 e 20%, respectivamente.



a)



b)

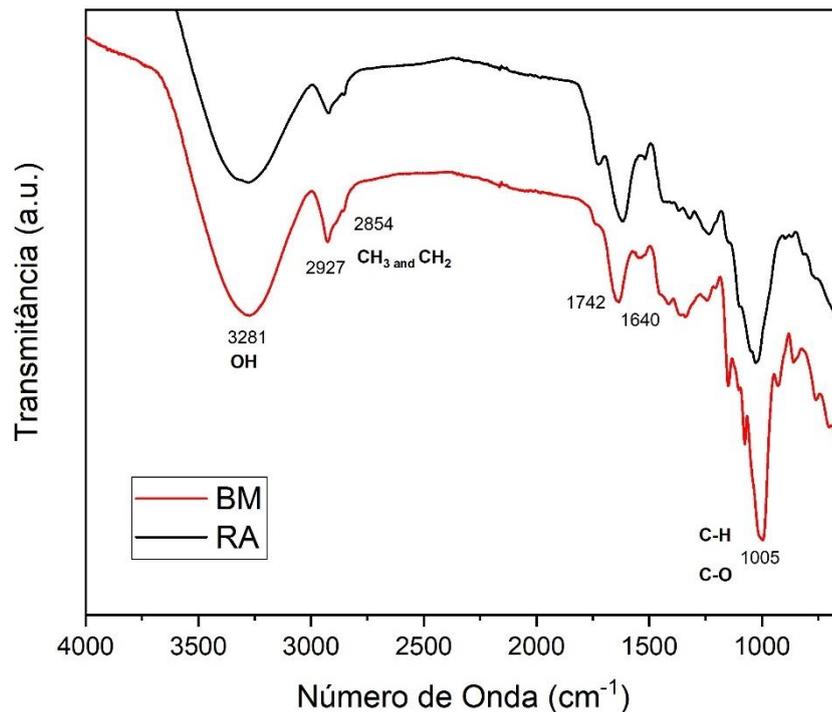
Além da mudança de cor, a variação de tamanho das amostras, em mesmo peso, também foi observada. Para BM há uma diminuição do tamanho com a adição do resíduo e já com a adição de RA, o comportamento foi inverso, com base no mesmo peso das amostras (0,0550g). Essa alteração do volume pode influenciar na capacidade e eficiência nos experimentos de adsorção.

5.3 Caracterização dos Resíduos, Espuma e Biocompósitos Desenvolvidos

5.3.1 Espectros de Infravermelho

A caracterização por FTIR teve como objetivo investigar a composição dos resíduos de malte e acerola e do poliuretano a base de óleo de mamona. A identificação destes componentes antes do processamento dos biocompósitos poderá fornecer subsídios mostrando se os biocompósitos mantiveram-se com suas características. A Figura 19 apresenta os espectros de infravermelho das amostras BM e RA.

Figura 19. Espectros de infravermelho de BM e RA.

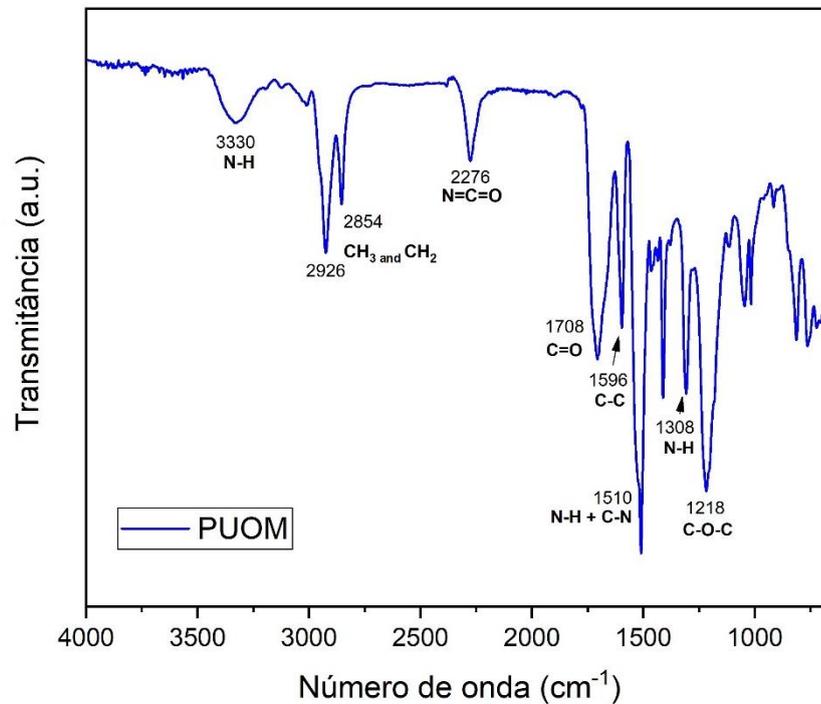


Uma banda larga e forte a 3281 cm^{-1} atribuída ao alongamento simétrico de vibração do grupo -OH (FRANCISKI et al., 2018; JUCHEN et al., 2018). A banda de absorção a 2927 e 2854 cm^{-1} pode ser atribuída ao alongamento CH_2 e CH_3 dos grupos metila e metileno, correspondentes a pertencer a lignina, celulose ou hemicelulose (FONTANA et al., 2016, 2018; JUCHEN et al., 2018). As bandas de 1742 e 1640 cm^{-1} que podem ser atribuídas ao alongamento vibracional de grupos C=O, principalmente devido à hemicelulose (cetonas, éteres, aldeídos e ácidos carboxílicos) e ao grupo carbonila conjugado em anéis aromáticos presente na lignina, respectivamente, foram proeminentes no bagaço de malte e resíduo de acerola (MERLINI et al., 2011; FONTANA et al., 2016, 2018). A banda 1005 cm^{-1} é decorrente ao estiramento de C-H e C-O da celulose (MERLINI et al., 2011; JUCHEN et al., 2018).

Estas regiões foram observadas por Franciski et al. (2018), Fontana et al. (2016), Juchen et al. (2018) e Merlini et al. (2011 e 2014), que caracterizam um típico material lignocelulósico, onde a partir da análise de infravermelho foi possível identificar o constituinte OH da hidroxila presente na superfície dos resíduos que mesmo passando pela secagem em 60°C, do pré-tratamento, não houve alteração em sua estrutura.

A Figura 20 apresenta os espectros de infravermelho das amostras da espuma.

Figura 20. Espectros de infravermelho da PUOM.

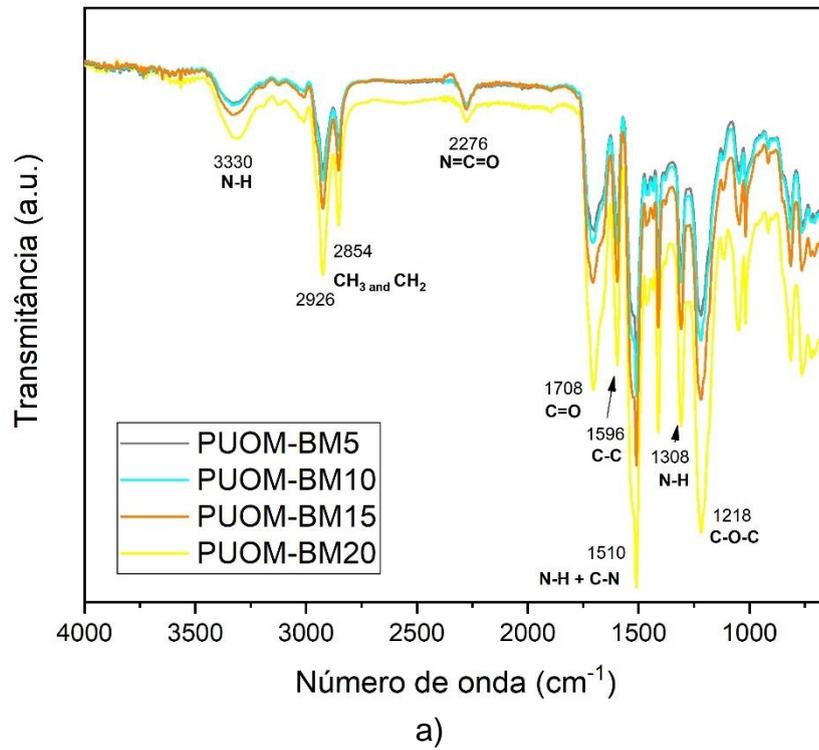


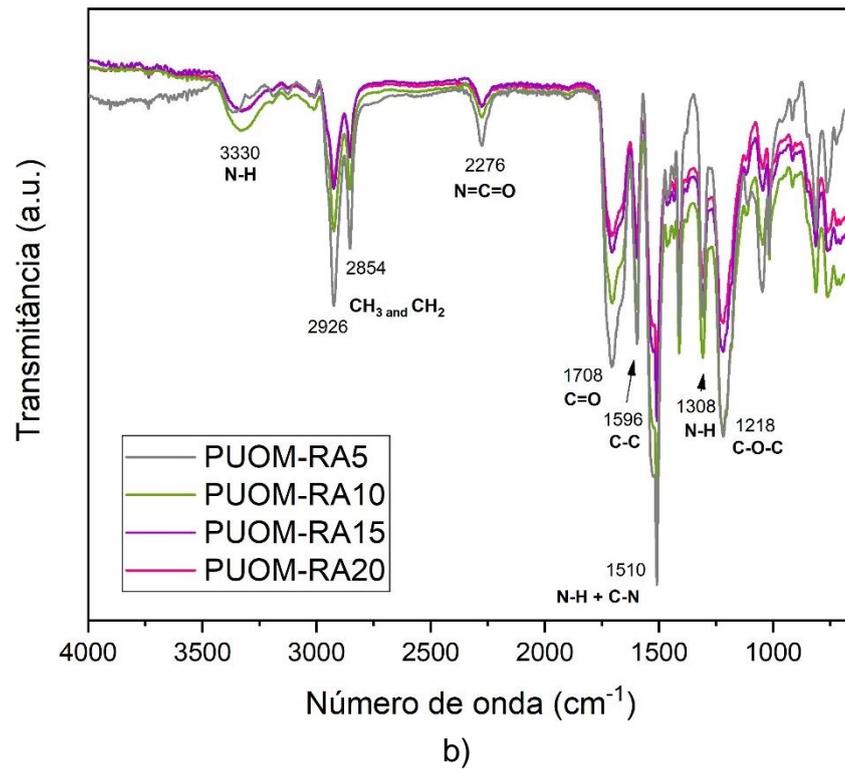
O alongamento observado em 3330 cm^{-1} é relacionado à amina N-H e a combinação de deformação de N-H e vibração de alongamento de C-N (bandas amida II) em 1510 cm^{-1} , respectivamente, foram observados (CARRIÇO et al., 2016; LIU et al., 2017). As duas bandas bem definidas a 2926 e 2854 cm^{-1} , correspondendo à deformação de CH_3 e CH_2 e a presença de isocianato não reagido pode ser observada a 2276 cm^{-1} , o que pode ser explicado devido à razão molar usada nestas formulações (1:1) (IONESCU et al., 2016; LIU et al., 2017).

A banda relacionada ao estiramento de ligações assimétricas de N-H em 1308 cm^{-1} foi observada (CINELLI et al., 2013; CARRIÇO et al., 2016). A banda 1708 cm^{-1} corresponde ao trecho de ligação C=O do uretano livre, (IONESCU et al., 2016; LIU et al., 2017). A banda 1596 cm^{-1} correspondente a vibração do anel benzeno e 1218 cm^{-1} correspondente ao alongamento do grupo uretano (MERLINI et al., 2011; LIU et al., 2017).

A Figura 21 apresenta os espectros de infravermelho das amostras dos biocompósitos.

Figura 21. Espectros de infravermelho das a) PUOM-BM5, PUOM-BM10, PUOM-BM15, PUOM-BM20 b) PUOM-RA5, PUOM-RA10, PUOM-RA15 e PUOM-RA20.





Os espectros dos biocompósitos possuem praticamente a mesma identificação de componentes da espuma pura PUOM, entretanto nota-se, que de acordo com a crescente adição dos resíduos de BM e RA de 5 a 20%, a diminuição da banda de absorção em 2276 cm^{-1} . Segundo Liu et al. (2017), Merlini (2011) e Ionescu et al. (2016), a diminuição dessa banda confirma que os grupos isocianatos, que estiveram envolvidos na reação para formação do poliuretano, reagiram com as hidroxilas da celulose presente nos resíduos de BM e RA, gerando uma boa homogeneidade entre interface da matriz/resíduo.

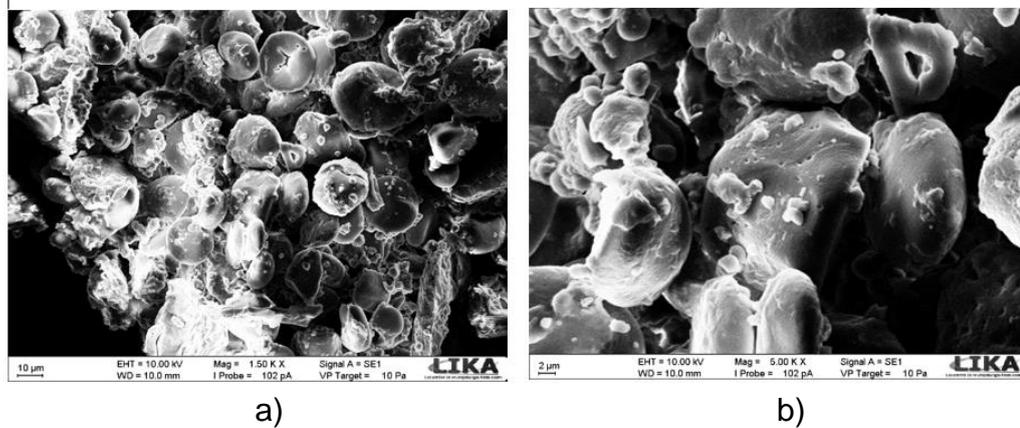
A diminuição dessa banda é decorrente não só dos grupos isocianatos não reagidos ligarem com as hidroxilas da celulose, mas também é decorrente da granulometria do resíduo realizado no pré-tratamento ajudar na maior aderência da interface matriz /resíduo.

5.3.2 Microscopias eletrônicas

As imagens de microscopia eletrônica de varredura tiveram por objetivo determinar as características quanto o aspecto superficial dos resíduos e

biocompósitos. As estruturas morfológicas do bagaço de malte estão demonstradas na Figura 22.

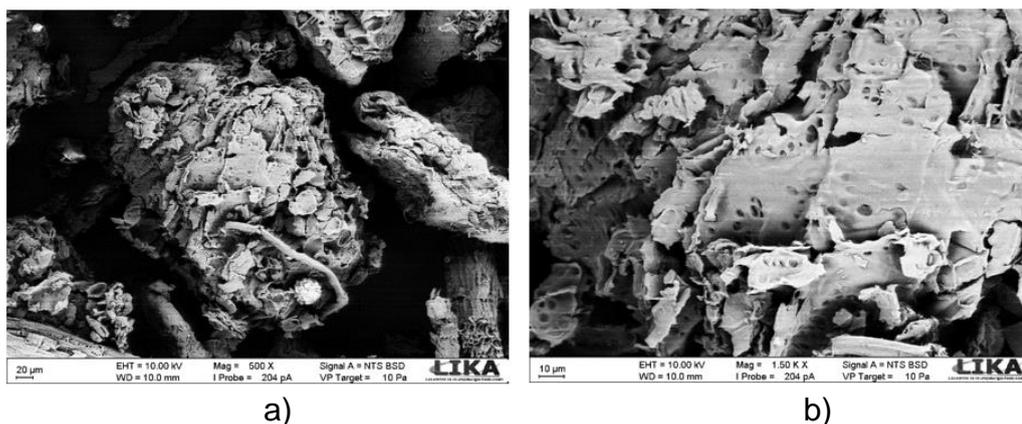
Figura 22. Microscopias eletrônicas de BM com aumentos de a) 1,5k X b) 5k X



Na Figura 22a, é apresentada a microestrutura do BM com estrutura esférica, de regiões lisas e rugosas, apresentando pequenas cavidades que provavelmente compõe o sistema vascular do vegetal, o que justifica sua maior compactação e consequente maior densidade (FERREIRA; SANTOS; PELISSARI, 2019; FONTANA et al., 2016) onde na Figura 22b, estão demonstrados a presença de poros, que contribui na adsorção de contaminantes.

De acordo com Ferreira, Santos e Pelissari (2019), Fontana et al. (2016) e Sousa et al. (2016) as microscopias eletrônicas dos bagaços de malte apresentaram em suas estruturas características irregulares e rugosas, com presença de cavidades e poros. As estruturas morfológicas investigadas por MEV, do resíduo de acerola estão demonstradas na Figura 23.

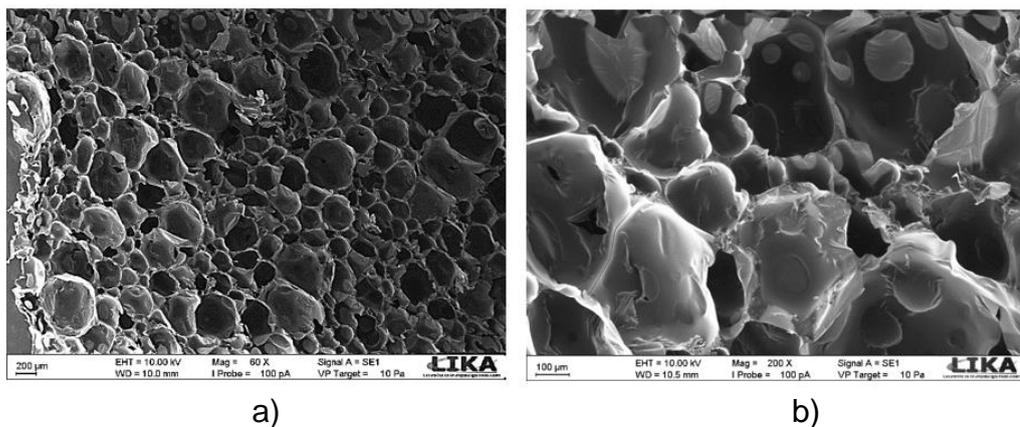
Figura 23. Microscopias eletrônicas de RA com aumentos de a) 500 X b) 1,5k X.



De acordo com a Figura 23a, tem-se a microestrutura do RA, com estrutura não regular e na Figura 23b, estão demonstrados a presença de poros, que contribui na adsorção de contaminantes.

Como relatado na literatura Cunha (2015) caracteriza resíduo de acerola após tratamento térmico a 60°C, onde em sua estrutura morfológica nota-se o encolhimento celular e presença de poros. As estruturas morfológicas investigadas por MEV da espuma estão demonstradas na Figura 24.

