



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS

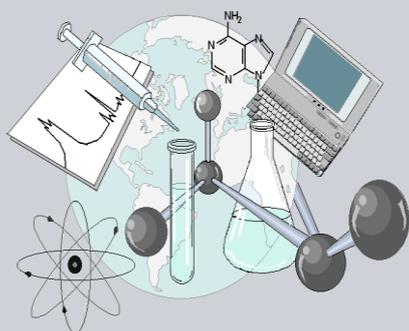
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**SÍNTESE DE BIOCOPÓLÍMEROS A BASE DE
POLIURETANO E APLICAÇÃO COMO ADSORVENTE
PARA O CORANTE TÊXTIL AMARELO PROCION HE 4R
E BIODIESEL**

Tese apresentada por
Milena Keller Bulla ao Programa de
Pós-Graduação em Química do
Departamento de Química do Centro
de Ciências Exatas da Universidade
Estadual de Maringá como parte dos
requisitos para a obtenção do título de
Doutora em Ciências.

CEE



**Centro de
Ciências Exatas**

MARINGÁ, ABRIL/2016

MILENA KELLER BULLA

**SÍNTESE DE BIOCOMPÓSITOS A BASE DE POLIURETANO
E APLICAÇÃO COMO ADSORVENTE PARA O CORANTE
TÊXTIL AMARELO PROCION HE 4R E BIODIESEL**

Tese apresentada por **Milena Keller Bulla** ao Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Estadual de Maringá, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutora em Ciências sob orientação da Prof^a. Dr^a Juliana Carla Garcia Moraes.

Maringá, 2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá, PR, Brasil)

B935s Bulla, Milena Keller
Síntese de biocompósitos a base de poliuretano e aplicação como adsorvente para o corante têxtil amarelo procion HE 4R e biodiesel / Milena Keller Bulla. -- Maringá, 2016.
79 f. : il. color., figs., tabs.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Juliana Carla Garcia Moraes.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, 2016.

1. Poliuretano. 2. Resíduos industriais - Poliuretano. 3. Celulose - Madeira macerada. 4. Amido - Poliuretano. 5. Amarelo procion HE 4R - Adsorção. 6. Biodiesel - Adsorção. I. Moraes, Juliana Carla Garcia, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Departamento de Química. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDD 23.ed. 543.0892

GVS-003734



Universidade Estadual de Maringá

Centro de Ciências Exatas
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

Este é o exemplar definitivo da Tese apresentada por **Milena Keller Bulla**, perante a Comissão Julgadora do Programa de Pós-Graduação em Química em 29 de abril de 2016.

COMISSÃO JULGADORA:



.....
Prof. Dra. Juliana Carla Garcia Moraes
PRESIDENTE - DQI/UEM



.....
Prof. Dr. Jesu Vergilio Visentainer
MEMBRO - DQI/UEM



.....
Prof. Dr. Nilson Evelazio de Souza
MEMBRO - DQI/UEM



.....
Prof. Dra. Paula Fernandes Montanher
MEMBRO - UTFPR



.....
Prof. Dra. Soraya Moreno Palácio
MEMBRO - UNIOESTE

*“A educação é a arma
mais poderosa que você pode
usar para mudar o mundo.”*

Nelson Rolihlahla Mandela.

AGRADECIMENTOS

À Deus, sem Ele eu não conseguiria, essa graça não me seria permitida e nas tantas vezes que me senti fraca foi Ele quem me deu a sabedoria e persistência tão necessárias.

À minha orientadora, Juliana Carla Garcia, não apenas por aceitar me orientar e pelos conhecimentos transmitidos, mas pelos conhecimentos e conselhos de vida, sou imensamente grata.

À minha mãe, minha guerreira, por me lembrar sempre quem sou e o que quero alcançar.

À princesa Maria Fernanda, que faz os meus dias ficarem doces e sentir que o mundo pode ser um lugar melhor.

À minha irmã, Maria Amélia Keller, por não me deixar esquecer que posso trilhar um caminho único, o meu caminho.

Ao meu querido, Ivo Pires Junior, por brigar com o meu lado pessimista e por me fazer acreditar que eu posso realizar.

Às minhas amigas de infância Raquel Mincoff e Anelise Taira Marcuz, pelas orações e incentivo constante.

Ao Vinicius Masiero pelo apoio profissional e emocional, pelo bom humor e incentivo.

À minha amiga e parceira de laboratório, Thábata Karoliny Freitas, pelo bom humor, pelas conversas e grande auxílio com as dúvidas 'tecnológicas'.

Às minhas amigas e parceiras de laboratório, Maisa Tatiane Ferreira e Elizangela Ambrosio pelo apoio, pelas risadas e por dividirem o mesmo sonho comigo.

À Mariana Moraes Góes, pelo desenvolvimento das formulações com resíduo de madeira que alavancaram esse projeto.

À Professora Gizilene Maria de Carvalho, por ser minha co-orientadora e estar sempre disposta a tirar minhas dúvidas.

Agradecimentos técnicos a:

*CAPES e Fundação Araucária, pela bolsa de estudos;

*UEL, pela parceria na pesquisa;

*CETEC, por ceder o resíduo de madeira;

*INPAL, por ceder o amido e o resíduo de mandioca;

*BSBIOS, por ceder o biodiesel.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura química característica de um grupamento cromóforo de um azocorante	04
Figura 2. Estrutura química do corante Vermelho Procion HE 3B	05
Figura 3. (a) Estrutura química da amilose. (b) Estrutura química da amilopectina	15
Figura 4. Estrutura da celulose modificada com MDI	19
Figura 5. Espuma de poliuretano (EPU)	21
Figura 6. Compósitos de poliuretano contendo de 20% a 40% de amido, da esquerda para a direita: (a) Vista frontal e (b) Vista superior	22
Figura 7. Compósito poliuretano/resíduo de mandioca	23
Figura 8. (a) Estrutura química do corante Amarelo Procion HE 4R e (b) estrutura geral de um corante reativo	25
Figura 9. Representação esquemática do pré-tratamento da celulose ...	31
Figura 10. Espectro de FTIR da (a) MM e do resíduo de madeira e (b) MM e as modificações do resíduo de madeira	32
Figura 11. Espectro de FTIR da MM e do produto de modificação com MDI	33
Figura 12. Espectro de FTIR do resíduo de mandioca e amido de mandioca	34
Figura 13. Espectro de RMN ¹³ C da MM e detalhe com estrutura do monômero da celulose	35
Figura 14. Espectro de RMN ¹³ C das (a) modificações da celulose e da (b) MM e celulose 3:1, detalhe com estrutura da celulose modificada com MDI	36
Figura 15. Análise termogravimétrica do (a) resíduo de madeira e sua derivada e da (b) MM e sua derivada	38
Figura 16. Análise termogravimétrica da MM e da celulose 3:1	39
Figura 17. Análise termogravimétrica do (a) amido de mandioca e sua derivada e (b) resíduo de mandioca e sua derivada	40
Figura 18. Espuma de poliuretano antes e depois da adsorção do corante Amarelo Procion HE 4R	41

Figura 19. Efeito do pH na adsorção da solução aquosa 30 mg L ⁻¹ do corante AP utilizando os compósitos (a) EPU, (b) EPUMM, (c) EPU 1:1, (d) EPU 3:1, (e) EPUA e (f) EPUR	43
Figura 20. Quantidade de corante AP adsorvido no tempo de 5 min a 24 h pela espuma sem celulose, com madeira macerada, com celulose 1:1 e celulose 3:1 na concentração de (a) 30 mg L ⁻¹ e (b) 100 mg L ⁻¹	46
Figura 21. Quantidade de corante AP adsorvido no tempo de 5 min a 24 h pelos compósitos com amido e com resíduo na concentração de (a) 30 mg L ⁻¹ e (b) 100 mg L ⁻¹	46
Figura 22. Ajuste linear de pseudo-primeira ordem para a adsorção do corante AP pela espuma sem celulose, com madeira macerada, com celulose 1:1 e celulose 3:1 na concentração de (a) 30 mg L ⁻¹ e (b) 100 mg L ⁻¹	48
Figura 23. Ajuste linear de pseudo-segunda ordem para a adsorção do corante AP pela espuma sem celulose, com madeira macerada, com celulose 1:1 e celulose 3:1 na concentração de (a) 30 mg L ⁻¹ e (b) 100 mg L ⁻¹	49
Figura 24. Ajuste linear de pseudo-primeira ordem para a adsorção do corante AP pelos compósitos com amido e com resíduo de mandioca na concentração de (a) 30 mg L ⁻¹ e (b) 100 mg L ⁻¹	51
Figura 25. Ajuste linear de pseudo-segunda ordem para a adsorção do corante AP pelos compósitos com amido e com resíduo de mandioca na concentração de (a) 30 mg L ⁻¹ e (b) 100 mg L ⁻¹	51
Figura 26. Ajuste dos modelos lineares de (a) Freundlich e (b) Langmuir à isoterma de adsorção do corante AP pela EPU	55
Figura 27. Ajuste dos modelos lineares de (a) Freundlich e (b) Langmuir à isoterma de adsorção do corante AP pela EPUMM	56
Figura 28. Ajuste dos modelos lineares de (a) Freundlich e (b) Langmuir à isoterma de adsorção do corante AP pela EPU 1:1	56
Figura 29. Ajuste dos modelos lineares de (a) Freundlich e (b) Langmuir à isoterma de adsorção do corante AP pela EPU 3:1	57
Figura 30. Ajuste dos modelos lineares de (a) Freundlich e (b) Langmuir à isoterma de adsorção do corante AP pela EPUA	58

Figura 31. Ajuste dos modelos lineares de (a) Freundlich e (b) Langmuir à isoterma de adsorção do corante AP pela EPUR	58
Figura 32. Adsorção de biodiesel por 0,12 g de espuma, variando-se a proporção entre biodiesel e água, durante 24 h de agitação	59
Figura 33. Adsorção de biodiesel por 0,12 g de espuma, durante 24 h de agitação	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Quantidade de MDI utilizada para a modificação da celulose	19
Tabela 2. Proporções entre biodiesel e água usadas na adsorção de biodiesel pelas espumas EPU e EPUR.....	30
Tabela 3. Valores de pH_{PCZ} para as espumas	41
Tabela 4. Quantidade de remoção do corante AP na concentração de 30 mg L ⁻¹ e 100 mg L ⁻¹ utilizando as espumas de poliuretano	47
Tabela 5. Parâmetros cinéticos de adsorção do corante AP na concentração de 30 mg L ⁻¹ utilizando as espumas EPU, EPUMM, EPU 1:1 e EPU 3:1.....	50
Tabela 6. Parâmetros cinéticos de adsorção do corante AP na concentração de 100 mg L ⁻¹ utilizando as espumas EPU, EPUMM, EPU 1:1 e EPU 3:1....	50
Tabela 7. Parâmetros cinéticos de adsorção do corante AP na concentração de 30 mg L ⁻¹ utilizando as espumas EPUA e EPUR	52
Tabela 8. Parâmetros cinéticos de adsorção do corante AP na concentração de 100 mg L ⁻¹ utilizando as espumas EPUA e EPUR	52
Tabela 9. Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich e coeficiente de determinação para adsorção do corante AP pelas espumas de poliuretano	54
Tabela 10. Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich e coeficiente de determinação para adsorção do corante AP pelas espumas de poliuretano	57

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AP: Amarelo Procion HE 4R

C_0 : Concentração inicial do adsorbato

C_e : Concentração de adsorbato no equilíbrio

EPU: Espuma de poliuretano

EPUA: Espuma de poliuretano/amido de mandioca

EPUMM: Espuma de poliuretano/madeira macerada

EPU 1:1: Espuma de poliuretano/celulose 1:1

EPU 3:1: Espuma de poliuretano/celulose 3:1

EPUR: Espuma de poliuretano/resíduo de mandioca

FTIR: Infravermelho com Transformada de Fourier

K_a : Constante de Langmuir

K_f : Constante de Freundlich

K_1 : Constante cinética de pseudo-primeira ordem

K_2 : Constante cinética de pseudo-segunda ordem

MDI: 4,4 - Metileno difenildiisocianato

n_f : Constante de Freundlich relacionada a energia de adsorção

NCO: isocianato

OH: hidroxila

pH_{PCZ} : pH no ponto de carga zero

Q_e : Quantidade adsorvida no equilíbrio

Q_m : Capacidade máxima de adsorção

Q_t : Quantidade adsorvida no tempo t

R_L : Fator de separação de Langmuir

RMN ^{13}C : Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C

TGA: Análise Termogravimétrica

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. Corantes têxteis	3
2.2. Biodiesel	5
2.3. Poliuretanos	7
2.4. Biomassa	10
2.5. Resíduos de madeira	11
2.6. Amido de mandioca	13
3. OBJETIVOS	16
3.1. Objetivo geral	16
3.2. Objetivos específicos	16
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	17
4.1. Resíduo de madeira	17
4.1.1. Tratamento químico do resíduo de madeira	17
4.1.2. Determinação do índice de hidroxila da celulose	17
4.1.3. Modificação da madeira macerada	18
4.2. Síntese dos compósitos	19
4.2.1. Síntese do compósito de poliuretano/madeira	20
4.2.2. Síntese do compósito de poliuretano/amido	21
4.2.3. Síntese do compósito de poliuretano/resíduo de mandioca.....	22
4.3. Caracterização do material	23
4.3.1. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	23
4.3.2. Ressonância Magnética Nuclear (RMN ¹³ C)	24
4.3.3. Análise Termogravimétrica (TGA).....	24
4.3.4. Ponto de carga zero (pH _{PCZ})	24
4.4. Adsorção do corante Amarelo Procion HE 4R	25
4.4.1. Influência do pH na adsorção do corante HE 4R	26
4.4.2. Estudo cinético de adsorção do corante HE 4R.....	27
4.4.3. Isoterma de adsorção do corante HE 4R	28
4.5. Adsorção do Biodiesel B 100	29

4.5.1. Ensaio variando-se a proporção entre biodiesel e água	29
4.5.2. Estudo cinético de adsorção do biodiesel	30
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
5.1. Caracterização do material	31
5.1.1. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	31
5.1.2. Ressonância Magnética Nuclear (RMN ¹³ C).....	34
5.1.3. Análise Termogravimétrica (TGA).....	37
5.1.4. Ponto de carga zero (pH _{PCZ})	40
5.2. Adsorção do corante Amarelo Procion HE 4R	41
5.2.1. Influência do pH na adsorção do corante HE 4R	42
5.2.2. Estudo cinético de adsorção do corante HE 4R.....	44
5.2.3. Isotermas de adsorção do corante HE 4R	54
5.3. Adsorção do biodiesel B 100	59
5.3.1. Ensaio variando-se a proporção entre biodiesel e água	59
5.3.2. Estudo cinético de adsorção de biodiesel	60
6. CONCLUSÃO	62
REFERÊNCIAS	63

Resumo

O presente trabalho teve o objetivo de desenvolver compósitos na forma de espumas à base de poliuretano, com a finalidade de substituir o polímero sintético utilizado na produção das espumas e verificar a adsorção frente à potenciais contaminantes. O polímero foi substituído por amido de mandioca e por resíduos industriais: resíduo de madeira e resíduo de mandioca. A adsorção foi realizada com o corante têxtil Amarelo Procion HE 4R (AP) e com biodiesel. O resíduo de madeira foi tratado por maceração, obteve-se a celulose, a qual foi modificada e utilizada na síntese dos compósitos, assim como o resíduo tratado. A celulose, a celulose modificada, o amido de mandioca e resíduo de mandioca foram caracterizados por FTIR, TGA e RMN ^{13}C . Os compósitos foram submetidos aos testes de adsorção com variação de pH, tempo de adsorção e concentração inicial de solução aquosa do corante AP. Testes de adsorção de biodiesel foram feitos variando a proporção da mistura água/biodiesel e o tempo de adsorção pelos compósitos. O compósito com poliuretano/amido foi o que conseguiu uma maior substituição do polímero, 40%, seguido pela poliuretano/resíduo de mandioca, 23%, e poliuretano/celulose, somente 1,7% de adição, assim a celulose foi utilizada apenas como acréscimo do polímero. O pH 5 apresentou significativa remoção do corante e foi o pH escolhido para os estudos cinéticos e isotermas de adsorção. A caracterização evidenciou a maceração do resíduo de madeira, mostrou a remoção de lignina e hemicelulose, e a modificação da celulose foi comprovada pela presença dos picos da molécula de MDI; observou-se a semelhança entre o amido e resíduo de mandioca. O modelo que representou melhor os dados obtidos na cinética apontou para um material com propriedades características de adsorção do tipo quimissorção. O tempo de equilíbrio obtido para todos os compósitos foi de 8 h. Os compósitos com celulose modificada e com amido se ajustaram melhor ao modelo linear de Langmuir. Os compósitos com madeira tratada e com resíduo de mandioca se ajustaram melhor ao modelo linear de Freundlich. Para o biodiesel, a proporção que apresentou melhor adsorção foi a de 0,5:9,5 água:biodiesel e o tempo de equilíbrio foi de 16 h. Os resultados obtidos evidenciaram que todos os compósitos sintetizados apresentaram-se como materiais com boas propriedades adsorptivas, mostrando-se alternativas viáveis à síntese de compósitos utilizando resíduos industriais para o tratamento de efluentes têxteis e biodiesel.

Palavras-chave: poliuretano, resíduo, celulose, amido, amarelo procion HE 4R, biodiesel.

Abstract

The goal of the present research was to develop composites in the foam form built of polyurethane, with the purpose of substituting the synthetic polymer used in the production of foams and test the adsorption against potential contaminants. The polymer was replaced by cassava starch and by industrial residues: wood residue and cassava residue. The adsorption was carried out with the textile dye Yellow Procion HE 4R (AP) and with biodiesel. The wooden residue was treated with maceration, obtaining cellulose, which was modified and used in the composites synthesis, as well as treated wood. The cellulose, modified cellulose, cassava starch and the cassava residue were characterized by FTIR, TGA and RMN ^{13}C . The composites were submitted to adsorption tests with variation in pH, adsorption time and initial concentration of the aqueous solution of the AP dye. Biodiesel adsorption tests varying water:biodiesel proportions and adsorption times were made. The composite with polyurethane/cassava starch achieved greater substitution of the polymer, 40%, followed by polyurethane/cassava residue, with 23%, and polyurethane/cellulose, only 1,7% of addition, being used only as increases of the polymer. The pH 5 showed significant removal and was chosen for the kinetic studies and adsorption isotherm. The characterization of the maceration of the wood residue, showed the removal of lignin and hemicellulose, and the modification of cellulose was guaranteed by the presence of peaks of MDI molecule; the resemblance between starch and cassava residue was observed. The model which best represented the obtained data in kinetic pointed to a material with properties characteristic to adsorption of the chemisorption. The obtained time of balance for all the composites was of 8 h. The composite with modified cellulose and with starch adjusted better to the linear model of Langmuir. The composite with wood treated and with cassava residue adjusted better to the linear model of Freundlich. For the biodiesel, the proportion which best presented adsorption was that of 0,5:9,5 water:biodiesel and the balance time was of 16 h. The results obtained prove that all the synthesized objects presented as materials with good adsorptive properties, showing viable alternatives to composite synthesis using industrial residue for the treatment of textile and biodiesel effluents.