Figura 24. Microscopias eletrônicas da PUOM a) 60 X b) 200 X

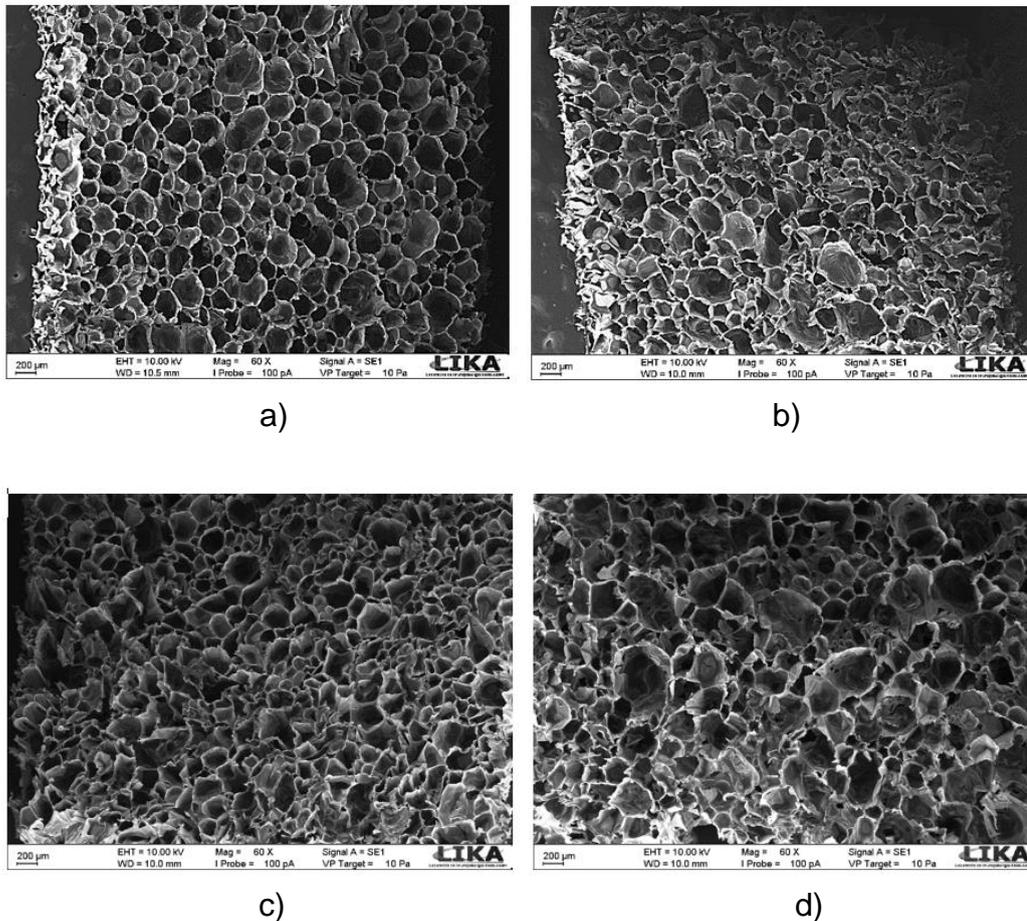


De acordo com as imagens, a PUOM tem uma microestrutura que demonstra características de espumas macroporosas, com superfície rugosa e contínua, poros em diferentes tamanhos e formato irregular. Na Figura 24b, observam-se poros com células esféricas fechadas e abertas o que pode influenciar na capacidade de adsorção.

Segundo os autores Alves, Santos e Mulinar (2018), Carriço et al. (2016), Fenner et al. (2016) e Rojas et al. (2017) observaram-se mesma estrutura porosa em suas espumas, com poros em diferentes tamanhos e formato irregulares.

Câmara (2015) caracterizou por microscopia eletrônica de varredura uma espuma de poliuretano a base de óleo de mamona com rejeito de telha, que são características de materiais rígidos, pouco densificado e de baixa resistência. As estruturas morfológicas investigadas por MEV dos biocompósitos de BM e RA estão demonstradas na Figura 25 e 26.

Figura 25. Microscopias eletrônicas com aumento de 60X para a) PUOM-BM5 b) PUOM-BM10 c) PUOM-BM15 d) PUOM-BM20.

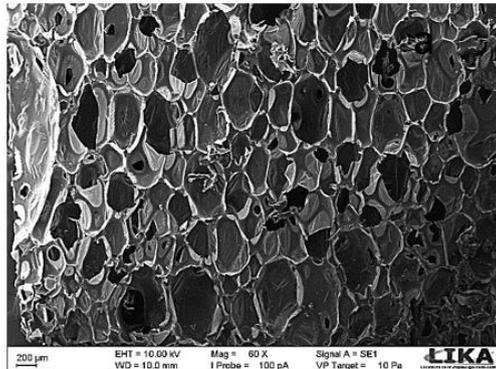


Na Figura 25, estão representadas a microestrutura da PUOM-BM com 5; 10; 15 e 20% de resíduos e Figura 26, estão representadas a microestrutura da PUOM-RA com 5; 10; 15 e 20% de resíduos.

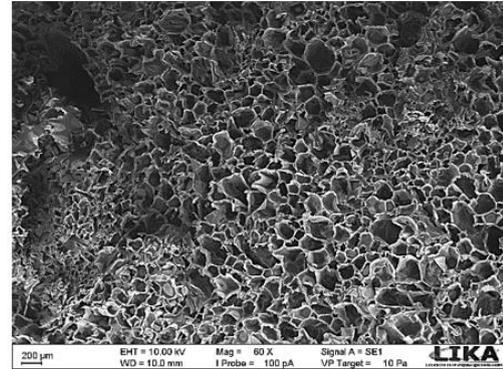
Pode-se observar que nas espumas com resíduos de BM e RA mantém a mesma estrutura da espuma pura, com modificação do formato e quantidade dos poros, pois o aumento da adição dos resíduos, ocasiona uma diminuição no tamanho dos espaços vazios. Assim, aumentando a quantidade de poros por área, apresentando estruturas celulares menos homogêneas e mais deformadas, o que ocasiona uma diminuição da densidade pela diminuição no tamanho do poro e conseqüentemente uma maior expansão de sua estrutura.

Isso se dá pela viscosidade do sistema aumentada em sua fabricação, desintegrando-se apenas pelo atrito ao toque e conduzindo a uma redução geral das bolhas e à formação de estruturas mais irregulares e rugosas, modificando não somente os poros, como também sua estrutura morfológica. Quando se aplicou o resíduo pode-se verificar que durante a fabricação dos biocompósitos houve maior expansão e rendimento maior que o esperado.

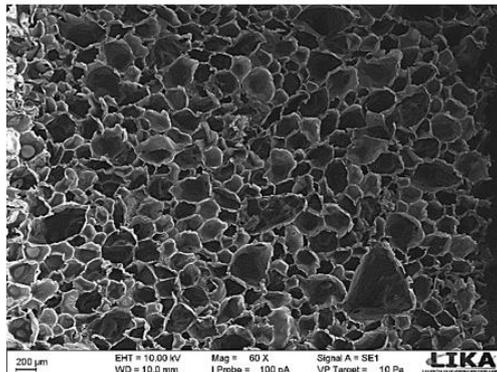
Figura 26. Microscopias eletrônicas com aumento de 60X para a) PUOM-RA5 b) PUOM-RA10 c) PUOM-RA15 d) PUOM-RA20.



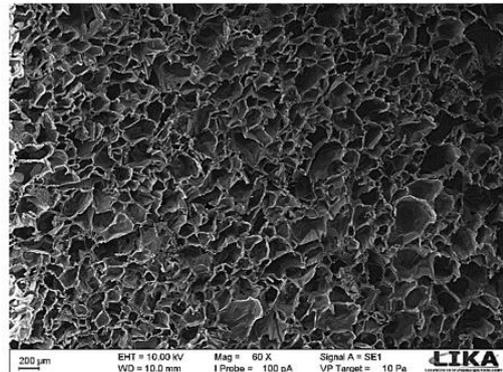
a)



b)



c)



d)

Câmara (2015) caracterizou uma espuma de poliuretano a base de óleo de mamona com rejeito de telha, que relacionou a densificação do rejeito de telha com o poliuretano quando expandido, onde os grãos vão se depositando sobre as cavidades e preenchendo as vacâncias através da expansão do poliuretano, aumentando o volume do material tornando-o mais denso.

Dantas et al. (2016) caracterizaram uma espuma de poliuretano a base de óleo de mamona com fibras de palmeira, onde determinou que aumentando o teor de fibras no PU ocorreu a diminuição do tamanho dos poros, porém aumentou a quantidade de poros, o que poderá favorecer a sorção dos compósitos com maior quantidade de reforço.

Macedo et al. (2013) caracterizaram uma espuma de poliuretano a base de óleo de mamona com pó de madeira, obtendo a abertura das células acentuadamente,

assim como um aumento no número de células e apresentou alto nível de fragmentação, desintegrando-se apenas pelo atrito ao toque, ocasionando aumento da densidade e conseqüentemente uma maior expansão.

A distribuição dos resíduos tem considerável homogeneidade na matriz polimérica, tanto nas junções como entre os poros, como também entre as paredes do polímero, o que confirma a boa interação das partículas dos resíduos com o poliuretano a base de óleo de mamona (Figura 27 e 28).

Figura 27. Microscopias eletrônicas para a) PUOM-BM5 (400 X) b) PUOM-BM10 (5k X) c) PUOM-BM15 (1,5k X) d) PUOM-BM20 (500 X).

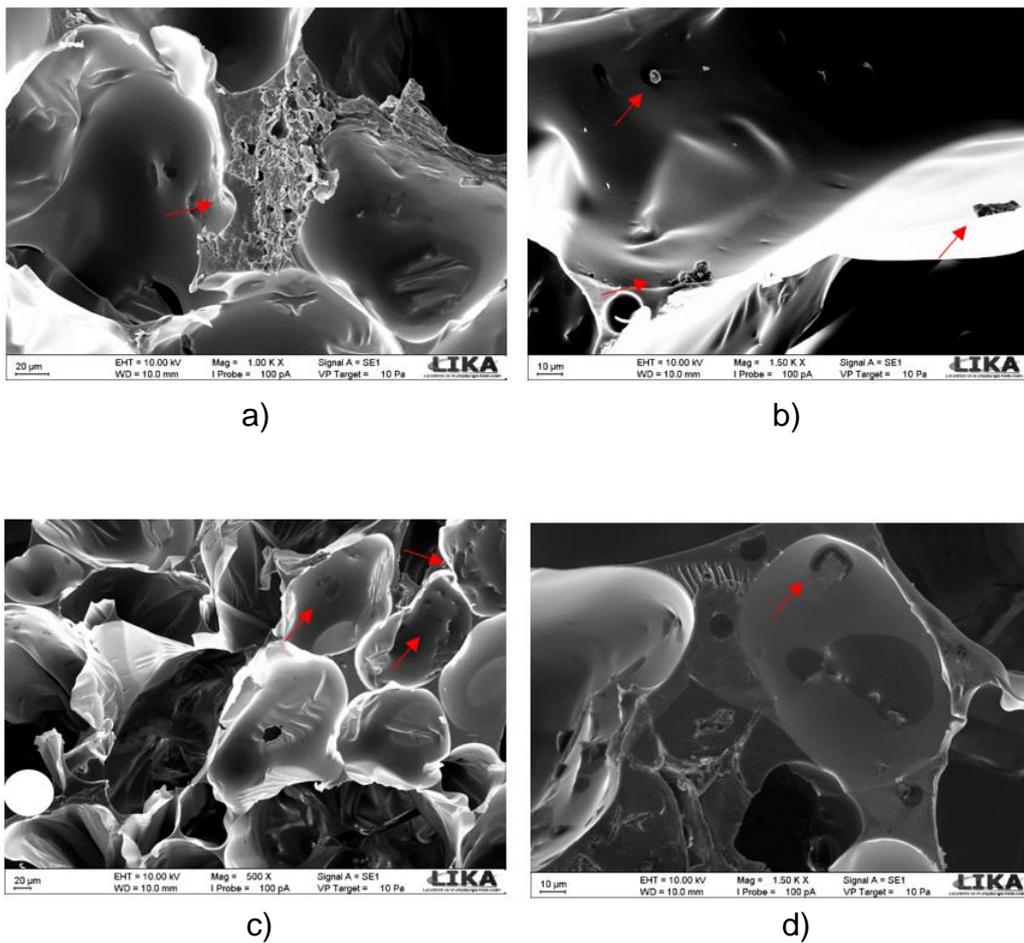
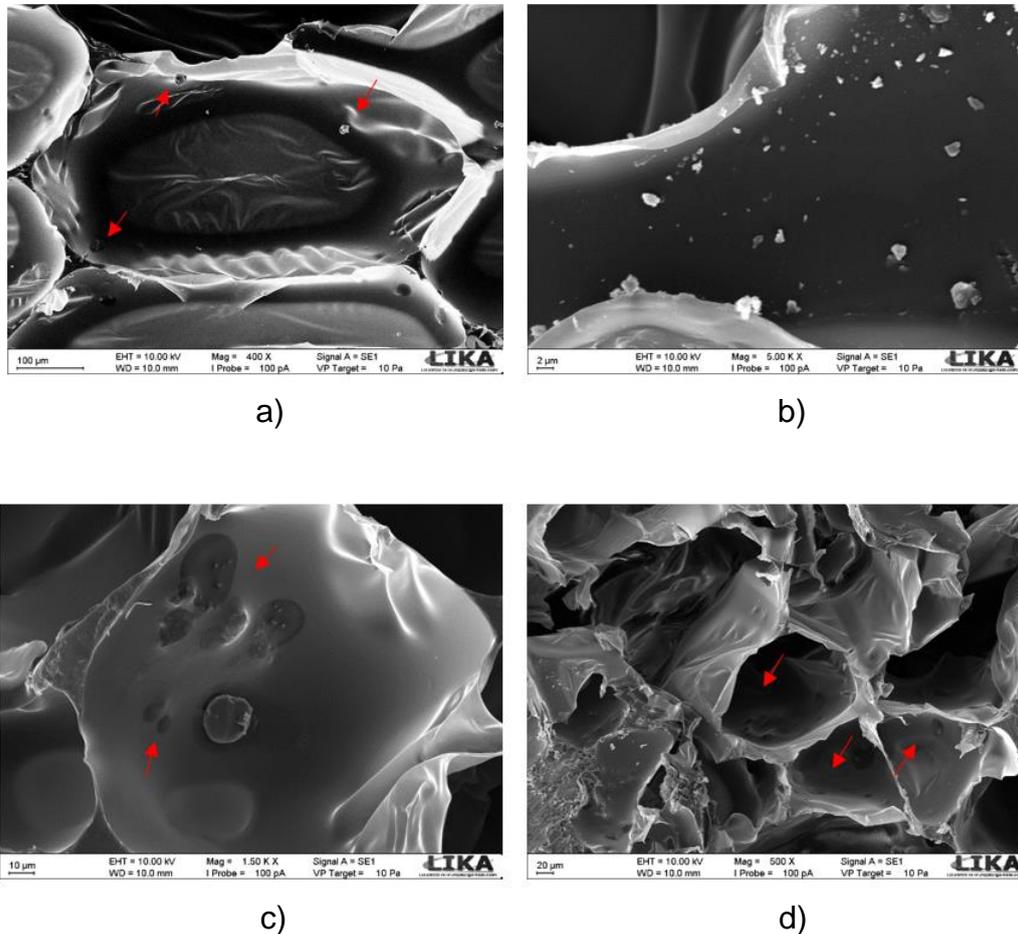


Figura 28. Microscopias eletrônicas para a) PUOM-RA5 (1,5k X) b) PUOM-RA10 (1,5k X) c) PUOM-RA15 (500 X) d) PUOM-RA20 (1,5k X).



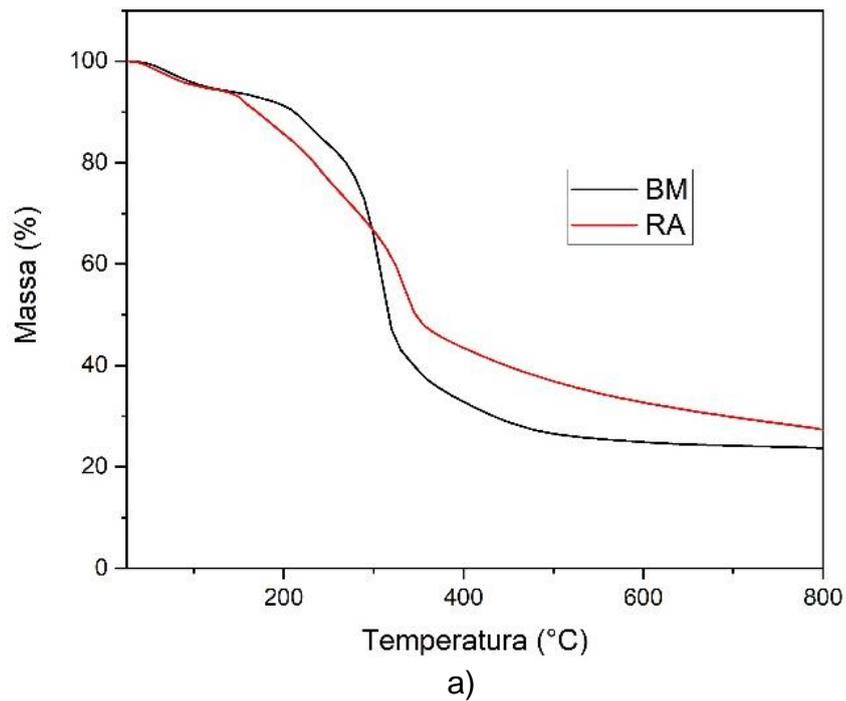
5.3.3 Propriedades Térmicas

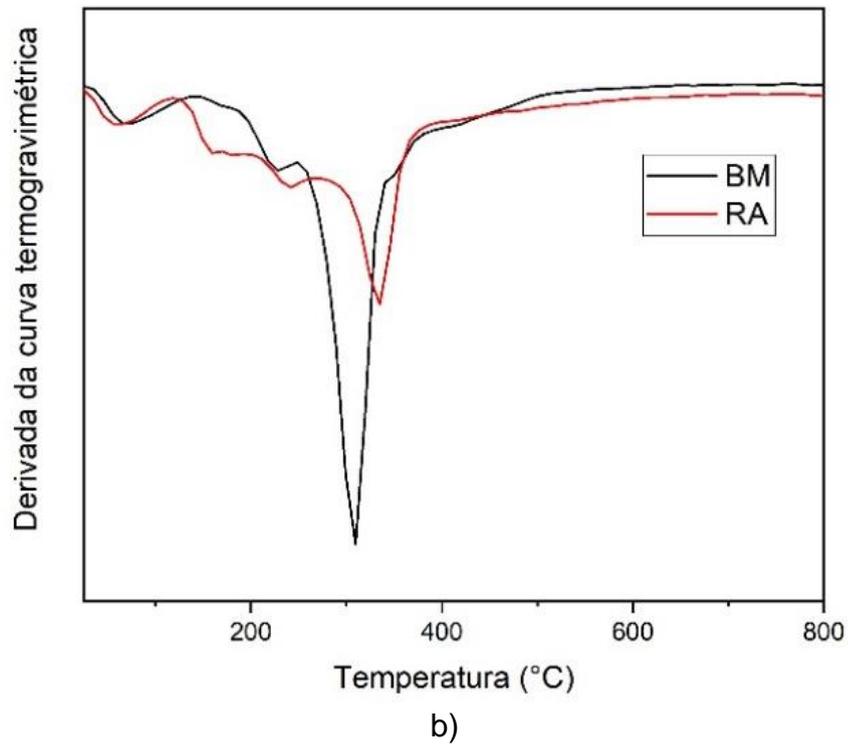
A análise termogravimétrica foi utilizada para avaliar as propriedades térmicas dos resíduos, espumas e biocompósitos para analisar a modificação química e estabilidade térmica e investigar a incorporação e distribuição das cargas dos resíduos na matriz do polímero por meio das análises de massas remanescentes do resíduo.