Keywords: polyurethane, residue, cellulose, starch, Procion Yellow HE 4R, biodiesel.

1. INTRODUÇÃO

Devido ao desmedido crescimento populacional e o aumento da atividade industrial nos últimos anos, a contaminação ambiental tem sido apontada como um dos maiores problemas da sociedade moderna (Colpini et al., 2014). O descarte indevido de resíduos industriais têxteis, de tintas, papéis, galvanoplastia, entre outros, são prejudiciais para os corpos hídricos e contém compostos nocivos como os corantes e íons metálicos, que causam poluição visual, inutilizam a água e podem modificar o ecossistema e/ou atingir a saúde da população (Arica e Bayramoglu, 2009; Gadd, 2009; Salleh et al., 2011).

O tratamento de efluentes têxteis é de grande interesse do ponto de vista ambiental, devido ao grande volume gerado, sua composição e coloração (Pinheiro et al., 2004). O Brasil é o quinto maior polo da indústria têxtil do mundo, o segundo maior produtor de jeans e o terceiro na produção de malhas. Em Maringá e região está o segundo maior polo confeccionista do país, com cerca de 1200 indústrias de confecção produzindo aproximadamente sete milhões de peças por mês, ou seja, gerando alta quantidade de resíduos (ABIT, 2015).

O Colour Index¹ registra hoje mais de oito mil tipos de corantes orgânicos sintéticos associados à indústria têxtil. A utilização dos corantes é milenar e devido à alta solubilidade da maioria em água, os corantes têxteis podem ser absorvidos por vários organismos, podendo reagir com proteínas e com a celulose presente nos vegetais (<http://www.rc.unesp.br/biosferas/Art0020.html>) 01/2016.

Quando descartados sem tratamento prévio ou adequado em corpos hídricos, mesmo em baixas concentrações, os corantes diminuem a penetração de luz, afetando os processos fotossintetizantes, muitos deles e/ou seus subprodutos são tóxicos, mutagênicos e possuem grande potencial para liberar

¹Colour Index: Publicação da American Association of Textile Chemists and Colorists e da British Society of Dyers and Colorists, que contem uma lista organizada de nomes e números para designar os diversos tipos de corantes de mesma estrutura, porém, comercializados com diferentes nomes.

compostos aromáticos cancerígenos (Arica e Bayramoglu, 2009; Garcia et al., 2009; Santos et al., 2013).

Outro ramo industrial preocupante é a produção, armazenamento e transporte de combustíveis, com ênfase no biodiesel, biocombustível utilizado em mistura com óleo diesel, em todo o Brasil e em vários países, com o intuito de obterem benefícios econômicos e a fim de reduzir a emissão de gases poluentes (Dunn, 2002). O derramamento de petróleo e seus derivados no meio ambiente, ao serem transportados, podem atingir solo, água e ar, causando muitas vezes grave contaminação em corpos hídricos. O destino de um combustível e seus possíveis impactos ambientais são determinados pelos inúmeros processos de partição ambiental ocorridos com o poluente ao ser derramado no meio ambiente (Saeed e Almutaire, 1999; Vanzella et al., 2007).

Entre as possibilidades de descontaminação de corpos hídricos, o uso de adsorventes tem sido bastante aplicado devido a sua eficiência na remoção de diferentes contaminantes, variedade de adsorventes econômicos, de fácil aplicação e que não geram subprodutos tóxicos. Os adsorventes, entre as suas diversas aplicações, podem ser empregados como catalisadores, separadores de gases, controle de poluição e purificação de líquidos (Beltran-Heredia et al., 2011; Rouquerol et al., 1999).

A adsorção é definida como o acúmulo de um ou mais constituintes de uma fase fluida na superfície de uma fase sólida e ocorre quando uma superfície é exposta a um gás ou um líquido. De maneira geral, materiais cuja área superficial é grande, da ordem de centenas de metros quadrados por grama de material, possuem maior capacidade de adsorção. Na adsorção, as moléculas presentes na fase fluida são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente (Rouquerol et al., 1999).

Dependendo da força atuante, o processo de adsorção pode ser classificado como químico, chamado quimissorção, ou físico, a fisissorção. Na fisissorção, as forças de Van der Waals são as principais envolvidas. Estas forças são relativamente fracas, podendo haver reversão do processo de adsorção. Este tipo de adsorção permite que toda a superfície do adsorvente seja ocupada, podendo haver a adsorção em multicamadas. A quimissorção ocorre devido as forças de ligação iônica ou covalente. Desta forma, as

moléculas são atraídas apenas para os centros ativos, e não por toda a superfície como ocorre na fisissorção. A quimissorção ocorre em monocamada, porém pode haver adsorção em outras camadas através de fisissorção (Sing et al., 1985).

Os compósitos de poliuretano são uma boa alternativa para a adsorção de corantes em meio aquoso, pois possuem estabilidade, baixo custo, fácil manuseio e podem ser empregadas sem nenhum pré-tratamento (Mori e Cassella, 2009). O emprego de fibras vegetais, como bagaço de cana, amido, milho, quitosana, algodão, coco, na síntese de compósitos poliméricos, aumenta a cada dia, levando-se em conta as boas propriedades obtidas, pois além de serem biodegradáveis e recicláveis, possuem menor custo e maior disponibilidade (Barros, 2006; Crini, 2006; John e Thomas, 2008).

Há também grande interesse na utilização de subprodutos industriais na síntese de biosorventes para a adsorção de corantes e íons metálicos (Kumar et al., 2014; Nair et al., 2014; Peng et al., 2014; Ramaraju et al., 2014). A utilização de resíduos industriais na produção de poliuretanos é uma alternativa que, além de gerar rendimento para as empresas, faz com que esses resíduos deixem de representar um risco ao meio ambiente e passem a ser matéria-prima para o tratamento dos corantes descartados nos corpos hídricos (Garg et al. 2003; Nascimento et al. 2006; Yamaji e Bonduelle, 2004).

O objetivo deste trabalho foi a síntese de espumas de poliuretano contendo biomassa proveniente de resíduos industriais e aplicação dessas espumas na adsorção do corante têxtil Amarelo Procion HE 4R e de biodiesel.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Corantes têxteis

As moléculas dos corantes utilizados para o tingimento de fibras têxteis são divididas em duas partes principais: o grupo cromóforo e a estrutura responsável pela fixação à fibra. Entre os vários grupos cromóforos utilizados na síntese de corantes estão os azocorantes, o grupo mais representativo que abrange cerca de 60% dos corantes empregados no mundo. Os azocorantes

se caracterizam por apresentarem um ou mais grupamentos $-N=N-$ ligados a sistemas aromáticos, como ilustrado na Figura 1 (Garcia, 2006).

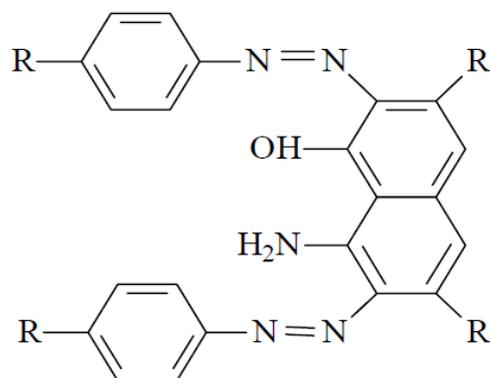


Figura 1: Estrutura química característica de um grupamento cromóforo de um azocorante. Fonte: Garcia, 2006.

As diferentes estruturas da parte da molécula de corante responsável pela fixação fazem com que existam várias classes de corantes classificados segundo sua fixação à fibra, sendo os reativos os mais utilizados a nível mundial. Os corantes classificados como ácidos, são corantes aniônicos utilizados para tingir fibras protéicas e poliamidas sintéticas. Os corantes classificados como diretos são corantes utilizados para tingir fibras de celulose por produzirem interações de Van der Waals. Os corantes dispersivos são insolúveis em água, durante o processo de tingimento alcançam a forma dispersa sobre as fibras hidrofóbicas como nylon, poliéster e poliácridonitrila. Os corantes de enxofre são macromoleculares com pontes de polissulfetos usados para tingir fibras celulósicas com tons escuros (Kunz et al., 2002).

Corantes reativos são aqueles que contém um grupamento eletrofílico, reativo, capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxila, grupos amino e tióis das fibras, fato que se deve principalmente aos grupos funcionais específicos sulfônico e monoclorotriazina desses corantes. Cerca de 80% dos corantes reativos são baseados no grupo cromóforo azo (Hunger, 2003; Kunz et al., 2002). As ligações covalentes entre corante e fibra conferem maior estabilidade, ou seja, os corantes reativos apresentam maior solidez na cor do tecido tingido quando comparados com outros tipos de corantes, em que o

processo de coloração se dá por meio de ligações de menor intensidade, além disso, os reativos apresentam alta solubilidade em água.

Os azocorantes podem ser do tipo procion HE. Procion é o nome comercial dado aos corantes da classe das bisaminoclorotriazinas. Por exemplo, os corantes Amarelo Procion HE 4R e o corante Vermelho Procion HE 3B (Figura 2) contém o grupo azo bismonoclorotriazina e são bastante utilizados nas tinturarias de indústrias têxteis.