A partir das curvas termogravimétricas e derivadas, (Figura 29), as perdas de massa do BM e RA foram determinadas envolvendo o padrão de degradação em duas etapas. O primeiro evento ocorre entre 35-150°C, (Figura 29a), com pico endotérmico na temperatura de 71,05°C e 62,39°C para BM e RA, respectivamente, (Figura 29b), pela perda mássica de água com a evaporação (MERLINI et al., 2014; FLORINDO, 2017).

O segundo evento ocorrendo na faixa de 280-323°C para BM e 271-348°C para RA, (Figura 29a), com pico endotérmico na temperatura de 309,87°C para BM e 335,06°C para RA, (Figura 29b), referente a decomposição da hemicelulose, celulose e lignina com uma perda de massa rápida e abrupta, com perda de massa em torno de 49% (MERLINI et al., 2014).

Figura 29. a) Curvas termogravimétricas b) Derivadas das curvas termogravimétricas obtidas para resíduos BM e RA.



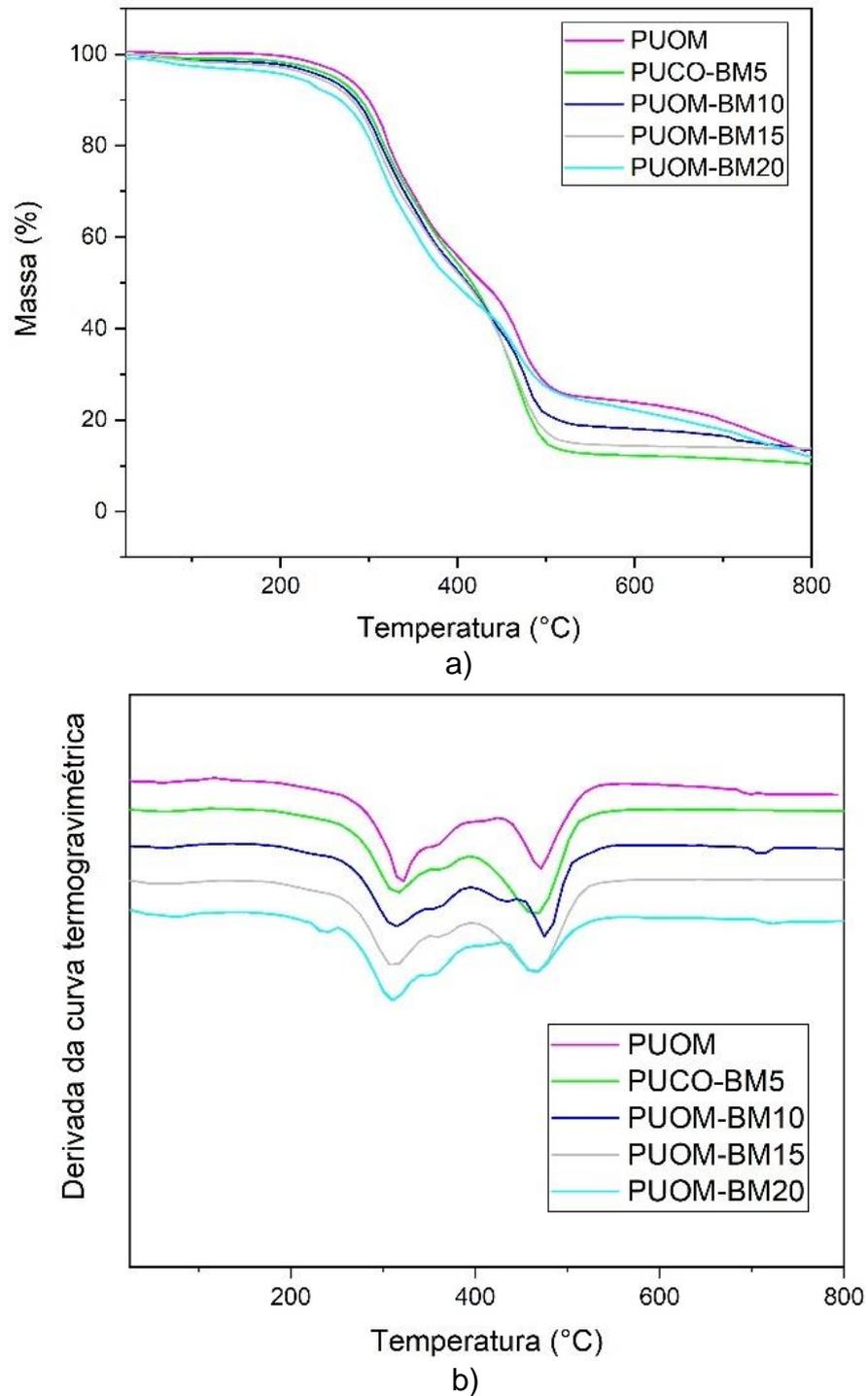


De acordo com Florindo (2017) o comportamento térmico de fibras naturais “*in natura*” apresentam características semelhantes, visto que a composição é basicamente a mesma, celulose, lignina e hemicelulose, variando apenas suas concentrações e o esperado é que a degradação completa ocorresse em torno dos 400°C.

Benini (2011) avaliou a degradação das fibras de coco e bagaço de cana-de-açúcar em compósitos, obtendo temperaturas de degradação de 426°C para ambas as fibras. Merlini et al. (2014) avaliou a degradação das fibras de bagaço de cana-de-açúcar em espuma de poliuretano a base de óleo de mamona, obtendo temperaturas de degradação de 350°C para fibra.

A partir das curvas termogravimétricas e derivadas, nas Figuras 30 e 31, as perdas de massa da espuma e biocompósitos foram determinadas envolvendo o padrão de degradação em duas etapas.

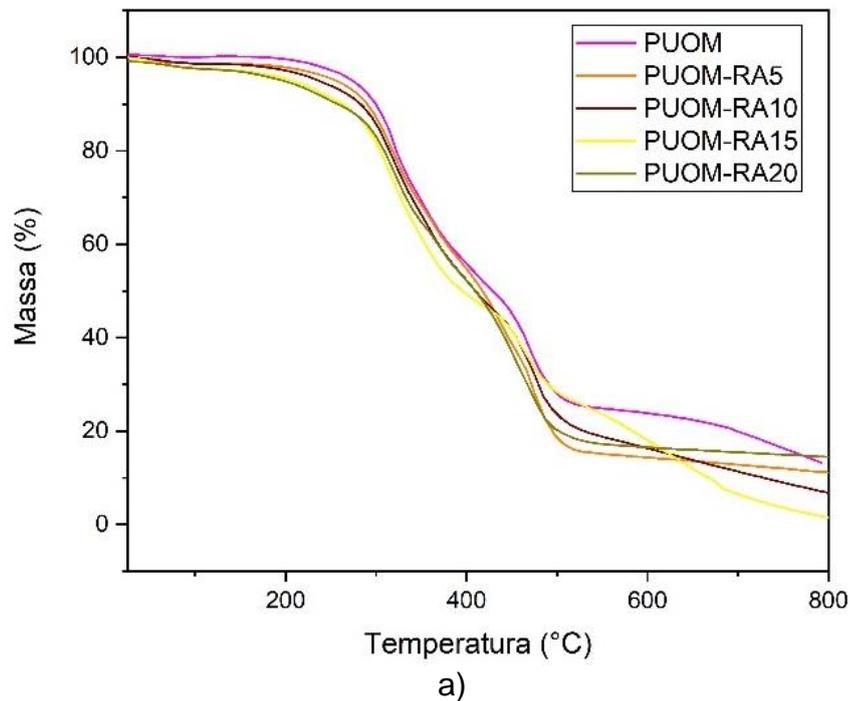
Figura 30. Comportamento térmico dos biocompósitos com BM a) Curvas termogravimétricas b) Derivadas das curvas termogravimétricas.

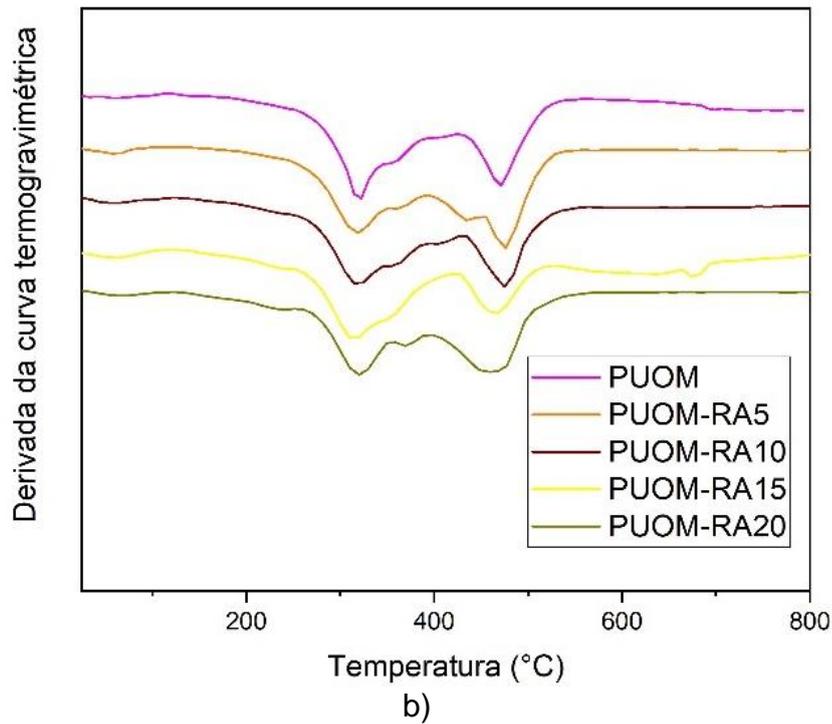


O primeiro evento da degradação é observado em torno de 276°C, com pico endotérmico em torno de 316°C, com pico endotérmico na temperatura de 322,53°C, correspondente ao rompimento dos grupos uretano. O rompimento das ligações de uretano tem três mecanismos: (i) dissociação ao isocianato e álcool, (ii) formação de

amina primária e olefina e (iii) formação de amina secundária (ALMEIDA, 2017; ASHISH et al., 2018). O segundo evento ocorreu próximo de 445°C, com pico endotérmico em torno de 471,69°C, que estão relacionadas a cisão da ligação éster proveniente do polioliol, com perda de massa em torno de 79% (CARRIÇO et al., 2016; ROJAS et al., 2017).

Figura 31. Comportamento térmico dos biocompósitos com RA a) Curvas termogravimétricas b) Derivadas das curvas termogravimétricas.





Diante dos resultados obtidos os biocompósitos de BM e RA podem ser utilizados com o limite de temperatura de média de 271°C e 284°C, respectivamente. De acordo com as temperaturas de degradação (Tabela 4), é possível observar que tanto na espuma quanto nos biocompósitos a degradação térmica ocorre de forma similar e que a adição de ambos os resíduos a temperatura inicial de degradação foi alterada para temperaturas maiores, informando que esses resíduos conferem maior estabilidade térmica a espuma.

Tabela 4. Temperaturas de degradação dos resíduos, espumas e biocompósitos.

Amostra	1ª Etapa	2ª Etapa	Resíduo (%)	Taxa _{max} (°C)
	T _{onset} -T _{endset} (°C)	T _{onset} -T _{endset} (°C)		1ª Etapa-2ª Etapa
BM	35-150	280,15-323,79	47,17	71,05-309,87
RA	35-150	271,37-348,10	50,36	62,39-335,06
PUOM	266,04-335,11	436,41-499,12	12,50	322,68-471,36
PUOM-BM5	269,76-345,48	435,80-493,46	17,12	317,09-457,71
PUOM-BM10	271,88-368,77	439,75-491,54	21,96	314,58-474,88
PUOM-BM15	271,09-336,28	443,04-494,87	19,38	311,64-462,04
PUOM-BM20	272,77-351,13	447,75-499,69	28,57	309,83-462,10
PUOM-RA5	284,75-367,76	459,55-492,24	19,13	318,92-476,32
PUOM-RA10	289,18-364,13	462,37-493,74	24,59	318,92-475,20
PUOM-RA15	276,43-360,61	443,84-490,32	28,77	310,95-467,34
PUOM-RA20	284,61-341,31	435,38-493,68	20,37	320,04-458,20

Rojas et al. (2017) caracterizaram espuma de poliuretano a base de óleo de mamona com decomposição no intervalo de temperatura de 240 a 350°C, assim tendo em vista a não degradação até esse valor de temperatura, promovendo o aumento na estabilidade térmica dos biocompósitos, sendo favorável para sua durabilidade.

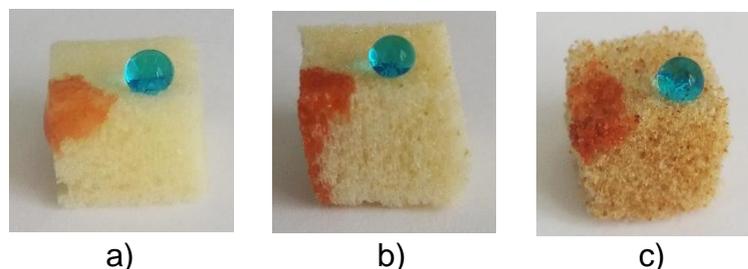
Segundo Rosa (2019) esse limite de temperatura abrange a maioria das aplicações térmicas em baixa e média temperatura, utilizadas nos âmbitos doméstico, industrial e comercial.

5.3.4 Ângulo de Contato

Os ângulos de contato da espuma e biocompósitos é obtida pela média do ângulo entre o líquido e a superfície com um comportamento de molhabilidade parcial ($0 < \theta < \pi$). A molhabilidade de uma superfície está relacionada ao balanço das forças eletrostáticas entre moléculas do líquido e da superfície. Quando grupos polares como C-O; C=O e (C=O)-O, por exemplo, estão presentes na superfície e o líquido usado também é polar, como a água, prevalece à atração eletrostática (TOSTIS, 2017).

Para caracterizar a hidrofobicidade dos materiais estudados, foram aplicados inicialmente metodologias simples para avaliar seu comportamento em relação a repelência a água. A Figura 32 apresenta a característica hidrofóbica na superfície da espuma e biocompósitos onde se observa que a gota de água (corada de azul) na superfície da PUOM, PUOM-BM20 e PUOM-RA20, que mantém uma forma esférica e estável.

Figura 32. Característica hidrofóbica das a) PUOM b) PUOM-RA20 c) PUOM-BM20.

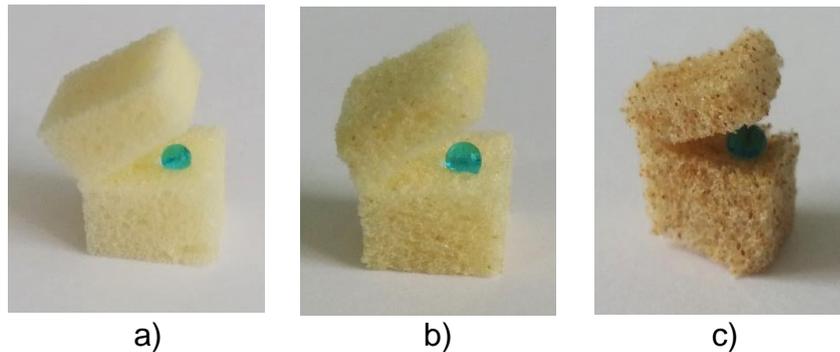


Fonte: Própria (2019).

Quando o óleo de motor (corado de vermelho, para ser mais bem visualizado) é colocado em contato com a superfície da espuma e biocompósitos, o óleo é rapidamente adsorvido, confirmando excelente superoleofílicidade da espuma e

biocompósitos (CAO et al., 2018a; FENNER et al., 2018). Quando a espuma e biocompósitos são fatiados, (Figura 33), a parte interna possui boa repelência a água, apontando que a superfície interna também apresenta características hidrofóbicas (ZHANG et al., 2017a).

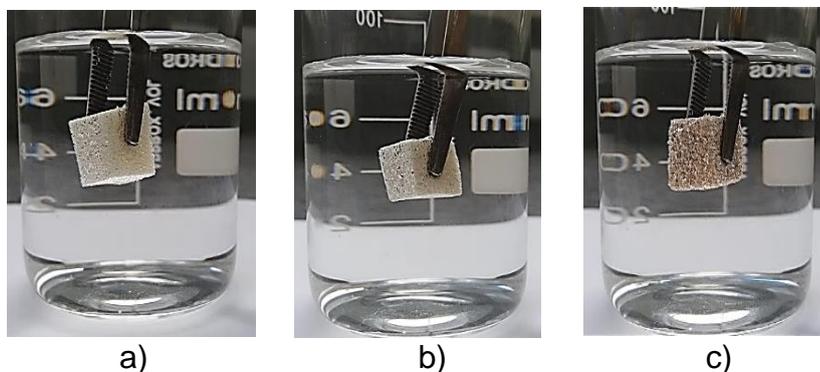
Figura 33. Característica hidrofóbica interna das a) PUOM b) PUOM-RA20 c) PUOM-BM20.



Fonte: Própria (2019).

Além da caracterização pelo formato esférico e estável de uma gota de água na superfície dos biocompósitos, uma película fina brilhante e espelhada pode ser observada, quando as PUOM, PUOM-BM20 e PUOM-RA20 são forçadas para dentro do béquer com água, (Figura 34a, b e c), ocasionada pela formação da camada de ar aprisionada entre a superfície áspera da espuma e a água, esse fenômeno ocorre em materiais hidrofóbicos (CAO et al., 2018a; ZHANG et al., 2017a).

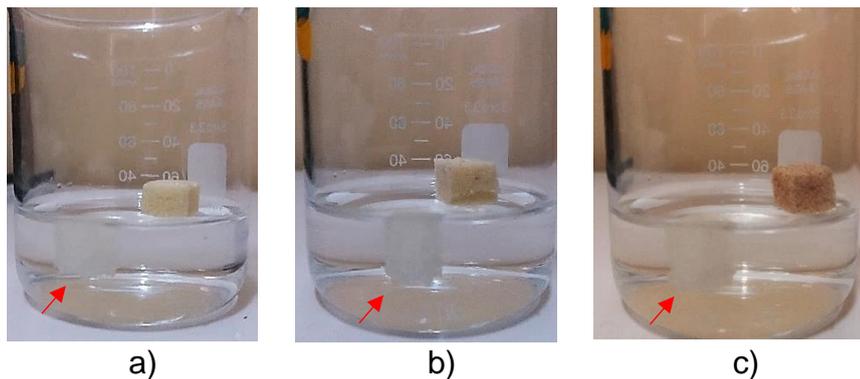
Figura 34. Características hidrofóbicas de película fina brilhante a) PUOM b) PUOM-BM20 c) PUOM-RA20.



Fonte: Própria (2019).

Outra forma de evidenciar a hidrofobicidade dos biocompósitos se dá pela imersão dos mesmos em um becker com água, onde flutuam na superfície da água, (Figura 35a, b e c), ocasionado pela alta repelência a água, já quando uma espuma derivada de petróleo é imersa em um becker com água, a mesma submerge, em consequência de sua hidrofílicidade (CAO et al., 2018b; YANG et al., 2018).

Figura 35. Características hidrofóbicas de densidade d) PUOM e) PUOM-BM20 f) PUOM-RA20.



Fonte: Própria (2019).

De acordo com a literatura, os materiais em estudo apresentam características de materiais hidrofóbicos semelhantes aos relatados por Cao et al. (2018a), Fenner et al. (2018), Zhang et al. (2017a) e Yang et al. (2018), onde caracterizam espumas de poliuretano com revestimentos de nanotubos de carbono, óxido de grafeno e sílica.

A Tabela 5, apresenta os ângulos de contato da espuma e biocompósitos, em soluções (HCl e NaOH) com variação de pH de 2; 5; 7; 9 e 13, que foram expostas em suas superfícies para medição de seus ângulos de contato, onde todos os materiais estudados apresentaram caráter hidrofóbico, com ângulos de contato maiores que 90°.

Tabela 5. Ângulos de contato da espuma e biocompósitos.

Amostra	pH				
	2	5	7	9	13
PUOM	115,8±0,07°	124,05±0,24°	125,1±0,09°	113,7±0,85°	121,8±1,03°
PUOM-BM20	119,5±0,35°	122,8±0,17°	133,2±0,24°	130,0±0,62°	120,6±0,09°
PUOM-RA20	138,5±0,88°	141,7±0,25°	144,4±0,19°	144,5±0,83°	126,5±0,21°

A espuma e biocompósitos exibiram certa estabilidade com variação de pH, tendo o melhor ângulo de contato em solução neutra. A hidrofobicidade da espuma e biocompósitos em soluções ácidas foi melhor que em soluções básicas. Os ângulos de contato estão dentro das características de material hidrofóbico com boa repelência a água. A adição dos resíduos na espuma aumentou seu ângulo de contato significativamente, de $125,1 \pm 0,09^\circ$ da PUOM levando a PUOM-BM20 e PUOM-RA20 a um ângulo de contato de $133,2 \pm 0,24^\circ$ e $144,4 \pm 0,19^\circ$, respectivamente.

De acordo com a literatura, Ligowski et al. (2015) e Santos et al. (2010) afirmaram que os materiais lignocelulósicos possuem características, de natureza hidrofílica e defeitos e espaços vazios presentes em sua estrutura, o que poderia ocasionar uma diminuição do ângulo de contato, pela maior difusividade da água nos espaços vazios, assim existem metodologias (SANCHEZ et al., 2010) relacionadas a minimizar essa difusividade, como os tratamentos alcalinos dos resíduos para aumentar a interação na interface resíduo/matriz.

Assim, os biocompósitos estudados demonstram um aumento de ângulo de contato e boa repelência a água para as espumas com resíduos, evidenciando que os resíduos foram bem aderidos a matriz polimérica, conseqüentemente, reduzindo seus espaços vazios, sem necessidade de aplicação de tratamentos alcalinos.

Alguns estudos como Almeida (2017) e Keshavarz et al. (2016), mostraram que o aumento da hidrofobicidade na superfície do material aumenta a capacidade de adsorção dos compostos orgânicos, devido a adição do resíduo na espuma que contribui para aumentar a rugosidade, o que pode favorecer o caráter hidrofóbico do biocompósito de acordo com o regime de Cassie-Baxter, quando parte da gota do líquido está em contato com a superfície do material e outra parte com o ar (GRUNDKE, 2014).

Alves, Santos e Mulinari (2018) desenvolveram um biocompósito de poliuretano a base de óleo de mamona, onde obtiveram ângulo de contato para espuma pura de 110° . Almeida (2017) desenvolveu um biocompósito de poliuretano a base de óleo de mamona com resíduo de catalisador (RC), onde obteve ângulo de contato para espuma pura de $\cong 93^\circ$ e espuma com 50% de RC de $127,4^\circ$. Chen et al. (2018) desenvolveram uma espuma de grafeno, onde obtiveram ângulo de contato para espuma de 127° .

Dantas et al. (2016) caracterizaram uma espuma de poliuretano a base de óleo de mamona com fibras de palmeira, onde obtiveram ângulo de contato para espuma de 93,57° para espuma pura, 101,07° para 5% de fibras, 102,75° para 10% de fibras, 101,03° para 15% de fibras e 105,09° para 20% de fibras.

Tostis (2017) desenvolveu um biocompósito de poliuretano a base de óleo de mamona com fibra da casca de noz macadâmia (NM), onde obteve ângulo de contato para espuma pura de 93,57° e espuma com 20% de NM de 98,17°.

Em comparação com esses materiais e outros listados na Tabela 6, a espuma em estudo apresenta resultado similar ou superior, demonstrando um bom material para uso em fins de aplicação a separação/adsorção de óleos/solventes orgânicos.

Tabela 6. Comparação de ângulos de contato de adsorventes.

Adsorventes	Ângulo de contato (°)	Autores
Espuma de Nanotubos de carbono (CNTs)/poliuretano termoplástico (TPU)/epoxi (EP)	135	Cao et al. (2018a)
Espuma de Poliuretano com Oxido de Grafeno	113	Fenner et al. (2018)
Espuma de Polimetilmetacrilato (PMMA)	138	Gao et al. (2018a)
Fibras de Melamina Comercial	144	Gao et al. (2018b)
Espuma de Polidimetilsiloxano (PDMS) Bio-inspirada em Impressão 3D	100 - 140	Shin et al. (2018)
Espuma de Melamina Comercial (MS) com Nanocompósitos à base de óxido de grafeno (GO)	140 - 145	Sun et al. (2018)
Espuma de Polipropileno	131	Wang, Wang e Geng et al. (2018)

5.3.5 Densidade Específica

Os valores de densidade relativa obtidos nos experimentos para a espuma e biocompósitos estão demonstrados na Tabela 7.

Tabela 7. Densidade relativa específica da espuma e biocompósitos.

Amostras	D_e (g.cm⁻³)
PUOM	0,0839±0,027
PUOM-BM5	0,0584±0,021
PUOM-BM10	0,0673±0,022
PUOM-BM15	0,0771±0,025
PUOM-BM20	0,0917±0,030
PUOM-RA5	0,0555±0,032
PUOM-RA10	0,0730±0,030
PUOM-RA15	0,0771±0,029
PUOM-RA20	0,0810±0,031

A partir de crescente adição dos resíduos na espuma os biocompósitos se tornam mais densas que se deve ao fato dos resíduos apresentarem uma granulometria fina, que contribuiram para o aumento da densidade específica das amostras.

Câmara (2015) desenvolveu espuma de poliuretano a base de óleo mamona com 10, 20, 30, 40 e 50% de rejeito de telha, onde a densidade específica dos compósitos aumentam gradativamente com a porcentagem de rejeito de telha incorporado no poliuretano a base de óleo de mamona.

Tostis (2018) desenvolveu espuma de poliuretano a base de óleo mamona com 5, 10, 15 e 20% e fibra da casca de noz macadâmia, onde a densidade específica dos compósitos aumentam gradativamente com a porcentagem, mas não comenta os resultados de forma a explicar a ocorrência dos resultados.

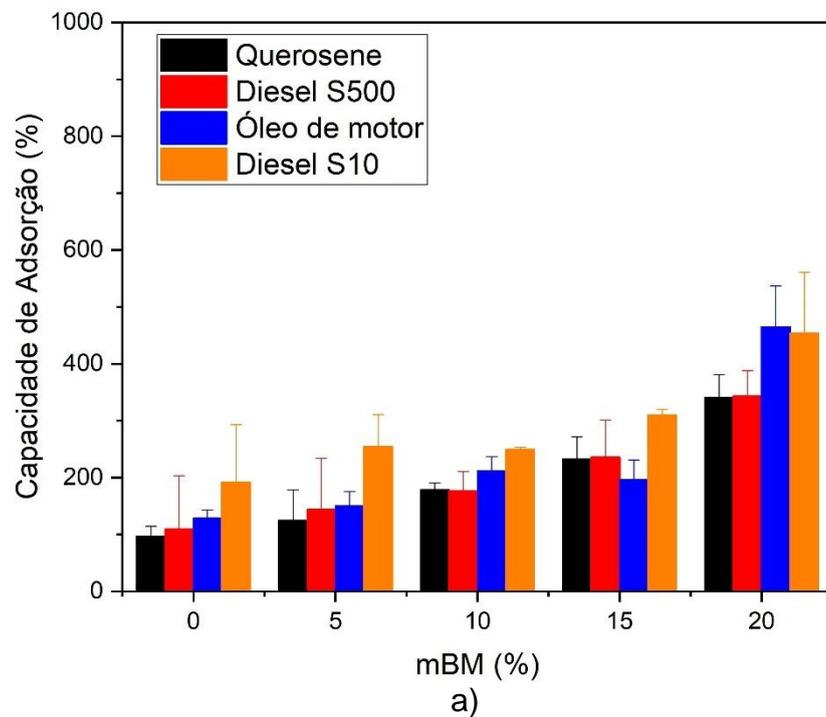
Para todas as análises de adsorção foi verificado que não foram encontradas publicações referentes dos compósitos desenvolvidos com estes resíduos.

5.4 Análises de Adsorção

5.4.1 Capacidade de Adsorção

A influência da massa dos resíduos sobre a capacidade de adsorção é apresentada nas Figuras 36 e 37, onde a capacidade de adsorção da espuma e biocompósitos foram de 1-33 vezes o seu próprio peso.

Figura 36. Capacidade de adsorção para a espuma e biocompósitos de BM a) Querosene, diesel S500, óleo de motor e diesel S10 b) Acetato de etila, diclorometano e clorofórmio.



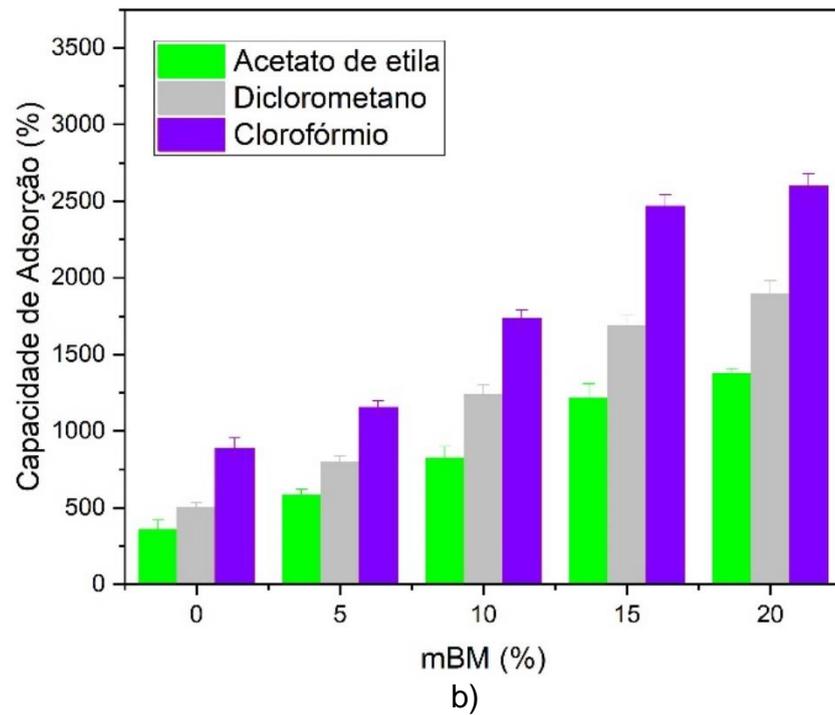
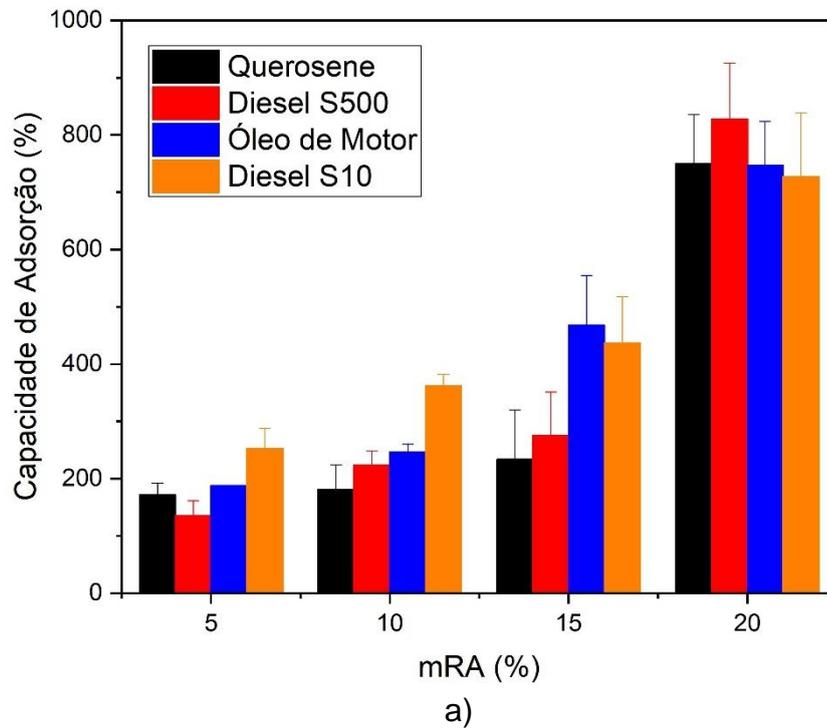
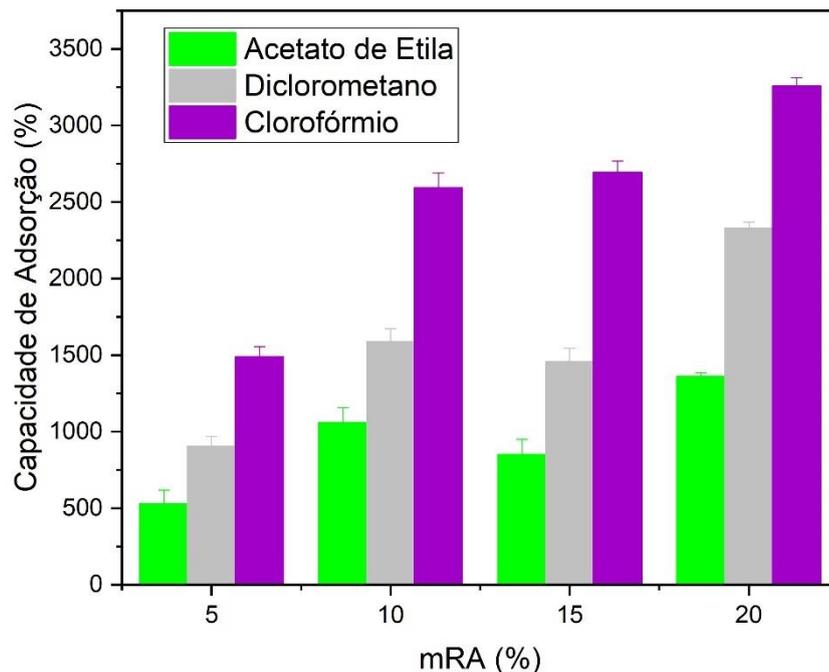


Figura 37. Capacidade de adsorção para biocompósitos de RA a) Querosene, diesel S500, óleo de motor e diesel S10 b) Acetato de etila, diclorometano e clorofórmio.





b)

A capacidade de adsorção da PUOM foi inferior a todos os biocompósitos para todos os óleos/solventes orgânicos. Gradualmente a capacidade de adsorção das espumas com resíduos de BM e RA foram aumentando de acordo com o aumento da porcentagem de resíduo aplicado, indicando que as espumas com 20% de resíduo são mais eficazes para remoção dos diversos óleos/solventes orgânicos.

A PUOM-RA20 (Figura 37) se tornou mais eficaz na adsorção em relação a PUOM-BM20 que atingiu a capacidade de adsorção entre $727,0 \pm 111,64$ - $827,4 \pm 98,1\%$ (PUOM-RA20) e $465,0 \pm 71,8$ - $340,7 \pm 40,4\%$ (PUOM-BM20), para querosene e óleos e $1361,4 \pm 23,8$ - $3257,8 \pm 55,6\%$ (PUOM-RA20) e $1376,0 \pm 34,2$ - $2596,5 \pm 83,9\%$ (PUOM-BM20) para solventes orgânicos.

A capacidade de adsorção foi afetada pela viscosidade dos óleos/solventes orgânicos, como os óleos/solventes com baixa viscosidade como o acetato de etila, diclorometano e clorofórmio tiveram um alto poder de adsorção, devido às propriedades de auto-expansão das espumas em solventes de pequenas moléculas (ZHANG et al., 2017b). Já os óleos/solventes orgânicos com alta viscosidade como o óleo de motor, diesel S10, diesel S500 e querosene afetaram e colapsaram os poros das espumas, causada pela baixa velocidade de difusão, que bloqueia o ar nos poros das espumas, assim obtendo uma baixa capacidade de adsorção (CHEN et al., 2017).

Alves, Santos e Mulinari (2018) desenvolveram um biocompósito de poliuretano a base de óleo de mamona, onde obtiveram capacidade de adsorção para diesel S10 de 746,1% e 527,2% para diesel S500.

Dantas et al. (2016) desenvolveram espuma de poliuretano a base de óleo de mamona com resíduos de fibras de palmeira, onde obtiveram capacidade de adsorção de óleo diesel S500 de 372,06% para poliuretano puro; 318,51% para poliuretano com 5% de fibras; 370,30% para poliuretano com 10% de fibras; 222,97% para poliuretano com 15% de fibras e 442,43% para poliuretano com 20% de fibras.

Em comparação com esses materiais e outros listados na Tabela 8, a espuma em estudo apresenta resultado similar ou superior, demonstrando um bom material para uso em fins de aplicação a separação/adsorção de óleos/solventes orgânicos. Ainda não existem publicações referentes a capacidade de adsorção dos compósitos desenvolvidos com estes resíduos, porém os compósitos aqui estudados se mostraram bastante favorável a adsorção de compostos orgânicos.

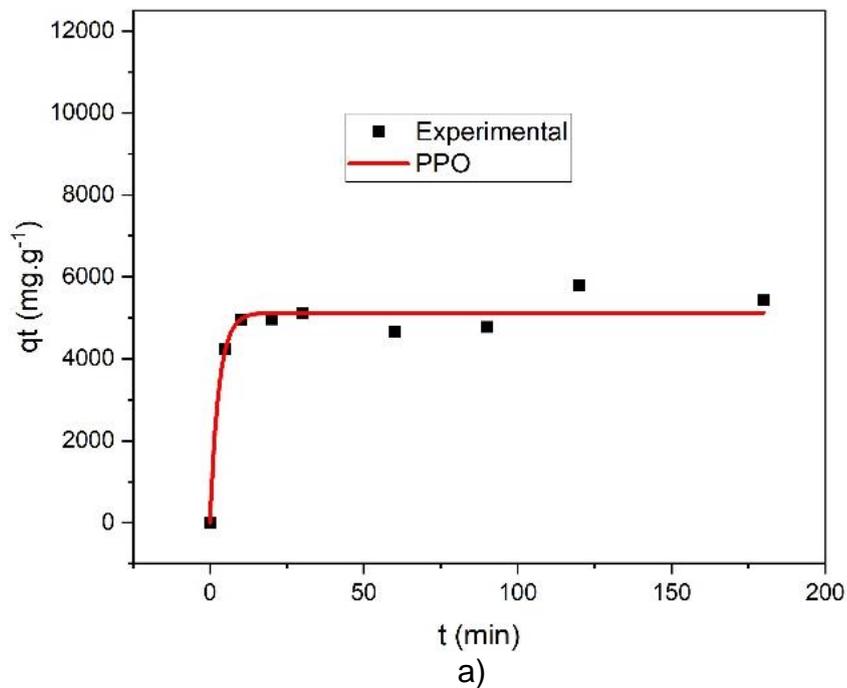
Tabela 8. Comparação de vários adsorventes de óleos orgânicos/solventes.