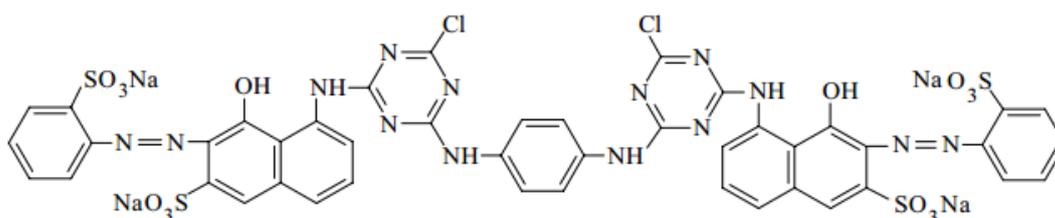


Figura 2: Estrutura química do corante Vermelho Procion HE 3B.

2.2. Biodiesel

A comercialização do petróleo, amplamente utilizado, foi prejudicada pela segunda guerra mundial, o que fez com que alguns países buscassem por combustíveis alternativos ao petróleo. Além disso, a crise do petróleo nas décadas de 70 e 80 resultou na regulamentação de uma mistura de 30% de óleo vegetal ou derivado no óleo diesel e uma substituição integral em longo prazo (Pousa et al., 2007; Suarez e Meneghetti, 2007). Uma mistura de biodiesel no óleo diesel diminui a emissão de hidrocarbonetos aromáticos, dióxido de enxofre, monóxido de carbono e fumaça (Dunn, 2002).

Em 2004 foi lançado no Brasil o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), que inseriu o biodiesel na matriz energética brasileira, tornando o seu uso obrigatório após 2008 e sendo de 5% até 2013 (Pousa et al., 2007; Suarez e Meneghetti, 2007). O óleo diesel é usado principalmente como combustível de caminhões e ônibus e conta com a adição de 5% de biodiesel desde 1º de janeiro de 2010 (ANP, 2012).

O biodiesel é um biocombustível obtido de biomassa, uma fonte renovável, através de gordura animal ou óleos vegetais, provenientes de soja, amendoim, mamona, palma, semente de girassol, pelos processos de

transesterificação, esterificação ou hidroesterificação. O processo de hidroesterificação também é possível a partir de resíduos industriais ou domésticos, como as sobras de frituras no processamento de óleos, independente da umidade e da acidez que possuem. A hidroesterificação envolve uma etapa de hidrólise seguida de esterificação (Canakci, 2007).

Óleos e gorduras são substâncias classificadas como lipídios e são constituídos por triacilgliceróis. Os triacilgliceróis são compostos por moléculas de glicerol no qual os três grupos hidroxilas são substituídos por moléculas de ácidos graxos numa reação de esterificação. As gorduras, assim chamadas por serem sólidas ou semi-sólidas à temperatura ambiente, possuem moléculas de triacilgliceróis com cadeias de ácidos graxos saturadas, não possuem ligações duplas na cadeia carbônica, podendo se empacotar melhor, assim, apresentam pontos de fusão relativamente altos, sendo sólidos. Os triacilgliceróis líquidos são chamados óleos. Os óleos, líquidos à temperatura ambiente, possuem triacilgliceróis insaturados, que não podem se empacotar firmemente, assim apresentam pontos de fusão relativamente baixos (Moretto & Fett, 1989).

No transporte de biodiesel já ocorreram acidentes que causaram o seu derramamento, por exemplo, um caminhão que carregava 44 mil L de biodiesel tombou no município de Palmas em Tocantins, contaminando o lago da Usina Hidrelétrica, próximo à praia, com cerca de 10 mil L de biodiesel, no ano de 2012; no interior de São Paulo, um caminhão com 2 mil L de biodiesel tombou próximo a um córrego, a água foi contaminada, em 2013 (<http://www.biodieselbr.com/tag/1122-acidente.htm>) 02/2016.

Entre outros problemas causados pelo derramamento, o biodiesel pode impedir a respiração das espécies aquáticas e durante seu processo de degradação pode consumir o oxigênio do meio aquoso, prejudicando a respiração dos seres vivos. Na degradação, a ação de microorganismos, luz e calor leva à formação de produtos intermediários que contaminam o meio ambiente. Dependendo do volume vazado, da operação de limpeza inicial e do dinamismo local, os óleos podem permanecer nos costões, sedimentos de praias ou manguezais, de seis a sete dias, até vários anos. As moléculas de hidrocarbonetos dos óleos formam uma emulsão água-óleo, incorporando as moléculas de água, o que ocorre mais intensamente entre as dez primeiras

horas e os sete primeiros dias após o derramamento e pode prolongar-se por até um ano (API, 1999).

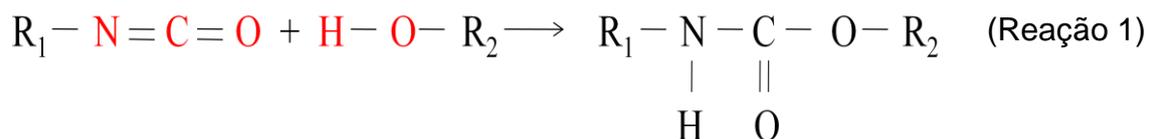
Ao ocorrer o derrame, para conter o óleo e evitar o seu espalhamento, são usadas barreiras de contenção flutuantes que cercam o óleo derramado. Inicialmente, o óleo não se mistura com a água devido à diferença de polaridade, formando uma película sobre a água, e para a sua retirada esteiras mecânicas aderentes são usadas, assim como barreiras de polipropileno, que em média a cada 3 metros retira 70 L de óleo da água (<http://www.itopf.com/knowledge-resources/documents-guides/environmental-effects/>) 02/2016. Polímeros sintéticos têm sido empregados na sorção de óleos e graxas, destacando sua estabilidade, seletividade e menor custo que o carvão ativado (Zhou et al., 2008). Espumas de poliuretano sintetizadas com polímero reciclado (Atta et al., 2013) e espumas modificadas com argila (Nikkhah et al., 2015) foram utilizadas como sorventes para a limpeza da água contaminada com petróleo.

2.3. Poliuretanos

Os polímeros do tipo poliuretano foram primeiramente desenvolvidos na Alemanha em 1937, por Otto Bayer, sob a forma de espumas rígidas (Carragher, 2003; Vilar, 2004). Estas espumas foram amplamente utilizadas pela indústria de aviação durante os anos de 1940 e 1950. Após este período, foram desenvolvidos elastômeros e espumas flexíveis tanto nos Estados Unidos quanto na Europa, ampliando assim as aplicações industriais (Vermette et al., 2001; Vilar, 2004).

Os poliuretanos são atualmente utilizados na fabricação de diversos produtos, na forma de espumas moldadas, em automóveis e móveis, espumas rígidas, em isolantes e materiais para construção, e espumas flexíveis, em colchões, assentos, estofados, embalagens e vestuário. A versatilidade na aplicação das poliuretanos se deve às diversas possibilidades de síntese, de acordo com a escolha dos reagentes e do controle das condições de reação. Dentre as matérias primas utilizadas na síntese de poliuretanos estão polióis, isocianatos, catalisadores, surfactantes, agentes de expansão, etc (Ebewele, 2000; Vilar, 2004).

Os poliuretanos são produzidas pela policondensação de um isocianato com um poliol, por meio da ligação uretânica. A ligação uretânica se dá entre o grupo isocianato (-NCO), muito reativo devido à presença de duas ligações duplas acumuladas, e o grupo hidroxila (-OH) do poliol (Reação 1), que por possuir átomos de hidrogênio reativos contribui na promoção do processo de adesão (Delpech, 1999; Król, 2007; Vilar, 2004).



O polietilenoglicol (PEG 1500) é o poliol mais utilizado na síntese dos poliuretanos. Os polióis são compostos que contém hidroxilas e podem variar tanto na massa molar quanto na funcionalidade. Os poliuretanos de estruturas rígidas são resultantes dos polióis de cadeia curta e alta funcionalidade, enquanto que os polióis que contem cadeias mais longas e menor funcionalidade fornecem poliuretanos de maior flexibilidade (Vilar, 2004). Os isocianatos são moléculas que contém um ou mais grupos -NCO, sendo para uso comercial utilizados no mínimo isocianatos bifuncionais. Estes compostos reagem diretamente com substâncias que contenham átomos de hidrogênio reativo, como água, álcoois, uréia e uretanos (Vermette et al., 2001; Vilar, 2004).

Além dos dois componentes principais, poliol e isocianato, os poliuretanos podem ser sintetizados com uma enorme variedade de compostos, para proporcionar as características desejadas no produto final. Dentre estes aditivos estão os catalisadores, agentes extensores de cadeia, agentes de expansão, pigmentos e corantes, surfactantes, cargas, agentes antienvelhecimento, retardantes de chama, desmoldantes, lubrificantes, plastificantes, sequestrantes de umidade, promotores de adesão, solventes, entre tantos outros (Vilar, 2004; Thomson, 2005; University of York, 2013).

Os poliuretanos tiveram como finalidade a manufatura de produtos comerciais desde sua descoberta. Entretanto, nos início dos anos 70, pela primeira vez as espumas de poliuretano foram empregadas como adsorventes

em processos de separação e remediação de efluentes contaminados (Bowen, 1970; Gesser et al., 1973). Um adsorvente clássico bastante utilizado na remoção de corantes é o carvão ativado, no entanto, para os corantes reativos deixa a desejar, sendo pouco eficaz devido a alta solubilidade desses corantes, além do seu alto custo (Crini, 2006; Kermer e Richter, 1995). Pesquisas sobre o carvão ativo e sua capacidade de adsorção de corantes reativos mostraram uma remoção de 36 a 51% da cor (Al-Degs et al., 2000; Khraisheh et al., 2002; Rozzi et al., 1999). Crini (2006) em sua revisão sobre adsorventes não convencionais, aponta que o carvão ativado poderia ser substituído por adsorventes mais baratos, disponíveis e eficazes na remoção de corantes, oferecendo uma série de benefícios para uso comercial.