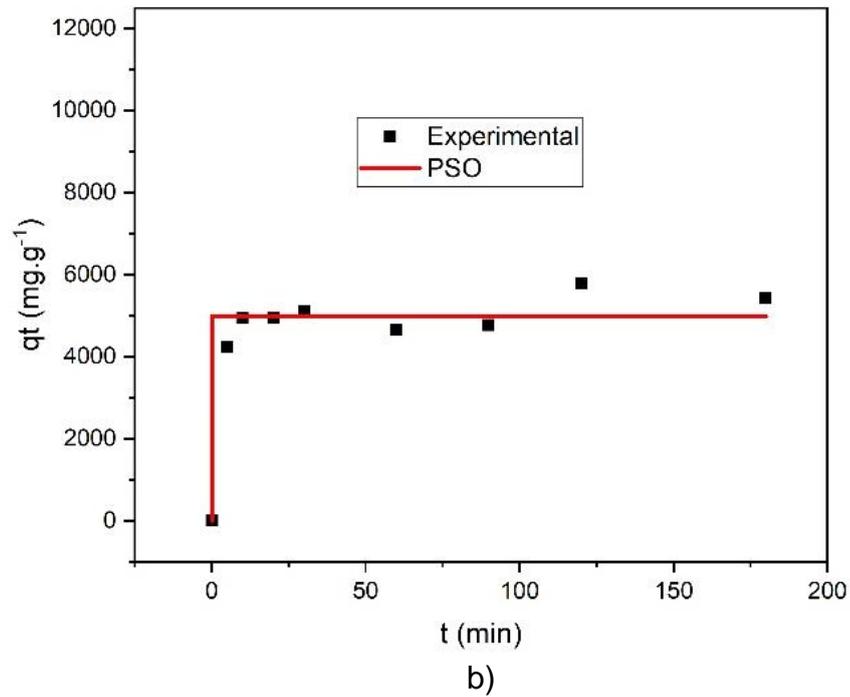
Adsorventes	Óleo/solvente orgânico	Capacidade de Adsorção (%)	Autores
Espuma de Poli (Fluoreto de Vinilideno) (PVDF) com Nanotubo de Carbono de Paredes Múltiplas (MWCNT)	Óleo de Motor	319	Chen et al. (2017)
	Acetato de Etila	570	
	Clorofórmio	1.185	
	Diclorometano	910	
Espuma de PU/Al₂O₃	Diesel	≈500	Kong et al. (2017)
	Óleo de Motor	600	
	Clorofórmio	3700	
Esponjas de Lavar Louça (PU-DW) de Poliuretano com Polietilenoimina (PEI) e Óxido de Grafeno (GO)	Óleo de Motor	880 - 840	Periasamy et al. (2016)
Espuma de Polidimetilsiloxano (PDMS) Bio-inspirada em Impressão 3D	Diesel	≈800	Shin et al. (2018)
Espuma de Sílica (SiO₂) Decorada com Nanotubos de Carbono (CNTs)	Óleo de Motor	≈ 28	Siddiga et al. (2015)
	Óleo Usado	150	
Espuma de Polipropileno (PP) Contendo Dopamina, Cinzas Volantes (FA) e Dodecanotiol (DT).	Diclorometano	2.600	Wang et al. (2017)
	Clorofórmio	3.550	
	Querosene	≈3.400	
Espuma de Grapheno	Clorofórmio	≈3.050	Wu et al. (2016)

5.4.2 Cinética de Adsorção

Para o estudo de cinética de adsorção foram escolhidos os biocompósitos com maior capacidade de adsorção de óleos/solventes orgânicos. Sendo assim, o óleo de motor e diesel S10 e os biocompósitos, PUOM-BM20 e PUOM-RA20 foram utilizados para compreender o processo de adsorção através dos modelos matemáticos de Pseudo Primeira Ordem (PPO) e Pseudo Segunda Ordem (PSO). A Figura 38 apresenta as curvas de capacidade de adsorção em função do tempo para PUOM-BM20 em diesel S10.

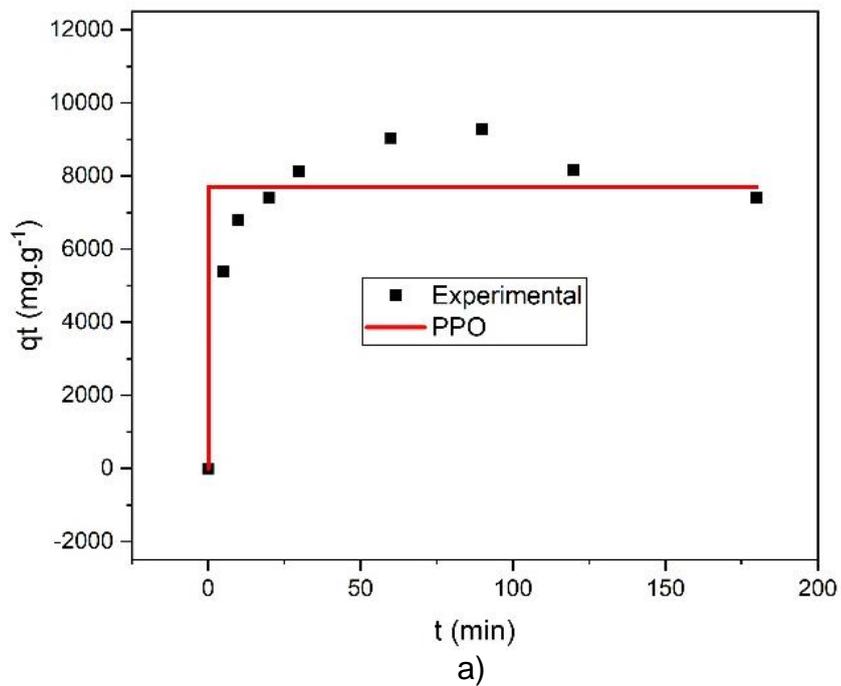
Figura 38. Regressão não linear para PUOM-BM20 em diesel S10, nos modelos cinéticos de a) PPO b) PSO.

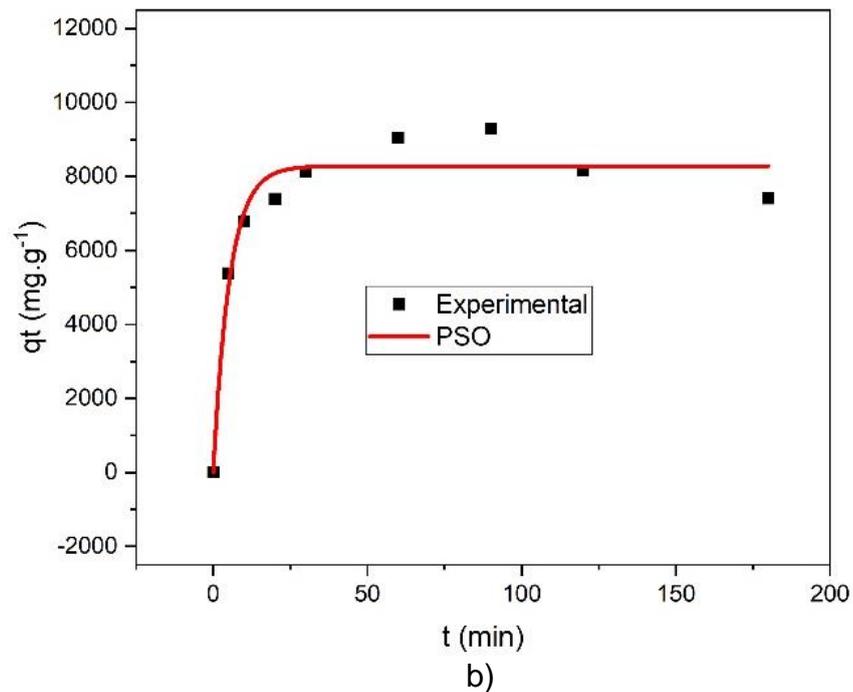




A Figura 39 apresenta as curvas de capacidade de adsorção em função do tempo para PUOM-RA20 em óleo de motor.

Figura 39. Regressão não linear para PUOM-RA20 em óleo de motor, nos modelos cinéticos de a) PPO b) PSO.





A adsorção, em ambos os sistemas, foi rápida nos primeiros 5 minutos, pois sendo este um processo físico-químico e as moléculas de óleo são adsorvidas rapidamente na superfície dos biocompósitos pelas forças de Van der Waals, devido à presença de um grande número de sítios na superfície, assim ocorrendo ligações químicas ativas durante a forte fisioissorção formada pela interface reagente (CHEN et al., 2014; SCHIO et al., 2018; YANG et al., 2018).

No período dos 5 a 60 minutos, observou-se um aumento gradual da capacidade de adsorção para todos os sistemas. O equilíbrio foi atingido a partir de 120 min para PUOM-BM20 (Figura 38) e PUOM-RA20 (Figura 39), com capacidade de adsorção de $579,93 \pm 23,8\%$ e $928,62 \pm 16,7\%$, respectivamente, com um aumento de capacidade significativo. A partir dos 120 minutos, a taxa de adsorção é diminuída, devido a saturação, onde os sítios de restantes tornam-se difíceis de serem ocupados devido às forças repulsivas entre as moléculas de óleo e início da dessorção.

Independentemente da concentração inicial de contaminante, a remoção do mesmo não atinge os 100%, pois cerca de 10% do óleo é perdido através da dissolução na água. Esses comportamentos foram citados por Aghajanoloo e Pirooz (2011) e Lazzari (2015). Os dados ajustados de PPO e PSO estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Parâmetros cinéticos de adsorção do óleo diesel S10 em PUOM-BM20 e óleo de motor em PUOM-RA20.

Modelos Cinéticos	Biocompósitos	
	PUOM-BM20	PUOM-RA20
Modelo PPO		
q_t (mg.g ⁻¹)	5125,55	8279,07
K_1 (min ⁻¹)	0,3468	0,1875
R^2	0,9620	0,9524
Modelo PSO		
q_t (mg.g ⁻¹)	4989,64	7698,10
$K_2 \times 10^2$ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	3,1152	2,8932
R^2	0,9328	0,8261

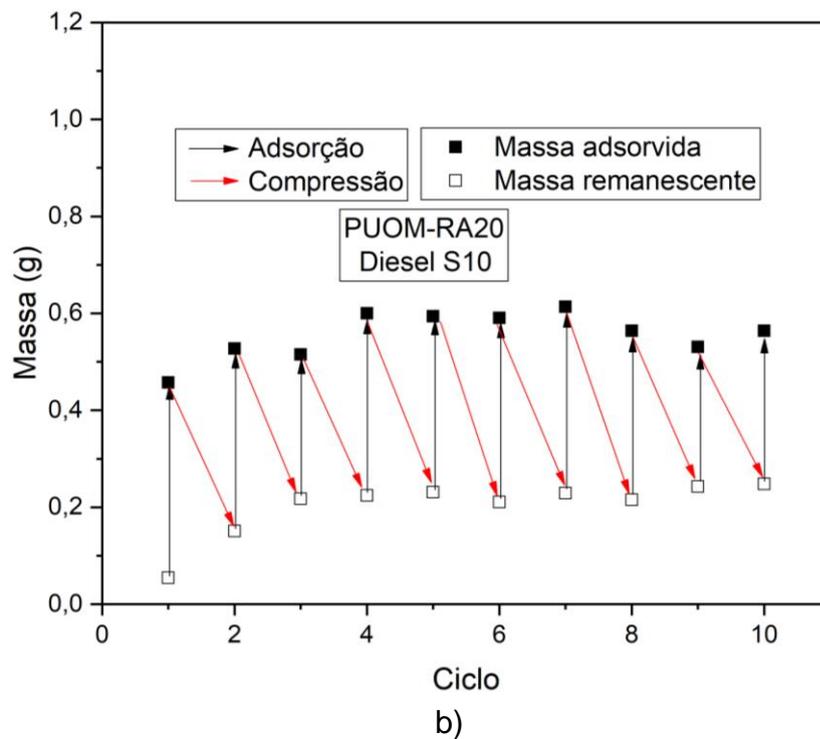
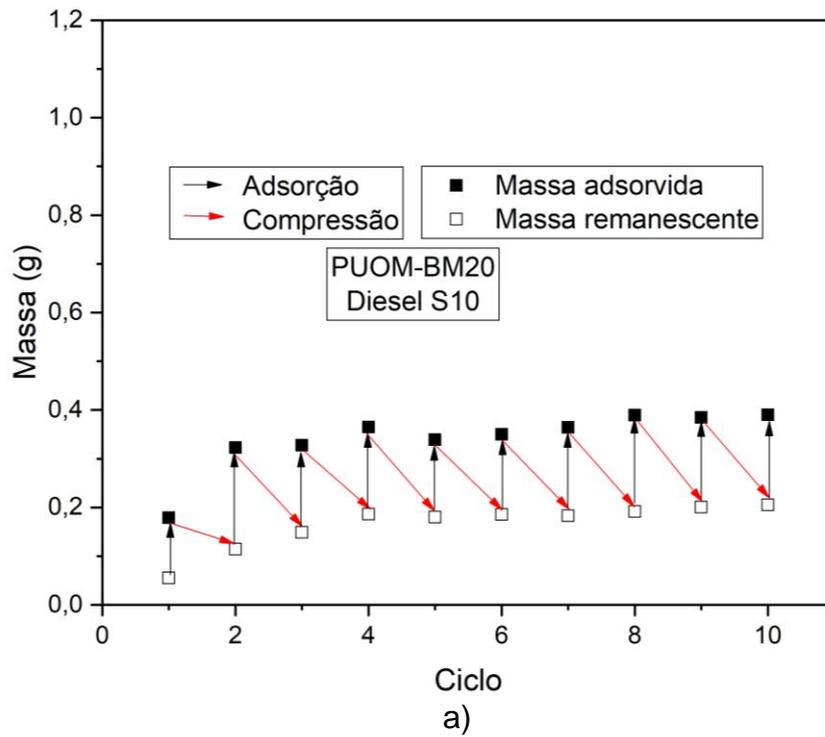
Analisando os resultados da Tabela 8, observa-se que o coeficiente de determinação (R^2) do modelo PPO para PUOM-BM20 e PUOM-RA20 é de 0,9620 e 0,9524, respectivamente, já o do modelo PSO para PUOM-BM20 e PUOM-RA20 é de 0,9328 e 0,8261, respectivamente. Assim, o modelo de PPO foi mais adequado para representar os dados cinéticos na adsorção das espumas aqui estudadas.

5.4.3 Reutilização e Recuperação de Contaminante

Na Figura 40 estão representados o primeiro método, para PUOM-BM20 e PUOM-RA20 com óleo diesel S10, que consistiu em imergir as amostras em 10mL de óleo diesel S10 por 10min, depois removê-la e comprimi-las manualmente devido sua boa flexibilidade durante 10 ciclos.

Pode-se observar na Figura 40a, que a partir do primeiro ciclo, para PUOM-BM20, a sua recuperação não foi total, pois o diesel S10 não consegue ser totalmente eliminado, onde adsorveu e eliminou menos diesel S10 de sua estrutura.

Figura 40. A reutilização usando o método de compressão manual para a) PUOM-BM20 b) PUOM-RA20

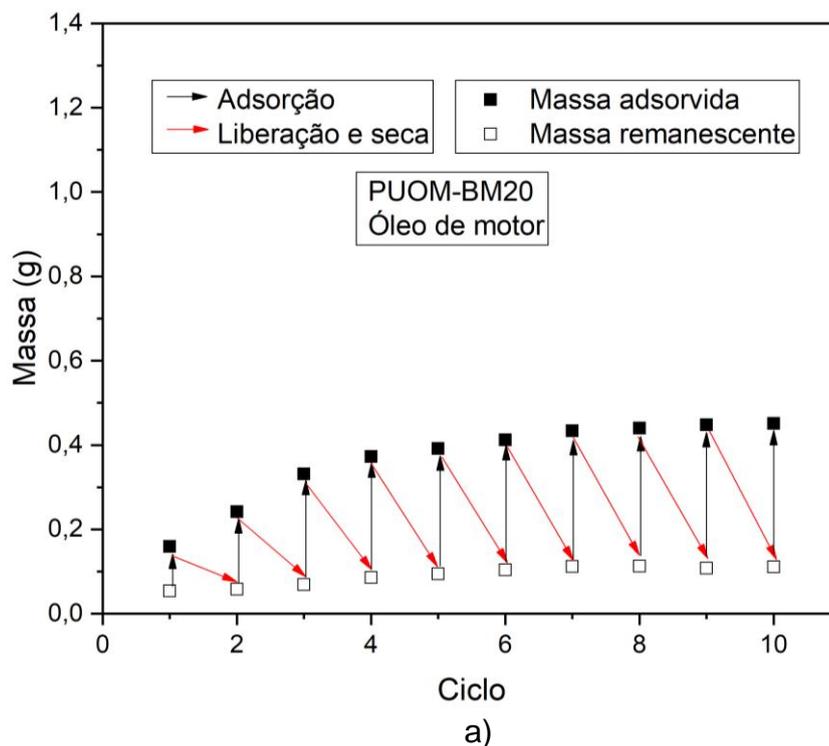


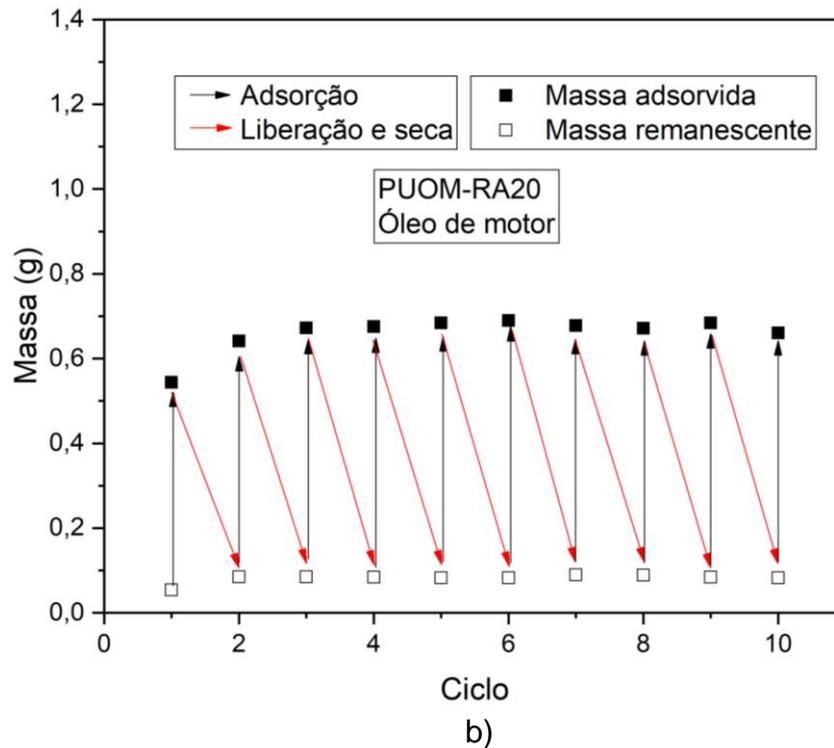
Na Figura 40b, para PUOM-RA20, tanto a adsorção, quanto a recuperação foram melhores. A partir do segundo ciclo, observa-se que os biocompósitos tiveram

uma diminuição de capacidade de adsorção de $734,5 \pm 24,89\%$ para $249,67 \pm 14,07\%$, para PUOM-RA20 e $225,86 \pm 36,11\%$ para $181,67 \pm 43,8\%$, para PUOM-BM20, devido ao colapso de poros e massa remanescente, onde mesmo com essa diminuição, a capacidade de adsorção da massa inicial até a adsorção do sétimo ciclo aumentou de $734,5 \pm 24,89\%$ para $1.019,8 \pm 33,15\%$ para PUOM-RA20 e $225,86 \pm 36,11\%$ para $610,56 \pm 411,66\%$, para PUOM-BM20, devido à compressão, expulsa o ar de dentro dos biocompósitos e succiona melhor, assim adquirindo mais espaços vazios para sorção de diesel S10, assim observasse que a capacidade de adsorção de diesel S10 reduzem-se gradualmente a cada ciclo.

Na Figura 41 estão representados o segundo método, para PUOM-BM20 e PUOM-RA20 com óleo de motor, que consistiu em liberar o óleo de motor através do solvente hexano.

Figura 41. Reutilização usando o método de liberação por solvente a) PUOM-BM20 b) PUOM-RA20





Para PUOM-RA20 o índice de recuperação foi maior que a PUOM-BM20 devido a estrutura de poros ser maior e a liberação do óleo ser mais fácil. A massa remanescente inicial de PUOM-RA20 foi de $0,0538 \pm 4,7 \times 10^{-4}$ g passando para uma média de $0,0850 \pm 0,001$ g ao decorrer dos ciclos, já a massa remanescente inicial de PUOM-BM20 foi de $0,0544 \pm 5,8 \times 10^{-5}$ g passando para uma média de $0,1109 \pm 0,014$ g a partir do sétimo ciclo, ou seja, manteve uma estabilidade de adsorção a cada ciclo.

A espuma sem resíduo não apresenta maleabilidade, sendo considerado como um poliuretano rígido, já os biocompósitos estudados exibiram uma flexibilidade estrutural. Com o acréscimo dos resíduos à estrutura, os biocompósitos apresentaram flexibilidade variável de acordo com o acréscimo de resíduo, sendo o PUOM-RA20 mais flexível que o PUOM-BM20. Assim, os biocompósitos demonstraram uma boa flexibilidade, o que possibilita ser utilizada em metodologias para reutilização e recuperação de óleos/solventes orgânicos.

Wu et al. (2014) relatam uma espuma de poliuretano com sílica, onde submete a 15 ciclos de compressão manual e observam que a capacidade de adsorção de óleos dos solventes reduzem-se gradualmente a cada ciclo. Chen et al. (2017) relatam uma espuma de Poli (Fluoreto de Vinilideno) (PVDF) com Nanotubo de Carbono de Paredes Múltiplas (MWCNT), onde submete a 10 ciclos de métodos por compressão manual e liberação por solvente, onde no método por compressão manual também

observam que a capacidade de adsorção de óleos dos sorventes reduzem-se gradualmente a cada ciclo, já no método por liberação de solvente a espuma manteve uma estabilidade a cada ciclo de adsorção.

Ainda não existem publicações referentes a reutilização dos biocompósitos desenvolvidos com estes resíduos, porém a capacidade de reutilização dos compósitos se mostrou bastante favorável a compatibilização com metodologias de reutilização. Assim de acordo com a literatura os biocompósitos aqui desenvolvidos demonstraram um grande potencial para reutilização de óleos de alta viscosidade.

Para melhor avaliar a hidrofobicidade dos biocompósitos, os ângulos de contato dos biocompósitos, foram medidos após processo de reutilização pelo processo do primeiro método de compressão manual, (Tabela 10), e segundo método de liberação por solvente, (Tabela 11), mostrando que os resquícios de diesel S10 ocasiona diminuição de repelência a água, mesmo assim continua dentro de características de materiais hidrofóbicos ($\geq 90^\circ$).

As medições de ângulo de contato, para PUOM-BM20 e PUOM-RA20 pelo método de compressão manual, com 0° se deve ao fato do diesel S10 não ser eliminado totalmente após o processo de remoção por compressão manual. Não se encontra na literatura experimentos com medições de ângulo de contato após processos de recuperação de contaminantes.

Tabela 10. Ângulos de contato dos biocompósitos após o processo de reuso por compressão manual.

Amostras	Compressão Manual (diesel S10)				
	pH				
	2	5	7	9	13
PUOM-BM20	112,4±0,6°	92,7±4,96°	121,7±1,43°	111,62±0,25°	0°
PUOM-RA20	125,2±0,35°	0°	106,3±1,05°	116,7±0,75°	0°

Tabela 11. Ângulos de contato dos biocompósitos após o processo de reuso por liberação de solvente.

Amostras	Liberação por Solvente (óleo de motor)				
	pH				
	2	5	7	9	13
PUOM-BM20	112,1±3,9°	112,5±1,4°	136,5±0,2°	130,8±7,4°	114,2±6,5°
PUOM-RA20	138,5±1,00°	126,7±4,73°	136,92±0,11°	124,8±1,3°	127,9±1,02°

5.4.4 Separação Contínua de Óleo/água

Na Figura 42 está representada o sistema de sucção a vácuo com depósito de coleta para a contínua remoção de óleo/solventes orgânicos em meio aquoso.

Figura 42. Sistema de sucção à vácuo.



Fonte: Própria (2019).

Para avaliar a remoção contínua de contaminantes em meio aquoso, a PUOM, PUOM-BM20 e PUOM-RA20 em forma de prisma quadrangular, foram acoplados a um sistema de sucção a vácuo com depósito de coleta para a contínua adsorção e remoção de óleo/solventes orgânicos em meio aquoso.

O processo ocorre quando a superfície do biocompósito entra em contato com o óleo diesel S10 e água, sendo densidades diferentes e este penetra imediatamente, ocorrendo o bombeamento por decompressão. Há a remoção completa de 10mL do óleo diesel S10, sem que a água seja succionada devido a característica hidrofóbia dos biocompósitos. Para PUOM a completa remoção do diesel S10 ocorreu em média

de $82,0 \pm 1,7$ segundos, para PUOM-BM20 em $39,5 \pm 1,9$ segundos e para PUOM-RA20 ocorreu em $20,5 \pm 0,9$ segundos.

Chen et al. (2017) utilizaram uma espuma de Poli (Fluoreto de Vinilideno) (PVDF) com Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas (MWCNT) para succionar, por bombeamento a vácuo, 10mL de tolueno, onde sua total remoção ocorreu em aproximadamente 1 minuto.

Ge et al. (2014) utilizaram uma espuma Polimérica (PS) com Nanopartícula Hidrofóbica de SiO_2 e revestimento de Polidimetilsiloxano (PDMS) para succionar, por bombeamento a vácuo, 25mL de n-hexano, onde sua total remoção ocorreu em aproximadamente 80 segundos.

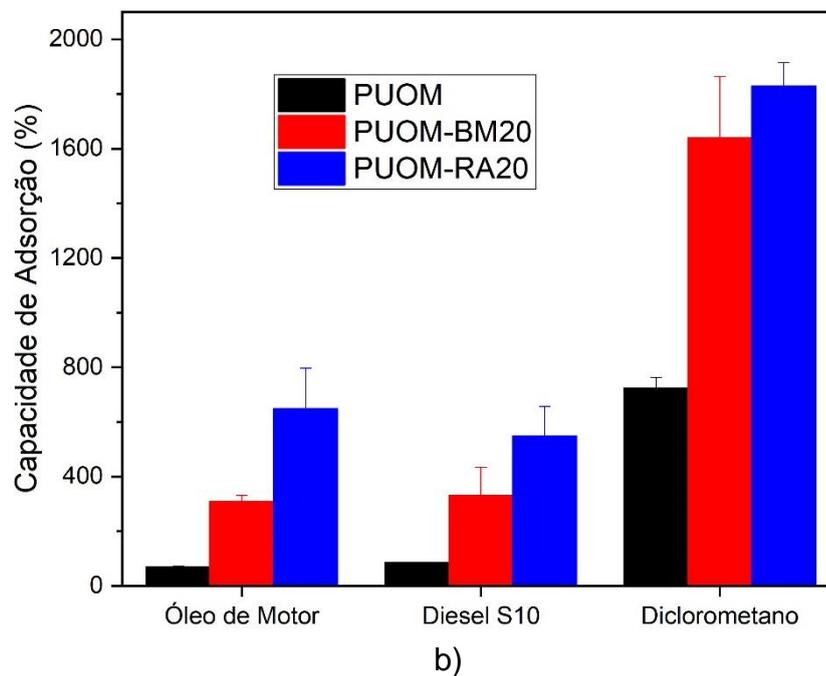
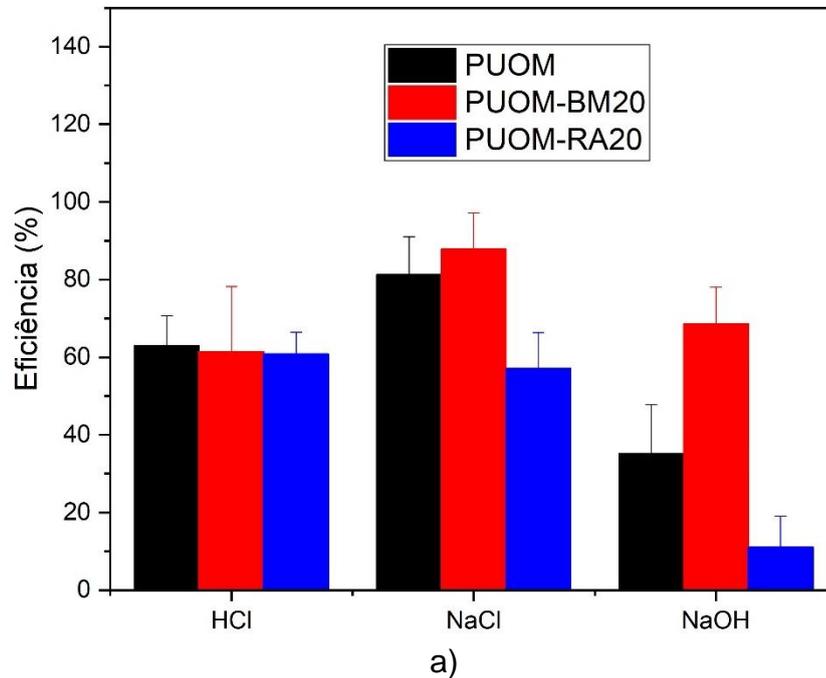
Assim, este estudo apresenta grande potencial para remoção contínua de óleo/solventes orgânico, pois apresenta em no máximo $82,0 \pm 1,7$ segundos para remoção de 10ml de material contaminante.

5.4.5 Estabilidade em Ambientes Complexos

Procedimentos de separação/remoção de contaminantes de soluções aquosas, em condições ácidas, salinas, alcalinas e de exposições complexas de irradiação UV pode ser uma restrição na eficácia da adsorção desses contaminantes.

Para avaliar a resistência das espumas a ambientes altamente complexos ácidos, salinos e alcalinos, (Figura 43a), PUOM, PUOM-BM20 e PUOM-RA20, foram imersas em soluções de HCl (2M), NaCl saturada e NaOH (2M) durante um período de 24h.

Figura 43. Estabilidade em ambientes complexos a) Eficiência em ambientes ácido, salino e alcalino b) Capacidade de adsorção em irradiação UV.



Todos os biocompósitos em contato com as soluções ácidas, salinas e alcalinas tiveram redução de suas eficiências. Em concordância com os ângulos de contato, as espumas tiveram menor instabilidade em ambientes alcalinos (NaOH) em comparação a ambientes ácidos (HCl). Em ambientes salinos, os PUOM, PUOM-BM20 e PUOM-RA20 obtiveram eficiências de $81,28 \pm 23,6$; $87,76 \pm 13,8$ e

57,19±35,01%, respectivamente, evidenciando a espuma com resíduo de acerola com uma maior instabilidade a ambientes salinos.

Liu et al. (2017) e Zhang et al. (2017a) relataram espumas com óxido de ferro e óxido de grafeno, respectivamente, onde mantiveram suas eficiências, em ambientes complexos, próximos de 100%. Assim um melhor estudo para avaliar a eficiência do material aqui estudado deve ser realizado.

O procedimento de exposição dos biocompósitos a irradiação UV ocorreu durante 48h. Após a exposição a capacidade de adsorção foi investigada para óleos/solventes orgânicos, onde a capacidade de adsorção foi reduzida, de forma que os poliuretanos de uma forma geral, estão sujeitos à degradação quando exposto à luz UV natural ou artificial. A degradação resulta em descoloração, podendo ocorrer perda de propriedades físicas, perda de aderência (RIOS, 2012).

De acordo com a Figura 43a, a PUOM teve uma redução de 46-56%, a PUOM-BM20 obteve de 13-34% e a PUOM-RA20 de 13-24%, de sua capacidade de adsorção. Contudo as espumas demonstram uma boa estabilidade em ambientes a exposição de irradiação UV.

Chen et al. (2017) desenvolveram uma espuma a base de nanotubos de carbono com paredes múltiplas e expuseram a 48 h sob luz de irradiação UV, onde a espuma desenvolvida não apresentou redução na capacidade de adsorção. Assim Assim um melhor estudo para avaliar a exposição a luz de irradiação UV do material aqui estudado deve ser realizado. Ainda não existem publicações referentes a estabilidade em ambientes complexos dos biocompósitos desenvolvidos com estes resíduos, porém os biocompósitos se mostraram bastante favorável a utilização nestes ambientes.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste estudo, o Poliuretano a base de óleo de mamona (PUOM) com bagaço de malte (PUOM-BM) e resíduo de acerola (PUOM-RA) foram desenvolvidas para melhorar a eficiência na adsorção de óleo/solventes orgânicos. Os resultados da fabricação mostraram que a interface entre polímero/resíduo das espumas foi satisfatória para estrutura porosa de acordo com microscopias eletrônicas, espectros de infravermelho e análises termogravimétricas.

Com a adição de resíduos os biocompósitos se tornaram mais densos com $0,0839 \text{ g.cm}^3$ para PUOM, $0,0917 \text{ g.cm}^3$ para PUOM-BM20 e $0,0810 \text{ g.cm}^3$ para PUOM-RA20.

A superfície dos biocompósitos evidenciaram que são hidrofóbicas com ângulos de contato de água em torno de, 125° para PUOM, 133° para PUOM-BM20 e 144° para PUOM-RA20 e oleofílica com 0° , podendo ser usadas como materiais de separação óleo/água e reutilizados por causa de sua flexibilidade.

Os experimentos mostraram que as espumas tinham uma capacidade de adsorção ≈ 33 vezes o seu próprio peso, com a adição de resíduo os biocompósitos tiveram maior capacidade de adsorção com 465,0% (óleo de motor) e 2596,5% (clorofórmio) para PUOM-BM20 e com 827,4% (diesel S500) e 3257,8% (clorofórmio) para PUOM-RA20.

De acordo com a cinética de adsorção os biocompósitos estudados tiveram um aumento de capacidade de adsorção de 309,76% para 579,93% de diesel S10 em 120min para PUOM-BM20. A capacidade de adsorção para PUOM-RA20 passou de 746,77% para 928,62% de óleo de motor em 90min. Os experimentos de cinética demonstraram ser adequados as modelagens.

As espumas mostraram eficiência na separação de solventes orgânico em água em sistema de sucção a vácuo, Para PUOM a completa remoção do diesel S10 ocorreu em média de 82,0 segundos, para PUOM-BM20 em 39,5 segundos e para PUOM-RA20 ocorreu em 20,5 segundos.

A adição de resíduos tornou os biocompósitos flexíveis o que beneficia no processo de reutilização por compressão manual e liberação de solvente, onde a

PUOM-RA20 obteve maior recuperação, onde os biocompósitos após processo de reutilização ainda permaneceram hidrofóbicos mesmo após reuso.

Os biocompósitos em ambientes ácidos, salinos, alcalinos e irradiação UV obtiveram redução de suas eficiências e estabilidade nesses ambientes, mas ainda possuem boa repelência a água que podem ser utilizados nesses ambientes complexos.

Assim, o presente estudo mostrou avanços no desenvolvendo de adsorventes sustentáveis usando recursos renováveis, com características hidrofóbicas, para separação óleo/água, onde de acordo com materiais em mesma linha de pesquisa possui características melhores ou semelhantes. O biocompósito desenvolvido é o primeiro protótipo a ser utilizado com resíduos de bagaço de malte e acerola tornando-se referência para trabalhos futuros.

7 SUGESTÕES FUTURAS

- Realizar novos testes com diferentes proporções dos resíduos e variadas granulometria.
- Fazer a imersão dos biocompósitos com variação nas concentrações em emulsões de óleo para construção de curvas isotérmicas.
- Aplicar modelos matemáticos de estudo de isothermas de adsorção.

REFERÊNCIAS

- AGGARWAL, S.; SCHNABEL, W.; BUIST, I.; GARRON, J.; BULLOCK, R.; PERKINS, R.; POTTER, S.; COOPER, D. Aerial application of herding agents to advance in-situ burning for oil spill response in the Arctic: A pilot study. **Cold Regions Science and Technology**, v. 135, p. 97–104, 2016.
- AGARWAL, A.; LIU, Y. Remediation technologies for oil-contaminated sediments. **Marine Pollution Bulletin**, v. 101, p. 483–490, 2015.
- AGHAJANLOO, K.; PIROOZ, M. D. The Simulation of the oil weathering processes in marine environment. **In: International Conference on Environmental and Computer Science**. IACSIT Press, Singapura, 2011.
- AKSU, Z.; TEZER, S. Equilibrium and kinetic modelling of biosorption of remazol black B by *Rhizopus Arrhizus* in a batch system: Effect of temperature. **Process Biochem.**, v. 36, p. 431-439, 2000.
- AKRAMA, D.; HAKAMIB, O.; SHARMINA, E. Sharif Ahmad Castor and Linseed oil polyurethane/TEOS hybrids as protectivecoatings: A synergistic approach utilising plant oil polyols, asustainable resource. **Progress in Organic Coatings**, v. 108, p. 1–14, 2017.
- ALDRIGUE, M. L. et al. **Aspecto da ciência e tecnologia dos alimentos**. João Pessoa: Editora UFPB, v.1, p. 198, 2002.
- ALMEIDA, M. L. B. **Espumas Poliméricas Contendo Resíduo de Catalisador da Indústria de Petróleo como Adsorventes para Contaminantes Orgânicos Aquosos**. Tese (Doutorado) – Curso de Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2017.
- ALVES, F. C.; SANTOS, V. F.; MULINARI, D. R. **Sorção de óleo diesel s500 e s10 a partir de espuma de poliuretano à base de óleo de mamona**. 12º Encontro Brasileiro Sobre Adsorção, Gramado, 2018.
- ALVES, A. S. S. **Obtenção e caracterização físico-química da farinha do resíduo da acerola**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) Curso de Nutrição, Universidade Federal de Pernambuco, Vitória de Santo Antão, 2019.
- AMÂNCIO, J. M. **Uso da mistura de polibutadieno hidroxilado com poliestireno do resíduo de isopor na preparação de espumas uretéricas**. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2017.
- AMORIM, F. V. **Estudo Do Poder Adsorativo do Resíduo Gerado na Produção de Cerveja Utilizando Sistema Em Leito Diferencial**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Curso de Química Industrial, Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2016.