Recentemente, novas espumas de poliuretano tem sido sintetizadas e utilizadas como adsorvente. A adsorção do corante verde malaquita mostrou melhores resultados quando realizada com espumas de poliuretano sintetizadas com um calixareno em substituição do glicerol como único agente de reticulação (Mohammadi et al., 2014). Poliuretanos sintetizados com diisocianato de tolueno e óleo de pinhão manso (*Jatropha curcas* L.), modificado para o aumento do número de hidroxilas, mostraram bons resultados com relação à resistência das propriedades químicas dos adesivos poliuretânicos (Aung et al., 2014). Kara et al. (2014) obteve filmes de poliuretano que, imobilizados com quitosana, apresentaram superfícies mais hidrofílicas e forte atividade antibacteriana.

As fibras vegetais têm sido muito empregadas na produção de poliuretanos, não apenas melhorando o desempenho das espumas, como também apresentando uma forma de minimizar a exploração dos recursos não renováveis. O uso de fibras na produção de poliuretanos dá a denominação de compósito para as espumas. Um compósito consiste de dois ou mais constituintes ou fases, formados por uma fase contínua polimérica (matriz) e reforçada por uma fase descontínua (fibras) que se agregam físico-quimicamente após um processo de *crosslinking* polimérico (cura) (Fowler et al., 2006). O *crosslinking* polimérico acopla as duas fases melhorando as propriedades do material final com relação ao material que não possui a fibra.

As propriedades do compósito dependem da natureza lignocelulósica das fibras que servem como reforço, a composição química da celulose, sua

cristalinidade, e a lignina, exercem um papel fundamental nas propriedades finais do compósito, sendo o conteúdo muito variável entre cada fibra. As fibras são divididas em três grandes grupos dependendo da sua origem: fibras de palha, como milho, trigo, mandioca; fibras não maderáveis, como sisal, algodão, coco, e fibras de madeiras, como as coníferas e as folhosas (Drzal et al., 2001; John e Thomas, 2008).

As fibras vegetais possuem inúmeras vantagens: biodegradabilidade, abundância, baixo custo, não são materiais tóxicos, são renováveis, recicláveis, compostáveis, entre outros. Portanto, o uso das fibras vegetais para reforçar a matriz polimérica, pode melhorar a resistência mecânica, a flexibilidade, a biodegradabilidade e a reatividade dos compósitos (Rowell et al., 2000; Tanobe, 2003; Golbabaie, 2006).

2.4. Biomassa

O uso de materiais provenientes de fontes renováveis e sustentáveis em substituição aos materiais sintéticos tem renovado o interesse da sociedade e dos pesquisadores (Kumar e Singh, 2008; Kaith et al., 2010). Os polímeros sintéticos, como polipropileno, polietileno e poliestireno, causam impacto ambiental pela contaminação, pois não são biodegradáveis, além de serem derivados do petróleo, um recurso não renovável e essencial na produção de diversos bens de consumo (Avérous e Digabel, 2006; John e Thomas, 2008). A substituição de polímeros sintéticos por polímeros naturais pode ser realizada através da utilização de biomassa.

A biomassa é um material formado, sobretudo, de substâncias de origem orgânica. Pode ter origem florestal (madeira) ou agrícola (soja, arroz, cana-de-açúcar, mandioca). A biomassa é utilizada essencialmente para a geração de energia, representa cerca de 14% do consumo mundial de energia e 31,1% do consumo no Brasil (ANEEL, 2002). A biomassa possui baixo poder calorífico, no entanto, quando tratada quimicamente, apresenta vantagens como a menor emissão de gases poluentes, biodegradabilidade, baixo custo de operação, facilidade de armazenamento e transporte e reaproveitamento de resíduos.

As matérias primas provenientes de recursos naturais renováveis, os materiais alternativos, lignocelulósicos ou biomassa, como as fibras vegetais,

podem substituir as fibras sintéticas em materiais compósitos e outros produtos (Lora e Salomon, 2004, Clancy et al., 2013). O uso da biomassa na produção de compósitos, gerando os biocompósitos, é uma alternativa que apresenta uma aplicação e um destino à biomassa gerada, confere redução nas emissões de dióxido de carbono na atmosfera e incentiva a reutilização de resíduos agrícolas e industriais (Drzal et al., 2001; Mohanty et al., 2000).

2.5. Resíduos de madeira

Uma das origens da biomassa é a indústria moveleira. A indústria moveleira do Paraná conta com cerca de 2,6 mil indústrias de móveis e marcenarias. Aproximadamente 20% dessas indústrias, juntamente com as indústrias de extração de madeira, estão localizadas no Polo Moveleiro de Arapongas, o principal polo moveleiro do estado do Paraná (Lima e Silva, 2005).

A maioria da produção do Polo Moveleiro de Arapongas é voltada para o mercado interno e faz uso de madeira proveniente de um viveiro onde são produzidas dois milhões de mudas anuais de Eucalipto (CETEC, 2014). Em 2001, o consumo de chapas de madeira na região de Arapongas era estimado em 420 mil m³ ao ano e atualmente este consumo gira em torno de 1 milhão e 200 mil m³ ao ano (SIMA, 2014). De todo este volume, entre 40% e 60% é realmente aproveitado, o que evidencia uma grande geração de resíduos (Lima e Silva, 2005). Estes resíduos podem ser classificados de acordo com o tamanho das partículas geradas:

- a) Serragem – resíduo encontrado na maioria das indústrias de madeira, é gerado principalmente pelo processo de usinagem com serras. Corresponde a 22% do resíduo;
- b) Cepilho – resíduo encontrado geralmente em indústrias beneficiadoras da madeira, por exemplo, a indústria de móveis, gerado pelo processamento em plainas. Corresponde a 7% do resíduo;
- c) Lenha – engloba os resíduos maiores como aparas, refilos, casca, roletes entre outros e também pode ser encontrada em todas as indústrias de madeira. Corresponde a 71% do resíduo.

O destino principal destes resíduos na região é a fabricação de pellets e briquetes para geração de energia e atualmente, todo o volume de resíduo gerado, cerca de 350 toneladas por dia, é destinado somente à produção de energia através da queima (Lima e Silva, 2005, CETEC, 2014).

A serragem ou pó de serra tem demonstrado sua utilidade como adsorvente sendo objeto de estudo para muitos pesquisadores (Baouab et al., 2001; Garg et al., 2004a; Garg et al. 2004b; Ho e McKay, 1998; Özacar e Sengil, 2005). A serragem é um subproduto que possui compostos como a celulose, capazes de se ligarem aos corantes (Shukla et al., 2002). Moléculas de celulose, hemicelulose e lignina, com seus grupos hidroxila polares presentes na superfície dos materiais lignocelulósicos, fazem com que estes materiais tenham grande facilidade em interagir com matrizes poliméricas polares, como no caso de resinas fenólicas e poliuretanos. Pesquisas mostram que a modificação química da serragem beneficia a adsorção, pois aumenta a eficiência do processo (Batzias e Sidiras, 2004; Garg et al., 2003; Garg et al., 2004a; Garg et al., 2004b).

As fibras vegetais são muito empregadas na produção de compósitos poliméricos, mas possuem como desvantagem a falta de adesão com as matrizes poliméricas, o que pode ser resolvido através da modificação física ou química da superfície da fibra (Bledzki e Gassan, 1999; Cassilha et al., 2005; Maya e Rajesh, 2008). Para melhorar a adesão interfacial fibra/matriz e, conseqüentemente, o desempenho dos compósitos, destacam-se as modificações químicas, que irão disponibilizar os grupos hidroxila das fibras celulósicas e aumentar a reatividade (Bledzi e Gassan, 1999).

Uma modificação química bastante utilizada é a maceração, processo que resulta na formação do ácido peracético, por meio da oxidação do ácido acético por peróxido de hidrogênio. O ácido peracético, em meio ácido, é um agente deslignificante altamente seletivo, capaz de oxidar os anéis aromáticos da lignina, deixando os grupos hidroxilas disponíveis (Da Róz et al., 2001).

2.6. Amido de mandioca

A mandioca (*Manihot esculenta* Crantz), planta originária da América tropical, era amplamente cultivada pelos nativos, por ocasião da descoberta do Brasil (Dominguez et al., 1982). Atualmente, a mandioca tem seu uso difundido em todo o mundo, tanto para o processamento (farinha, fécula, polvilho) quanto para o consumo, compondo parte fundamental da alimentação de mais de 500 milhões de pessoas no mundo, assim como é matéria-prima para uma série de produtos (Araújo et al., 2004; Cavalcanti e Araújo, 2000).

A mandioca possui alto teor nutricional, baixa custos de produção e capacidade de adaptação a diferentes condições climáticas. Essas características tornaram a cultura de mandioca extremamente importante em muitos países, sendo o Brasil o segundo maior produtor mundial, ficando atrás da África. No Brasil, a Região Sul ocupa o 3º lugar na produção nacional de mandioca e o estado do Paraná é o principal produtor, corresponde em média a 67% da produção agrícola na região e contribui com 70% da fécula brasileira (http://www.agricultura.pr.gov.br/arquivos/File/deral/Prognosticos/mandiocultura_2013_14.pdf) 01/2016.