ANJU, M.; RENUKA, N. K. Magnetically actuated graphene coated polyurethane foam as potential sorbent for oils and organics. **Arabian Journal of Chemistry**, In Press, 2018.

ASHISH, J. R.; JAUHARI, S.; PRAJAPATI, V. S.; DHOLAKIYA, B. Z. Synthesis and performance evaluation of vegetable oil based wood finish polyurethane coating. **Bioresource Technology Reports**. v. 3, p. 88-94, 2018.

BARBOSA, A. M. **Compósitos poliméricos com resíduo de açaí para mitigação de efeitos térmicos como estratégias eco-alternativas em habitações na amazônia**. Dissertação (Mestrado) – Curso de Engenharia Civil, Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2016.

BARRETO, F. M.; CUNHA, R. A. D.; MENDES, J. U. L. Análise térmica de um eco compósito de poliuretano de mamona com rejeito de madeira. **Holos**, Ano 32, v. 7, 2016.

BARTH-HASS GROUP. Hops 2017/2018. Disponível em: <<http://www.barthhaasgroup.com/images/mediacenter/downloads/pdfs/412/barthbericht20162017en.pdf>>.

BELWAL, T.; DEVKOTA, H. P.; HASSAN, H. A.; AHLUWALIA, S.; RAMADAN, M. F.; MOCAN, A.; ATANASOV, A. G. Phytopharmacology of Acerola (Malpighia spp.) and its potential as functional food. **Trends in Food Science & Technology**, v. 74, p. 99–106, 2018.

BENINI, K. C. C. de C. **Desenvolvimento e caracterização de compósitos poliméricos reforçados com fibras lignocelulósicas: HIPS/fibra de casca do coco verde e bagaço de cana de açúcar**. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2011.

BESHKAR, F.; KHOJASTEH, H.; SALAVATI-NIASARI, M. Recyclable magnetic superhydrophobic straw soot sponge for highly efficient oil/water separation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 497, p. 57–65, 2017.

BIAZZON, J. C. **Análise Da Resistência Da Área De Colagem Na Produção De Painéis Sarrafeados Empregando-Se Adesivo Poliuretano**. Tese (Dissertação) – Curso de Engenharia Mecânica, Faculdade de Engenharia de Bauru, Bauru, 2018.

BORTOLOTTI, C.T.; SANTOS, K. G.; FRANCISQUETTI, M. C. C.; DUARTE, C. R.; BARROZO, M. A. S. Hydrodynamic study of a mixture of West Indian Cherry Residue and Soybean Grains in a spouted bed. **Can. J. Chem. Eng.**, v. 91, p. 1871–1880, 2013.

BREUNIG, M. et al. Direct liquefaction of lignin and lignin rich biomasses by heterogenic catalytic hydrogenolysis. **Biomass and Bioenergy**, v. 111, p. 352–360, 2018.

BULLOCK, R. J.; ROBERT, A.P.; SRIJAN, A. In-situ burning with chemical herders for Arctic oil spill response: Meta-analysis and review. **Science of The Total Environment**, v. 675, p. 705-716, 2019.

BUZO, A. L. S. C. **Painéis aglomerados produzidos com partículas de pinus e bagaço de cana empregando-se ureia formaldeído e poliuretano à base de mamona** Dissertação (Mestrado) – Curso Engenharia Civil, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Ilha Solteira, 2018.

CALLISTER, W. D. J. **Ciência e engenharia de materiais - uma introdução**. Utah: LTC, 2002.

CALLISTER, W. D. J. **Materials Science and Engineering na Introduction**. 7th. ed. Salt Lake City: John Wiley & Sons, Inc., 2007.

CÂMARA, J. R. L. **Obtenção e caracterização de compósito a base de poliuretano de mamona e rejeito de telha visando aplicação como isolante térmico**. Dissertação (Mestrado) – Curso de Engenharia de Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2015.

CANGEMI, J.M. **Biodegradação de poliuretano derivado de óleo de mamona**. Tese (Doutorado) – Curso de Química, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

CANGEMI, J.M. et al. Biodegradation of polyurethane derived from castor oil. **Polimeros: Ciências e Tecnologia**, v.18, n.3, p. 201-206, 2008.

CAO, X.; ZHAN, P.; WEI, X.; ZHAI, W.; ZHENG, G.; DAI, K.; LIU, C.; SHEN, C. Lightweight, mechanical robust foam with a herringbone-like porous structure for oil/water separation and filtering. **Polymer Testing**, v. 72, p. 86-93, 2018a.

CAO, W.; GUO, L.; YAN, X.; ZHANG, D.; YAO, X. Assessment of sugarcane bagasse gasification in supercritical water for hydrogen production. **International Journal Hydrogen Energy**, v. 43, p. 13711-13719, 2018b.

CARDOSO, C. K. M.; CARDOSO, R. P. G.; MOREIRA, I. T. A. Avaliação De Sorventes Naturais Para Remediação De Petróleo Derramado Em Águas Marinhas Costeiras: O Estado Da Arte E Um Estudo De Caso Aplicado. **XVI SEPA - Seminário Estudantil de Produção Acadêmica**, UNIFACS, 2017.

CARRIÇO, C. S.; FRAGA, T.; PASA, V. M. D. Production and characterization of polyurethane foams from a simple mixture of castor oil, crude glycerol and untreated lignin as bio-based polyols. **European Polymer Journal**, v. 85, p. 53-61, 2016.

CARVALHO, A. C. **Fabricação e caracterização de compósitos à base de resina epóxi e fibras de bananeira**. Dissertação (Mestrado) – Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de São João del-Rei, 2015.

CASTRO, P.; HUBER, M. E. **Biologia Marinha**. 8º ed. Porto Alegre: AMGH, 461p 2012.

CHEN, Y.; MUTELET, F.; JAUBERT, J.-N. Solubility of carbon dioxide, nitrous oxide and methane in ionic liquids at pressures close to atmospheric. **Fluid Phase Equilib.**, v. 372, p. 26–33, 2014.

CHEN, F.; LU, Y.; LIU, X.; SONG, J.; HE, G.; TIWARI, M. K. CARMALT, C. J.; PARKIN, I. P. Table Salt as a Template to Prepare Reusable Porous PVDF–MWCNT Foam for

Separation of Immiscible Oils/Organic Solvents and Corrosive Aqueous Solutions. **Adv. Funct. Mater.**, v. 27, p. 1702926, 2017.

CHEN, C.; LI, F.; ZHANG, Y.; WANG, B.; FAN, Y.; WANG, X. Runcang Sun. Compressive, ultralight and fire-resistant lignin-modified graphene aerogels as recyclable absorbents for oil and organic solvents. **Chemical Engineering Journal** **350**, v. 350, p. 173–180, 2018.

CHENG, Q.; LIU, M.; LI, Y.; ZHU, J.; DU, A.; ZENG, J. Biobased super-hydrophobic coating on cotton fabric fabricated by spraycoating for efficient oil/water separation. **Polymer Testing**, v. 66, p. 41–47, 2018.

CHRISTOU, M.; KONSTANTINIDOU, M. Safety of offshore oil and gas operations: Lessons from past accident analysis. **European Commission Joint Research Centre**. v. 60, p. 1831-9424, 2012.

CINELLI, P.; ANGUILLES, I.; LAZZERI, A. Green synthesis of flexible polyurethane foams from liquefied lignin. **Eur. Polym. J.**, v. 49, n. 6, p. 1174–1184, 2013.

CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de trufa e sua utilização na remoção de poluentes**. Dissertação (Mestrado) – Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 2003.

CONAB, Companhia Nacional de Abastecimento. **Produção da mamona**: Conjuntura mensal 2016. Brasília, 2016. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/>.

CORDEIRO, L. G.; EL-AOUAR, A. A.; GUSMÃO, R. P. Caracterização do Bagaço de Malte Oriundo de Cervejarias. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, v. 7, n. 3, p. 20-22, 2012.

COSTA FILHO, D. V.; SILVA, A. J.; SILVA, P. A. P.; SOUSA, F. C. **Aproveitamento de resíduos agroindustriais na elaboração de subprodutos**. II Congresso Internacional Das Ciências Agrárias, cointer-PDVAgro, 2017.

CUNHA, R. N. **Desidratação De Resíduo De Acerola Em Leito De Jorro: Efeitos De Pré-Tratamentos E Fluidodinâmica**. Tese (Doutorado) – Curso de Engenharia Química Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2015.

DAFFONCHIO, D. et al. Bioremediation of Southern Mediter-ranean oil polluted sites comes of age. **New Biotechnol**, v. 30, p. 743–748, 2013.

DANTAS, I. R.; CIPRIANO, J. P.; COSTA, I. L. M.; MULINARI, D. R. Sorção De Óleo Diesel A Partir De Compósito De Poluretano Reforçado Com Fibras Da Palmeira. **22º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, Natal, RN, 2016.

DILLMANN, L. **Estudos Preliminares De Extração E Verificação Da Atividade Antioxidante Do Extrato De Bagaço De Malte**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Curso de Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, 2018.

EL-GENDY, N.SH.; NASSAR, H.N. Study on the effectiveness of spent waste sugarcane bagasse for adsorption of different petroleum hydrocarbons water pollutants: kinetic and equilibrium isotherm. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 12, p. 5514–5528, 2016.

EMBRAPA – **Cultivo da Mamona**. Disponível no portal: <http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Mamona/CultivodaMamona/caracteristicasoleo.htm>.

EPA. **Oil Program**, 2006. Website: <http://www.epa.gov/oilspill/>.

FARUK, O.; BLEDZKI, A. K.; FINK, H. P.; SAIN, M. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. **Progress in Polymer Science**. v. 37, n. 11, p. 1552-1596, 2012.

FENNER, B. R.; MATHEUS, V.G.; ZIMMERMANN, M. P. S.; ZATTERA, A. J. **Avaliação Morfológica De Espumas De Poliuretano Com Diferentes Densidades Para Utilização Como Adsorvente De Óleos**. 22^o CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2016.

FENNER, B. R.; MATHEUS, V.G.; ZIMMERMANN, M. P. S.; ZATTERA, A. J., Comparative analysis among coating methods of flexible polyurethane foams with graphene oxide. **Molliq**, v. 28, n. 4, p. 323-331, 2018.

FERREIRA, D. C. M.; SANTOS, F. H.; PELISSARI, F. M. Caracterização de farelos de subprodutos agroindustriais para aplicação em bandejas biodegradáveis. **IV Jornada de Engenharia de Alimentos**, Diamantina, 2019.

FERREIRA, L. M. V. **Revestimentos Hidrofóbicos**. Dissertação (Mestrado) – Curso de Engenharia de Materiais, Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade Nova de Lisboa, Almada, 2013.

FLORINDO, D. N. F. **Obtenção De Compósitos Poliméricos Com Fibras Naturais De Bagaço De Malte**. Trabalho De Conclusão De Curso II (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal Do Paraná, Ponta Grossa, 2017.

FONTANA, B.; CHAVES, E. S.; SANCHEZ, J. D. S.; WATANABE, E. R. L. R.; PIETROBELLI, J. M. T. A.; LENZI, G. G. Textile dye removal from aqueous solutions by malt bagasse: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 124, p. 329–336, 2016.

FONTANA, I. B.; PETERSON, M.; CECHINEL, M. A. P. Application of brewing waste as biosorbent for the removal of metallic ions present in groundwater and surface waters from coal regions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 1, p. 660-670, 2018.

FRANCISKI, M. A.; PERES, E. C.; GODINHO, M.; PEROND, D.; FOLETTTO, E. L.; COLLAZZO, G. C.; DOTTO, G. L. Development of CO₂ activated biochar from solid wastes of a beer industry and its application for methylene blue adsorption. **Waste Management**, v. 78, p. 630–638, 2018.

FURLANETO, F. P. B.; NASSER, M. D. Panorama da cultura da acerola no estado de São Paulo. **Pesquisa & Tecnologia**, v. 12, n. 1, 2015.

GAO, H.; SUN, P.; ZHANG, Y.; ZENG, X.; WANG, D.; ZHANG, Y.; WANG, Z. Jiangyu Wua, A two-step hydrophobic fabrication of melamine sponge for oil absorption and oil/water separation. **Surface & Coatings Technology**, v. 339, p. 147–154, 2018a.

GAO, J.; SONG, X. A.; HUANG, X. A.; WANG, L. A.; LI, B. A.; XUE, H. Facile preparation of polymer microspheres and fibers with a hollow core and porous shell for oil adsorption and oil/water separation. **Applied Surface Science**, v. 439, p. 394–404, 2018b.

GASQUES, J. G.; BASTOS, E. T. **Crescimento da Agricultura**. Boletim de Conjuntura, nº 60, 2003, Disponível em: http://agriculturasamazonicas.ufpa.br/PDF%27S/AA_selecao/2012/Jos%C3%A9_Garcia_Gasques_&_Eliana_Teles_Bastos_bc_60n1_Crescimento_daagricultura_e_produtividade_do_trab.pdf. Acesso em: 31 de maio de 2017.

GE, J.; YE, Y.; YAO, H.; ZHU, X.; WANG, X.; WU, L.; WANG, J.; DING, H.; YONG, N.; HE, L.; YU, S. Pumping through Porous Hydrophobic/Oleophilic Materials: Na Alternative Technology for Oil Spill Remediation. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 53, p. 3612–3616, 2014.

GE, J.; ZHAO, H.; ZHU, H.; HUANG, J.; SHI, L.; YU, S. Advanced Sorbents for Oil-Spill Cleanup: Recent Advances and Future Perspectives. **Adv. Mater**, v. 28, p. 10459–10490, 2016.

GIBSON, R. F. **Principle of Composite Material Mechanics**. 4th. ed. Boca Raton: CRC Press, 2016.

GÓMEZ-FERNÁNDEZ, S., UGARTE, L.; PEÑA-RODRIGUEZ, C.; CORCUERA, M.; ECEIZA, A. The effect of phosphorus containing polyol and layered double hydroxides on the properties of a castor oil based flexible polyurethane foam. **Polymer Degradation and Stability**, v.132, p. 41-51, 2016.

GONÇALVES, D.S. et al. **Fibras**. Curso Técnico em Química – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Triângulo Mineiro – Campus Ituiutaba, Ituiutaba, p. 14, 2013.

GONÇALVES, G. C.; NAKAMURA, P. K.; FURTADO, D. F; VEIT, M. T. Utilization of brewery residues to produces granular activated carbono and bio–oil. **Journal of Cleaner Production**, v. 168, p. 908 – 916, 2017.

GROTE, M., The potential for dispersant use as a maritime oil spill response measure in German Waters. **Marine Pollution Bulletin**, v.129, n.2, p. 623-632, 2017.

GRUNDKE, K.; PÖSCHEL, K.; SYNYSKA, A.; FRENZEL, R.; DRECHSLER, A.; NITSCHKE, M.; CORDEIRO, A. L.; UHLMANN, P.; WELZEL, P. B. Experimental studies of contact angle hysteresis phenomena on polymer surfaces — Toward the understanding and control of wettability for different applications. **Advances in Colloid and Interface Science.**, p. 1-27, 2014.

GUPTA, V. K.; ALI, I.; SALEH, T. A.; NAYAK, A.; AGARWAL, S. Chemical treatment technologies for waste-water recycling—an overview. **RSC Advances**, v. 2, n. 16, p. 6380-6388, 2012.

HALIM, S. Z.; JANARDANAN, S. T.; FLECHAS, M. S.; MANNAN, M. S. In search of causes behind offshore incidents: Fire in offshore oil and gas facilities. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, v. 54, p. 254-265, 2018.

HANSSON, P. Hydrophobic Surfaces: Effect of surface structure on wetting and interaction forces. **Doctoral Thesis**. Royal Institute of Technology. Stockholm, 2012.

HATAKEYAMA, T. L. Z. **Handbook of thermal analysis**, p.452, 2000.

HONORIO, J. F. **Emprego da Casca de Soja como Adsorvente na Remoção de Corantes Reativos Têxteis**. Dissertação (Mestrado) – Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Parana, Toledo, 2013.

Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA). **Relatório de Acidentes Ambientais - 2009**. Brasília: IBAMA, 2010. Disponível em <<http://www.ibama.gov.br>>.

IONESCU, M.; RADOJČIĆ, D.; WAN, X.; SHRESTHA, M. L.; PETROVIĆ, Z. S.; UPSHAW, T. Highly functional polyols from castor oil for rigid polyurethanes. **European Polymer Journal**, 2016.

ISMAIL, A. S.; EL-SHESHTAWY, H. S.; KHALIL, N. M. Bioremediation process of oil spill using fatty-lignocellulose sawdust and its enhancement effect. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 28, n. 2, p. 205-211, 2019.

JAMET, P.; DIMITRIJEV, S. Physical properties of N₂O and NO-nitrided gate oxides grown on 4H SiC, Appl. **Phys. Lett**, v. 307, p. 319–325, 2017.

JIN J.; WANG, H.; JING, Y.; LIU, M.; WANG, D.; LI, Y.; BAO, M. An Efficient and environmental-friendly dispersant based on the synergy of amphiphilic surfactants for oil spill remediation. **Chemosphere**, v. 215, p. 241-247, 2018.

JUCHEN, P. T.; PIFFER, H. H.; VEITMT, C. G. G.; PALÁCIO, S. M.; ZANETTE, J. C. Biosorption of reactive blue BF-5G dye by malt bagasse: kinetic and equilibrium studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 2018.

KALIA, S.; KAITH, B.S.; KAUR, I. **Cellulose fibers: bio- and nano-polymer composites green chemistry and technology**. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, UK, 2011.

KESHAVARZ, A.; ZILOUEI, H.; ABDOLMALEKI, A.; ASADINEZHAD, A.; NIKKHAH, A. A. Impregnation of polyurethane foam with activated carbon for enhancing oil removal from water. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 13, n. 2, p. 699–710, 2016.

KLOSTERHOFF, R. R.; BARK, J. M.; GLÄNZEL, N. M.; ACOMINI, M.; MARTINEZ, G. R.; WINNISCHOFER, S. M. B.; CORDEIRO, L. M. C. Structure and intracellular

antioxidant activity of pectic polysaccharide from acerola (*Malpighia emarginata*). **International Journal of Biological Macromolecules**, 2017.