Por ser a mandioca rica em amido, este é o principal produto obtido a partir dela, dele obtém-se o maior número de aplicações e subprodutos, é usado nas indústrias química, alimentícia, farmacêutica, papelaria, metalúrgica, têxtil, plástica, etc. Os teores de amido são altamente correlacionados com os teores de matéria seca nas raízes, que variam de 30 a 40%, sendo o local onde se cultiva, a idade e época de colheita, fatores determinantes (Cock et al., 1979). Uma vez que o teor de amido está diretamente relacionado ao rendimento industrial dos diversos produtos derivados da mandioca, o teor de massa seca das raízes é o que determina o valor pago pelas indústrias aos produtores, no momento da comercialização (Vidigal Filho et al., 2000).

O amido é um polissacarídeo amplamente encontrado no reino vegetal, tem função de reserva de energia e é armazenado em raízes, tubérculos, frutos e sementes na forma de grânulos insolúveis, podendo ser quimicamente modificado em uma variedade de estruturas com diversas propriedades e aplicações. O amido é barato, renovável, biodegradável e por isso está entre os recursos mais utilizados (Belgacem & Gandini, 2008). O amido de mandioca é

também conhecido como fécula, polvilho doce ou goma, é um pó fino, branco e inodoro, formado por ligações glicosídicas entre as moléculas de α -D-glicose.

A amilose e a amilopectina são as macromoléculas do tipo α -D-glicose que constituem cerca de 98-99% do peso seco do amido. Proteínas e lipídios podem ser encontrados na superfície granular em pequenas quantidades (<0,6%) e elementos tais como cálcio, magnésio, potássio, fósforo e sódio também estão presentes (<0,4%) (Corradini et al., 2007; Van Soest et al., 1997). Na amilose, as unidades de D-glicose estão ligadas em α -1-4, com menos de 0,1% de ligações α -1-6. A amilopectina é formada por unidades de D-glicose unidas em α -1-4 e α -1-6 (Bello-Pérez et al., 2006; Cereda et al., 2001).

A amilose (Figura 3(a)) é essencialmente linear e em solução adota uma estrutura helicoidal (Collins e Ferrier, 1995). Nessa estrutura helicoidal, as hidroxilas estão voltadas para o exterior, sendo responsáveis pelo caráter hidrofílico do amido. Já os átomos de hidrogênio que ficam para o interior da hélice, dão um caráter hidrofóbico (Lacerda, 2006; Woehl et al., 2010). A amilopectina (Figura 3(b)) apresenta estrutura ramificada, devido as ligações α -1-6, seus segmentos estão arranjados como duplas hélices de forma paralela e estabilizadas por ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila (Corradini et al., 2007; Van Soest et al., 1997).

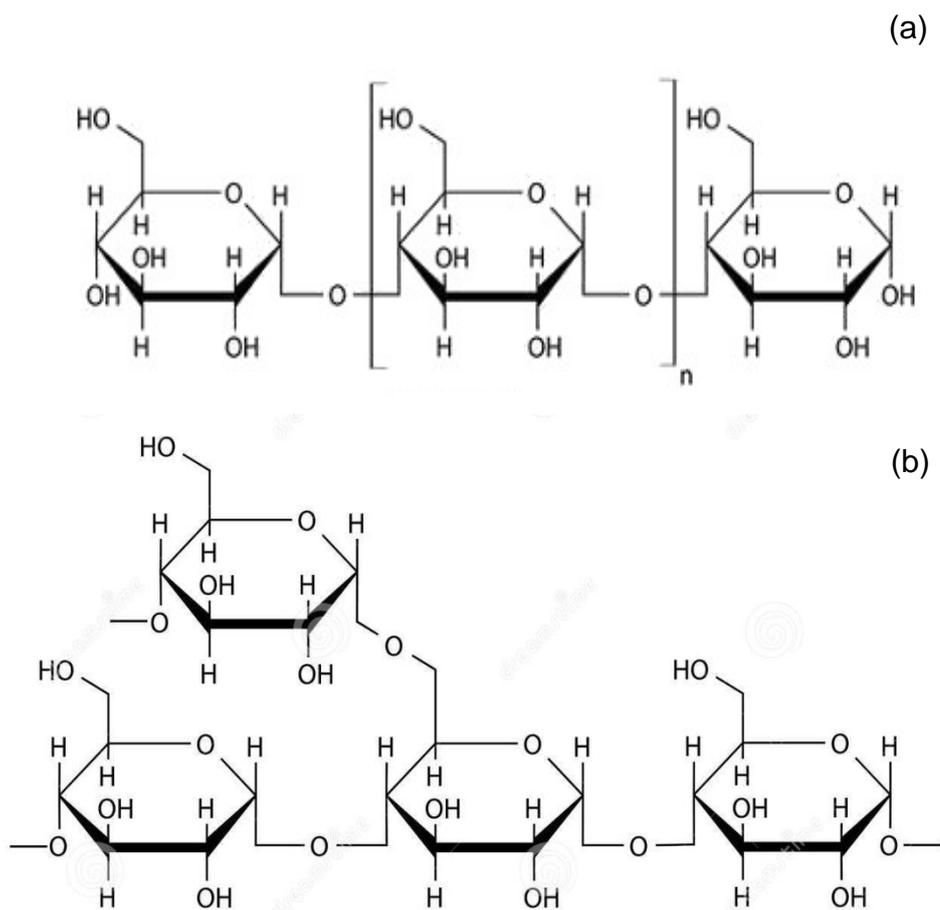


Figura 3: (a) Estrutura química da amilose (b) Estrutura química da amilopectina. Fonte: Ribeiro e Seravalli, 2007.

O amido é um polímero natural desejável para o desenvolvimento de materiais industriais *eco-friendly*. Uma enorme variedade de misturas de amido com diferentes polímeros, orgânicos, inorgânicos, são pesquisadas para abranger os principais setores industriais, por exemplo, indústria de papel e embalagens (Zia et al., 2015). As características de compósitos produzidos com amido dependem da quantidade de amido presente, por exemplo, compósitos de poliuretano sintetizados com até 20% em massa de amido mostraram melhores propriedades mecânicas que poliuretanos preparadas com quantidades maiores de amido, além disso, o aumento do teor de amido acima desse valor diminuiu a sua miscibilidade (Lu et al., 2005).

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo geral

Desenvolver compósitos à base de poliuretano utilizando biomassa em substituição ao polímero sintético e realizar estudos de adsorção com o corante têxtil Amarelo Procion HE 4R e o biodiesel.

3.2. Objetivos específicos

- Tratar quimicamente o resíduo de madeira para obtenção da celulose;
- Modificar a celulose;
- Caracterizar o resíduo de madeira tratado e a celulose modificada;
- Sintetizar compósitos de poliuretano utilizando o resíduo de madeira tratado e a celulose modificada;
- Caracterizar o amido de mandioca e o resíduo de mandioca;
- Sintetizar compósitos de poliuretano utilizando amido e resíduo de mandioca,
- Estudar as propriedades adsorptivas dos compósitos em relação ao corante têxtil Amarelo Procion HE 4R e biodiesel.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1. Resíduo de madeira

O resíduo de madeira foi cedido pelo CETEC – Central de Tratamento de Resíduos Industriais, e é constituído de restos de madeira, pó de serra e serragens, provenientes das indústrias moveleiras da região de Arapongas, estado do Paraná. Os reagentes utilizados nos procedimentos a seguir são todos da Synth[®], com exceção do 4,4 - Metileno difenildiisocianato, da Sigma-Aldrich[®].

4.1.1. Tratamento químico do resíduo de madeira

As amostras foram moídas em Moinho de facas Marconi[®] e lavadas inicialmente com água corrente, posteriormente com água destilada por 1 h sob agitação e secas em estufa a 105 °C até peso constante.

Para a retirada das impurezas e obtenção de um produto mais puro em celulose, o resíduo foi imerso em uma solução de ácido peracético, C₂H₄O₃, obtido através da mistura de 500,0 mL de ácido acético glacial, 380,0 mL de peróxido de hidrogênio e 120,0 mL de água, por 24 h com agitação e temperatura constante a 60 °C.

Após este processo, o resíduo foi lavado em água corrente, utilizando-se filtração à vácuo, até pH próximo de 7,00. Em seguida secou-se em estufa a 105 °C por 24 h (Domingos, 2010). O produto obtido foi chamado de madeira macerada (MM). Após o processo de branqueamento, a madeira contém basicamente celulose.

4.1.2. Determinação do índice de hidroxila da celulose

A determinação do índice de hidroxila consiste na esterificação dos grupos hidroxila da celulose com solução de anidrido acético em piridina sob condição de refluxo, e posteriormente, na titulação para quantificação.

Preparou-se uma solução acilante com 100,0 mL de piridina (C₅H₅N), e 14,0 mL de anidrido acético (C₄H₆O₃). Em 10,0 mL desta mistura adicionou-se 1,0 g de MM, a solução foi mantida durante 90 min sob aquecimento e refluxo a 120°C. Adicionou-se então 5,0 mL de água destilada e 25,0 mL de acetona, C₃H₆O. Esta solução foi então titulada com hidróxido de sódio (NaOH) 0,50 mol L⁻¹, previamente padronizado com biftalato de potássio (C₈H₅O₄K) usando como indicador fenolftaleína 1,0% em álcool. O procedimento foi realizado também sem amostra para obter uma prova em branco. Para o cálculo do índice de OH foi utilizada a Equação 1 (ASTM, 1980).

$$I_{OH} = \frac{(V_b - V_a) * M * 56,11}{m_a} \quad (1)$$

Em que:

I_{OH} = índice de hidroxila, em mg KOH g⁻¹;

V_b = volume consumido da solução de NaOH pela prova em branco;

V_a = volume consumido da solução de NaOH pela amostra;

M = molaridade da solução de NaOH (mol L⁻¹);

m_a = massa da amostra em g,

56,11 = massa molar do KOH, em g mol⁻¹.

O valor obtido para 2,0 g de celulose foi de $3,3 \cdot 10^{-2}$ mol de OH.

4.1.3. Modificação da madeira macerada

Utilizou-se o 4,4 - Metileno difenildiisocianato (MDI) para modificar a MM. A quantidade de MDI necessária para a modificação foi calculada com base no índice de hidroxila descrito anteriormente. Na modificação foram usados 2,0 g de MM ou celulose, o que corresponde a $3,3 \cdot 10^{-2}$ mol de OH, pois 180 g de celulose (1 mol) possuem 3 mols de OH. A tabela 1 apresenta as proporções dos grupos hidroxila (OH) e isocianato (NCO) utilizadas para realizar a modificação da celulose.

Tabela 1. Quantidade de MDI utilizada para a modificação da celulose.

Proporção OH:NCO	Quantidade de MDI (mol)	Quantidade de MDI (g)
3:3 ou 1:1	$3,3 \cdot 10^{-2}$	8,25
3:1	$1,1 \cdot 10^{-1}$	2,75

OH:NCO = hidroxila:isocianato

MDI = 4,4 - Metileno difenildiisocianato

Em um balão de três bocas foram colocados 2,0 g de MM e 50,0 mL de acetato de etila ($C_4H_8O_2$). O sistema foi mantido sob aquecimento a $75^\circ C$ e agitação constante por 30 min. Foram adicionados 8,25 g de MDI e 3 gotas do catalisador octanoato de estanho. Essa mistura foi mantida por 3 h sob agitação e aquecimento a $75^\circ C$. Após a reação, filtrou-se a vácuo e lavou-se com acetato de etila em refluxo por 3 h. Deixou-se secar em estufa a $105^\circ C$ até peso constante. O produto desta modificação foi chamado de celulose 1:1 (OH:NCO). A estrutura da celulose ligada as moléculas de MDI através dos grupo NCO está apresentada na Figura 4. O procedimento foi repetido, mas usando-se 2,75 g de MDI. O produto desta modificação foi chamado de celulose 3:1 (OH:NCO).

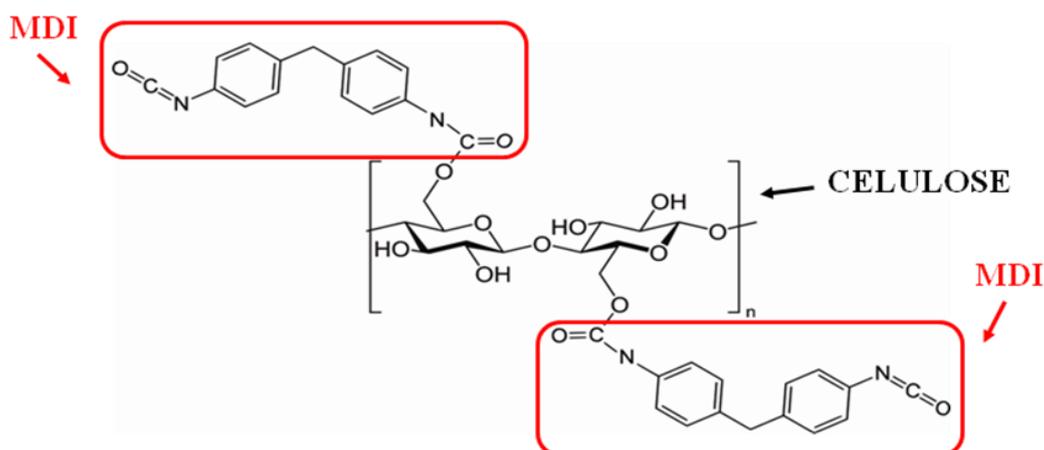


Figura 4: Estrutura da celulose modificada com MDI. Fonte: o autor.

4.2. Síntese dos compósitos

Para a síntese dos compósitos foram utilizados polietileno glicol (PEG 1500), MDI, catalisador octanoato de estanho, polidimetil siloxano (PDMS) e glicerol. O amido utilizado para a síntese do compósito de poliuretano/amido foi

o amido de mandioca e o resíduo utilizado para a síntese do compósito de poliuretano/resíduo foi o resíduo de mandioca, ambos cedidos pela Inpal Química Industrial LTDA, sediada em São Tomé, estado do Paraná. O resíduo de mandioca é a biomassa que restou após a extração do amido. Esse resíduo é vendido para produtores rurais que o utilizam para incrementar a ração dos animais.

A fim de obter a maior quantidade possível de substituição do polioliol (PEG) pelo amido e resíduos utilizados, foram testadas diferentes quantidades de resíduo de madeira, amido e resíduo de mandioca na síntese dos compósitos.

4.2.1. Síntese dos compósitos de poliuretano/madeira

Os compósitos de poliuretano foram sintetizados sem celulose, com MM, com celulose 1:1 e celulose 3:1, originando quatro tipos de espumas. A melhor formulação de compósito foi obtida com 0,10 g de MM ou celulose modificada.

Pesou-se 6,0 g de PEG 1500 em um recipiente e 3,0 g de MDI em outro recipiente e sob aquecimento brando aguardou-se até total fusão do polioliol e MDI. Após a fusão, adicionou-se 0,60 mL de PDMS e 0,10 mL de glicerol no PEG 1500 e homogeneizou-se. Quando se utilizou a celulose, pesou-se 0,10 g, sendo MM ou celulose 1:1 ou celulose 3:1, e adicionou-se também ao PEG 1500. Ao MDI, 0,3 mL de octanoato de estanho foram misturados e homogeneizados. Essa mistura foi adicionada ao polioliol e agitada vigorosamente com o auxílio de um bastão de vidro até o início do crescimento da espuma. A espuma foi então deixada em repouso a temperatura ambiente por 24 h.

A espuma sem celulose (Figura 5) foi denominada EPU, a espuma com MM foi denominada EPUMM, com celulose 1:1 EPU 1:1 e com celulose 3:1 EPU 3:1.



Figura 5. Espuma de poliuretano (EPU). Fonte: o autor.

4.2.2. Síntese do compósito de poliuretano/amido

Para avaliar a quantidade máxima de amido possível de substituir o reagente PEG, testou-se formulações contendo de 20% a 40% de amido do total da espuma, sendo os outros reagentes usados na síntese e suas quantidades iguais aos da EPU, espuma sem biomassa. Substituições acima de 25% de amido mostraram que o crescimento da espuma decaiu, como evidenciado pela Figura 6, e ela se tornava bastante rígida, por isso, escolheu-se a espuma com 25% de amido, o que representa 40% do total (6,0 g) de PEG usado para sintetizar a EPU.

Pesou-se 3,6 g de PEG e sob aquecimento brando, em chapa de aquecimento, aguardou-se até sua total fusão. Em outro recipiente pesou-se 3,0 g de MDI e sob aquecimento brando aguardou-se até sua total fusão. Após a fusão, adicionou-se 0,60 mL de PDMS, 0,10 mL de glicerol e 2,4 g de amido de mandioca no PEG e homogeneizou-se. Ao MDI, 0,3 mL de octanoato de estanho foi adicionado e misturado e vertido sobre a mistura com PEG, agitou-se vigorosamente com o auxílio de um bastão de vidro até o início do crescimento da espuma. Aguardou-se 24 h para uso da espuma. A espuma com amido foi denominada EPUA.

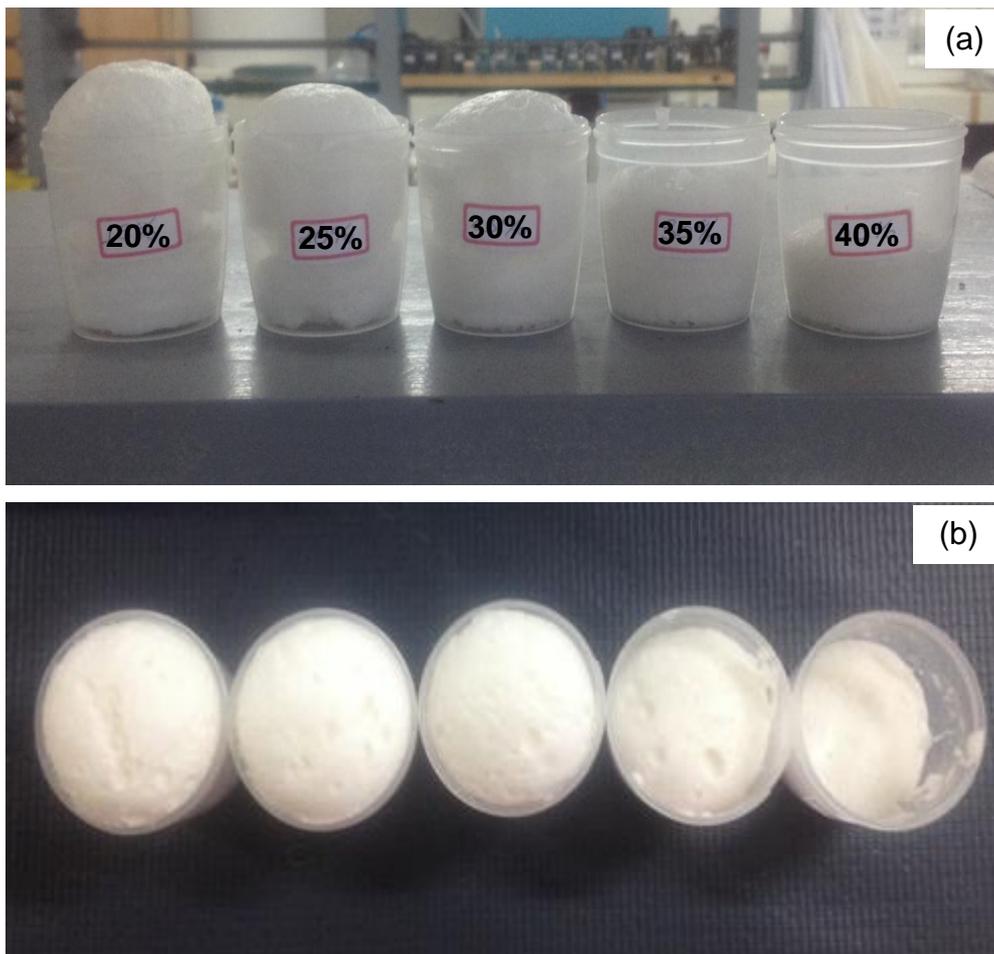


Figura 6: Compósitos de poliuretano contendo de 20% a 40% de amido, da esquerda para a direita: (a) Vista frontal e (b) Vista superior. Fonte: o autor.