KONG, D.; HE, X.; KHAN, F.; CHEN, G.; PING, P.; YANG, H.; PENG, R. Small scale experiment study on burning characteristics for in-situ burning of crude oil on open water. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, v. 60, p. 46-52, 2019.

LAMINE S.; XIONG, D. Q. Guinean environmental impact potential risks assessment of oil spills simulation. **Ocean Engineering**, v. 66, p. 44-57, 2013.

LATTHE, S. S. Recent Progress in Preparation of Superhydrophobic Surfaces: A Review. **Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology**, v. 2, p. 76–94, 2012.

LAZZARI, L. K. **Produção E Caracterização De Criogéis De Celulose *Pinus Elliottii* Para A Adsorção De Petróleo**. Dissertação (Mestrado) – Curso de Engenharia de Processos e Tecnologias, Universidade De Caxias Do Sul, Caxias do Sul, 2017.

LIGOWSKI, E.; SANTOS, B. C.; FUJIWARA, S. T. Materiais compósitos a base de fibras da cana-de-açúcar e polímeros reciclados obtidos através da técnica de extrusão. **Polímeros**, v. 25, n. 1, p. 70-75, 2015.

LIMA, É. C.; ADEBAYO, M. A.; MACHADO, F. M. Kinetic and equilibrium models of adsorption. **Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications**, p. 33–69, 2015.

LI, P. et al. Offshore oil spill response practices and emerging challenges. **Mar. Pollut. Bull.** v. 110, p. 6–27, 2016.

LI, L.; ZHANG, J.; WANG, A. Removal of Organic Pollutants from Water Using Superwetting Materials. **Chem. Rec**, v.17, p. 1–20, 2017.

LIU, K.; TIAN, Y.; JIANG, L. Bio-inspired superoleophobic and smart materials: Design, fabrication, and application. **Progress in Materials Science**, v. 58, n. 4, p. 503–564, 2013.

LIU, Y.; ZHAN, B.; ZHANG, K.; KAYA, C.; STEGMAIER, T.; HAN, Z.; REN, L. On-demand oil/water separation of 3D Fe foam by controllable wettability. **Chemical Engineering Journal**, v. 331, p. 278-289, 2017.

LOPES, C. F.; MILANELLI, J. C. C.; POFFO, I. R. F. **Ambientes Costeiros contaminados por óleo Procedimentos de limpeza- Manual de orientação**. São Paulo: CETESB, 120 p, 2007.

LOPES, B. J. **Avaliação da Integridade Estrutural de Pultrudados de Fibra de Vidro após Exposição a Incêndios**. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, p. 77. 2015.

LOPES, B. J. **Desenvolvimento e caracterização de compósitos termoplásticos reforçados por fibras de carbono**. Dissertação (Mestrado) – Curso de Engenharia

de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

LU, J.; XU, Z.; XU, S.; XIE, S.; WU, H.; YANG, Z.; LIU, X. Experimental and numerical investigations on reliability of air barrier on oil containment in flowing water. **Marine Pollution Bulletin**, v. 95, n. 1, p. 200–206, 2015.

LU, Y.; LI, Z.; HAILU, G.; XU, D.; WU, H.; KANG, W. Study on the oil/water separation performance of a super-hydrophobic copper mesh under downhole conditions. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 72, p. 310-318, 2018.

MACEDO, V. R.; BARROS, A.; SCIENZA, L.; ZATTERA, A. Síntese E Caracterização Morfológica De Compósitos Expandidos De Poliuretano Com A Adição De Pó De Madeira. **2º Congresso Brasileiro de Polímeros (12ºCBPol)**, 2013.

MANO, E.B. **Polímeros como materiais de engenharia**. Editora Edgard Blucher Ltda, São Paulo, 2000.

MARCUSSO, E. F.; MULLER, C. V. **A CERVEJA NO BRASIL: O ministério da agricultura informando e esclarecendo**. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/assuntos/inspecao/produtos-vegetal/pasta-publicacoes-DIPOV/a-cerveja-no-brasil-28-08.pdf>>.

MAPELLI, F.; SCOMA, A.; MICHOU, G.; AULENTA, F.; BOON, N.; BORIN, S.; DAFFONCHIO, D. Biotechnologies for Marine Oil Spill Cleanup: Indissoluble Ties with Microorganisms. **Trends in Biotechnology**, v. 35, n. 9, p. 860–870, 2017.

MATHIAS, T.R.S.; MELLO, P.P.M.; SERVULO, E. F. C. Caracterização de resíduos cervejeiros. **XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, Florianópolis, 2014.

MCNUTT, M.K., CAMILLI, R., CRONE, T.J., GUTHRIE, G.D., HSIEH, P.A., RYERSON, T.B., SAVAS, O., SHAFFER, F. Review of flow rate estimates of the Deepwater Horizon oil spill. **Proceedings of the National 400 Academy of Sciences of the United States of America**, v. 109, p. 20260-20267, 2012.

MENDES, A.M.S., ET AL. A cultura da acerola. **Rev. Ampl**, Coleção Plantar, 69, 3. ed., 2012, ISBN 978-85-7035-130-2, <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/128278/1/PLANTAR-Acerola-ed03-2012.pdf>.

MENDONÇA, P. T. R. **Materiais Compostos & Estruturas-Sanduíches**. Barueri: Manoele, 2005.

MERLINI, C.; SOLDI, V.; BARRA, G. M. O. Influence of fiber surface treatment and length on physico-chemical properties of short random banana fiber-reinforced castor oil polyurethane composites. **Polymer Testing**, v. 30, n. 8, p. 833–840, 2011.

MERLINI, C.; GUILHERME, M. O.; BARRA, D. P.; SCHMITZ, S. D. A. S.; RAMÔA, A. S.; ARAUJO, T. M.; PEGORETTI, A. Polyaniline-coated coconut fibers: Structure, properties and their use as conductive additives in matrix of polyurethane derived from castor oil. **Polymer Testing**, v. 38, p. 18-25, 2014.

MITCHELL, B. S. **An introduction to materials engineering and science**. 1th ed, USA: John Wiley & Sons, Inc., p. 954, 2004.

MONTE, M.; MOOSBRUGGER E.; QUARESIMIN M. Influence of Temperature and Thickness on The Off-Axis Behaviour of Short Glass Fibre Reinforced Polyamide 6.6 – Quasi-Static Loading. **ScienceDirect**, v. 41, p. 859-871, 2010.

MUSSATTO, S. I.; DRAGONE, G.; ROBERTO, I. C. Brewers' spent grain: Generation, characteristics and potential applications. **Journal of Cereal Science**, v. 43, n. 1, p. 1–14, 2006.

MUNZ, E.D. Psychotherapie in der Psychiatrie. **Nervenheilkunde**, v. 36, n. 10, p. 800–805, 2017.

MUTTIN, F.; CAMPBELL, R. Oil Spill Containment in Open Areas: Four Atlantic and Mediterranean Experiments. **Oil Spill Studies**, p. 19–43, 2018.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A. L.; VIDAL, C. B.; MELO, D. DE Q. M.; RAULINO, G. S. C. N. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**, Fortaleza, p. 256, 2014.

NASPOLINI, G. F. **Prevenção e Resposta ao Derramamento de Petróleo na Exploração e Produção Offshore: Análise Internacional e Recomendações para o Brasil**, Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2018.

NÓBREGA, G. A. S. **Determinação do teor de umidade do gás natural usando um dispositivo com adsorção**. Monografia (Graduação) – Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2001.

PASQUIER, R.; LARGITTE, L. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 109, p. 495–504, 2016.

PERIASAMY, A. P.; et al. Polymer/reduced graphene oxide functionalized sponges as superabsorbents for oil removal and recovery. **Marine Pollution Bulletin**, v. 114, n. 2, p. 888-895, 2016.

PIEIDADE, N. R.; ALMEIDA, T.; ÉSPER, F. J. **Barreiras de contenção: contenção de derramamento de óleo em cenário offshore**. III Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2015.

POLETTTO, M. **Compósitos termoplásticos com madeira - uma breve revisão**. **Revista 56 Interdisciplinar de Ciência Aplicada**. v. 2, p. 42–48, 2017.

PORTAL BRASIL. Matéria-prima do artesanato pode ser de origem natural ou processada. Fibras vegetais. Disponível em <http://www.brasil.gov.br/cultura/2014/12/materia-prima-do-artesanato-pode-serde-origem-natural-ou-processada>.

REZENDE, Y. R. R. S.; NOGUEIRA, J. P.; NARAIN, N. Comparison and optimization of conventional and ultrasound assisted extraction for bioactive compounds and

antioxidant activity from agro-industrial acerola (*Malpighia emarginata* DC) residue. **LWT-Food Science and Technology**, v. 85, Part A, p. 158-169, 2017.

RIOS, A. S. **Estudo Do Envelhecimento Acelerado De Materiais Compósitos Revestidos Com Poliuretano Aplicados Em Aerogeradores**. Dissertação (Mestrado) – Curso de Engenharia e Ciência de Materiais, Universidade Federal Do Ceará, Fortaleza, 2012.

ROJAS, M. F.; MIRANDA, L. P.; RAMIREZ, A. M.; QUINTERO, K. P.; BERNARD, F.; EINLOFT, S.; CARREÑO DÍAZ, L. A. New biocomposites based on castor oil polyurethane foams and ionic liquids for CO₂ capture. **Fluid Phase Equilibria**, v. 452, p. 103-112, 2017.

ROSA, M. F.; SOUZA FILHO, M S. M.; FIGUEIREDO, M. C. B.; MORAIS, J. P. S.; SANTAELLA, S. T. LEITÃO, R. C. **Valorização de resíduos da agroindústria**. II Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos Agropecuários e Agroindustriais – II SIGERA, Foz do Iguaçu, v. I, 2011.

ROSA, F. S. **Desenvolvimento De Material De Isolamento Térmico Compósito À Base De Sabugo De Milho**. Dissertação (Mestrado) – Curso de Engenharia Civil, Universidade Federal De Santa Maria, Santa Maria, RS, 2019.

RUTHVEN, D. M. *Principles of Adsorption & Adsorption Process*. New York, John Wiley & Sons, 1984.

SACILOTTO, D. G. **Obtenção e caracterização de revestimento hidrofóbico utilizando viniltriétoxisilano (VTES) como precursor em solução sol-gel sobre aço inoxidável AISI 204 por dip-coating**. Dissertação (Mestrado) – Curso de Engenharia na área de Ciência e Tecnologia dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

SALEEM, A. J.; RIAZ, M. A.; MCKAY, G. Oil sorbents from plastic wastes and polymers: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 341, p. 424–437, 2018.

SANCHEZ, E. M. S.; CAVANI, C. S.; LEAL, C. V.; SANCHEZ, C. G. Compósito de resina de poliéster insaturado com bagaço de cana de açúcar: influência do tratamento das fibras nas propriedades. **Polímeros**, v.20, p.194, 2010.

SÁNCHEZ, L. E. **Avaliação de Impacto Ambiental - Conceitos e Métodos**. 2ª. ed. São Paulo: Oficina de Textos, 2013.

SANTOS, D. G. **Estudo termo-hídrico e caracterização mecânica de compósitos de matriz polimérica reforçados com fibra vegetal: simulação 3D e experimentação**. Tese (Doutorado) – Curso de Engenharia de Processos, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2017.

SANTOS, E. F.; MORESCO, M.; ROSA, S. M. L.; NACHTIGALL, S. M. B. Extrusão de Compósitos de PP com Fibras Curtas de Coco: Efeito da Temperatura e Agentes de Acoplamento. **Polímeros**, v. 20, n. 3, p. 215 – 220, 2010.

SARMA, G. K.; GUPTA, S. SEN; BHATTACHARYYA, K. G. Nanomaterials as versatile adsorbents for heavy metal ions in water: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 7, p. 6245–6278, 2019.

SCHIO, R. R.; ROSA, B. C.; GONÇALVES, J. O.; PINTO, L. A. A.; MALLMANN, E. S.; DOTTO, G. L. Synthesis of a bio-based polyurethane/chitosan composite foam using ricinoleic acid for the adsorption of Food Red 17 dye. **Biomac**, v. 121, p. 373-380, 2018.

SHAH, M. U. H.; MONIRUZZAMAN, M.; SIVAPRAGASAM, M.; TALUKDER, M. M. R.; YUSUP, S. B.; GOTO, M. A binary mixture of a biosurfactant and an ionic liquid surfactant as a green dispersant for oil spill remediation. **Journal of Molecular Liquids**, v. 280, p. 111–119, 2019.

SHAWABKEH, R. A.; TUTUNJI, M.F. Experimental study and modeling of basic dye sorption by diatomaceous. **Clay. Appl. ClaySci.**, v. 24, p. 111-120, 2003.

SHENG, Y. J.; JIANG, S.; TSAO, H. K. Effects of geometrical characteristics of surface roughness on droplet wetting. **The Journal of chemical physics**, v. 127, p. 234704, 2007.

SHIN, J. H.; J-HO, H.; JEON, S.; PARK, J. H.; KIM, S.; KANG, H. W. Bio-inspired hollow PDMS sponge for enhanced oil–water separation, **Journal of Hazardous Materials**, 2018.

SHOAIB, S.; SHAHZAD MAQSOOD, K.; NAFISA, G.; WAQAS, A.; MUHAMMAD, S.; TAHIR, J.; SULEMAN, S.; KHAN, S. M.; GULL, N.; ALEEM, W.; SHAFIQ, M.; JAMIL, T. A comprehensive short review on polyurethane foam. **Int. J. Innov. Appl. Stud.**, v. 12, n. 1, p. 165-169, 2014.

SIDDIQA, A. et al. Silica decorated CNTs sponge for selective removal of toxic contaminants and oil spills from water. **J. Environ. Chem. Eng.**, 2015.

SILVA, R.V. **Compósito de resina poliuretano derivada de óleo de mamona e fibras vegetais**. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

SILVA, K. C. A. **Caracterização de compósitos de matriz polimérica com ligas com memória de forma para aplicação em microatuadores**. Dissertação (Mestrado) – Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2013.

SILVA, L. J. **Estudo experimental e numérico das propriedades mecânicas de compósitos laminados com fibras vegetais**. Dissertação (Mestrado) – Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de São João del Rei, São João del Rei, 2011.

SILVA, A. S. **Utilização da farinha de resíduos de acerola e umbu cajá na produção de bolo tipo cupcake**. Tese (Doutorado) – Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Sergipe, Sergipe, 2017.

SILVA, Z. F. S. **Processamento e caracterização de compósito de sisal e poliuretano derivado de óleo vegetal**. Dissertação (Mestrado) – Curso de Engenharia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2018.

SOUSA, F. T. et al. Modelagem Matemática Da Secagem E Propriedades Físicas E Funcionais Do Bagaço De Maltegl. **Sci Technol**, v. 9, n. 3, p. 51-61, 2016.

SOUZA, D. R. S. **Preparação e caracterização de poliuretano à base de poli(ϵ caprolactona) reforçado com nanocristais de celulose**. Dissertação (Mestrado) – Curso de Química – Físico-Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.

SOUZA, E. S. **Estudo Do Poder Adsorativo Do Resíduo Gerado do Processamento De Polpas Da Acerola**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Curso de Química Industrial, Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2018.

SOUZA, L. G. V. M. **Obtenção e caracterização de um compósito híbrido de matriz polimérica com carga de tecido plano de algodão e tecido de fibra de vidro tipo E**. Tese (Doutorado) – Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017.

SPEIGHT, J. G., & EL-GENDY, N. S. Bioremediation of Marine Oil Spills. **Introduction to Petroleum Biotechnology**, p. 419–470, 2018.

SUN, S.; TANG, X.; CHANG, N.; WANG, D.; WANG, T.; LIU, Y.; LEI, Y. A bifunctional melamine sponge decorated with silver-reduced graphene oxide nanocomposite for oil-water separation and antibacterial applications. **Applied Surface Science**, v. 626, p. 1049-1061, 2018.

SWINNEN, J. F. M. The Economics of Beer. **Oxford University Press: Oxford and New York**, p. 113-116, 2011.

TOSTIS, G. O. **Desenvolvimento biocompósito sorvedor de poliuretano (PU) reforçado com fibra da casca de noz macadâmia para sorção de óleo vegetal em água**. Dissertação (Mestrado) – Curso de Materiais, Fundação Oswaldo Aranha, Volta Redonda, 2017.

VÄISÄNEN, T. et al. Utilization of agricultural and forest industry waste and residues in natural fiber-polymer composites: A review. **Waste Management**, v. 54, p. 62–73, 2016.

VILLAR, W. D, **Química e tecnologia dos poliuretanos**. Rio de Janeiro: consultoria, 2002.

VILAR, W. **Química e Tecnológica dos Poliuretanos, 3 ed**. Consultoria, V. Rio de Janeiro, 2004.

WANG, G.; PENG, L.; YU, B.; CHEN, S.; GE, Z.; UYAMA, H. Hierarchically porous sponge for oily water treatment: facile fabrication by combination of particulate templates and thermally induced phase separation method. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 62, p. 192-196, 2017.

WANG, J., WANG, H.; GENG, G. Flame-retardant superhydrophobic coating derived from fly ash on polymeric foam for efficient oil/corrosive water and emulsion separation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 525, p. 11-20, 2018.

WU, D.; FANG, L.; QIN, Y.; WU, W.; MAO, C.; ZHU, H. Oil sorbents with high sorption capacity, oil/water selectivity and reusability for oil spill cleanup. **Marine Pollution Bulletin**, v. 84, n. (1-2), p. 263-7, 2014.

WU, R.; YU, B.; LIU, X.; LI, H.; WANG, W.; CHEN, L.; BAI, Y.; MING, Z.; YANG, X. One-pot hydrothermal preparation of graphene sponge for the removal of oils and organic solvents. **Applied Surface Science**, v. 362, p. 56–62, 2016.

YANG, M. A current global view of environmental and occupational cancers. **J. Environ. Sci. Health Part.**, v. 29, p. 223-249, 2011.

YANG, S.; JI, Y.; WU, T.Y.; MA, J.; ZOU, Z.; LU, H. Air-dried graphene-based sponge for Water/oil separation and strain sensing. **Colloids and Surfaces A**, v. 555, p. 358–364, 2018.

ZHANG, L. B.; ZHANG, Z. H.; WANG, P. Smart surfaces with switchable superoleophilicity and superoleophobicity in aqueous media: toward controllable oil/water separation. **NPG Asia Materials**, v. 4, p. 8, 2012.

ZHANG, X.; ZHI, D.; ZHU, A. W.; SATHASIVAMB, A. S.; PARKIN, I. P. Facile fabrication of durable superhydrophobic SiO₂/polyurethane composite sponge for continuous separation of oil from water. **RSC Adv.**, v. 7, p. 11362, 2017a.

ZHANG, T.; KONG, L.; DAI, Y.; YUE, X.; RONG, X. R. B.; QIU, JF.; PAN, I. Enhanced oils and organic solvents absorption by polyurethane foams composites modified with MnO₂ nanowires. **Chemical Engineering Journal**, v. 309, p. 7–14, 2017b.

ZHU, H. et al. Lignin depolymerization via an integrated approach of anode oxidation and electro-generated H₂O₂ oxidation. **RSC Advances**, v. 4, n. 12, p. 6232, 2014.