4.2.3. Síntese do compósito de poliuretano/resíduo de mandioca

O resíduo de mandioca foi cedido na forma de uma massa pastosa e bastante úmida, por isso foi seco em estufa a 60 °C, triturado em almofariz e peneirado em 35 mesh.

Para avaliar a quantidade máxima de resíduo de mandioca possível de substituir o reagente PEG, testou-se formulações contendo cerca de 15% e 20% de resíduo do total da espuma, sendo os outros reagentes usados na síntese e suas quantidades iguais aos da EPU. Formulações com mais de 20% de resíduo não foram possíveis, com 20% já não houve um crescimento significativo da espuma. Portanto, escolheu-se o compósito com 15% (Figura 7) de amido, o que representa 23% do total (6,0 g) de PEG utilizado na síntese da EPU.

Pesou-se 4,6 g de PEG e sob aquecimento brando, em chapa de aquecimento, aguardou-se até sua total fusão. Em outro recipiente pesou-se 3,0 g de MDI e sob aquecimento brando aguardou-se até sua total fusão. Após a fusão, adicionou-se 0,60 mL de PDMS, 0,10 mL de glicerol e 1,4 g de resíduo de mandioca no PEG e homogeneizou-se. Ao MDI, 0,3 mL de octanoato de estanho foi adicionado e misturado e vertido sobre a mistura com PEG, agitou-se vigorosamente com o auxílio de um bastão de vidro até o início do crescimento da espuma. Aguardou-se 24 h para uso da espuma. A espuma com resíduo foi denominada EPUR.



Figura 7: Compósito poliuretano/resíduo de mandioca. Fonte: o autor.

4.3. Caracterização do material

A caracterização do resíduo da madeira, MM, celulose 1:1, celulose 3:1, amido de mandioca e resíduo de mandioca foi realizada com as técnicas descritas a seguir.

4.3.1. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR foram realizadas utilizando o equipamento FTIR BOMEM-MB-100- Hartmann&Braun, sob as condições de 36 scans/min,

resolução de 8 cm^{-1} , faixa de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} pastilha de 100mg de KBr, 3 mg de amostra, 13 mm de diâmetro e 2 mm de espessura.

4.3.2. Ressonância Magnética Nuclear (RMN ^{13}C)

As análises de RMN ^{13}C foram realizadas com o espectrofotômetro de RMN ^{13}C Marca Varian, Modelo Mercury Plus, 300 MHz. Frequência de ^{13}C = 75,457 MHz. A sonda utilizada foi a sonda de sólidos CPMAS, 7 mm, rotor de nitreto de silício, 7 mm, com tampa de Kel-F.

Foi utilizada a técnica de CPMAS (*Cross Polarization Magic Angle Spinning*) com os seguintes parâmetros: tempo de relaxação 3.000 seg., pulso 90.0° , tempo de aquisição 0.050 seg., amplitude 100.0 kHz e 1744 repetições. A referência externa foi o espectro do hexametilbenzeno, com sinal da metila em 17,3 ppm.

4.3.3. Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas foram feitas em equipamento da SHIMADZU, modelo TGA-50, com célula de platina, as amostras aquecidas a $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ sob atmosfera de nitrogênio, temperatura inicial de 20°C e final de $800\text{ }^\circ\text{C}$ e taxa de fluxo de $20,00\text{ mL min}^{-1}$, obtendo-se as curvas de perda de massa em função da temperatura. A temperatura máxima de decomposição de cada amostra foi obtida por meio da curva da derivada.

4.3.4. Ponto de carga zero (pH_{PCZ})

O pH_{PCZ} da EPU, EPUMM, EPU 1:1, EPU 3:1 e EPUA, foi determinado por titulação potenciométrica. Foram usadas três soluções de NaCl nas concentrações $1 \cdot 10^{-1}\text{ mol L}^{-1}$, $1 \cdot 10^{-2}\text{ mol L}^{-1}$ e $1 \cdot 10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$. Uma amostra de 0,50 g de espuma foi adicionada para cada solução contendo o eletrólito. Os sistemas permaneceram em repouso por 72 h antes do pH ser ajustado para 2. Cada solução foi titulada com solução $0,01\text{ mol L}^{-1}$ de NaOH. O pH_{PCZ} é

determinado graficamente, no gráfico de pH versus volume de NaOH, o ponto em que as três curvas das três soluções de NaCl se cruzam é o valor do pH_{PCZ} .

4.4. Adsorção do corante Amarelo Procion HE 4R

Para os estudos de adsorção utilizou-se o corante reativo Amarelo Procion HE 4R (AP) (Figura 8(a)), bastante utilizado nas tinturarias de indústrias têxteis e contém os principais grupamentos característicos do grupo dos reativos, como evidenciado na Figura 8(b).

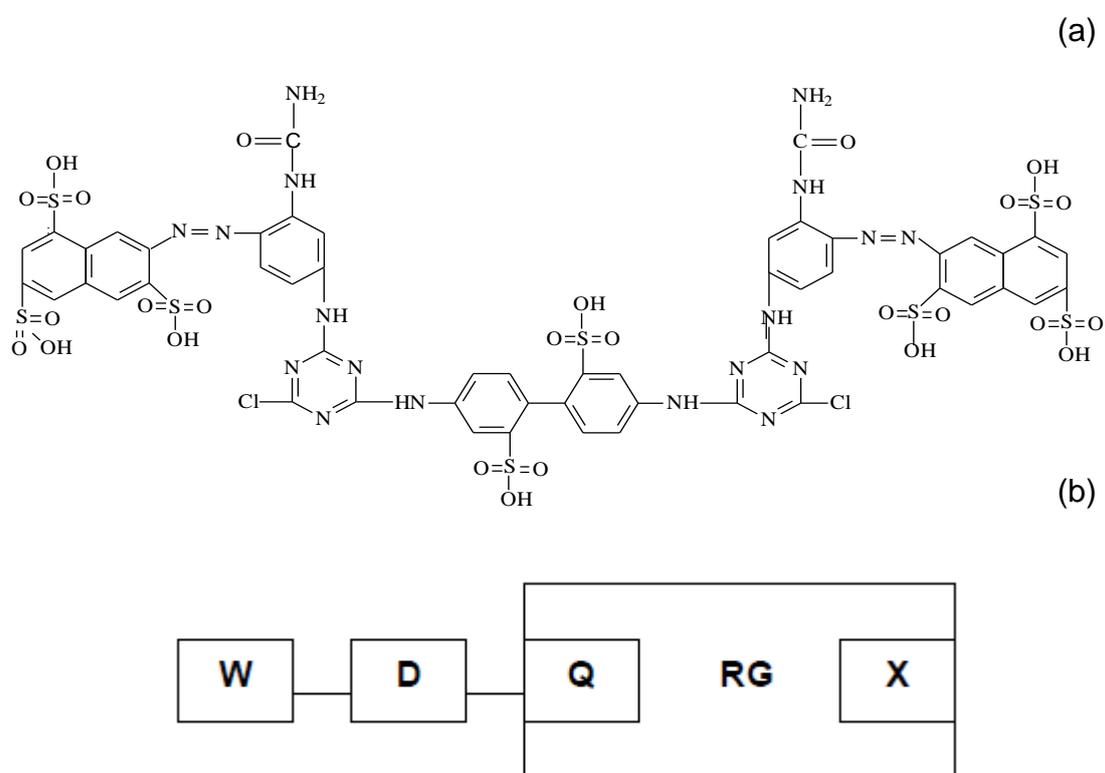


Figura 8. (a) Estrutura química do corante Amarelo Procion HE 4R e (b) estrutura geral de um corante reativo: **(W)** são os grupos que conferem solubilidade em água (Ex.: grupamentos sulfônicos); **(D)** são os grupamentos cromóforos (Ex.: azo, antraquinona); **(Q)** são os grupamentos que servem de pontes de ligação (Ex.: $-NH-$, $-N-$, $CHx-$); **(RG)** são os grupos reativos eletrofílicos (Ex.: grupamentos N- heterocíclicos); **(X)** são os grupos nucleófilos que servem para dar mais estabilidade à molécula na forma aniônica (Ex.: Cl^- , Br^- , F^-) (Zollinger, 1991).

Preparou-se uma solução 30 mg L⁻¹ do corante AP em água destilada e efetuou-se a varredura na faixa de 300 a 700 nm em espectrofotômetro UV/Vis, PerkinElmer, modelo Lambda 25, obtendo-se o pico de absorvância máxima em 412,4 nm. Os estudos de adsorção foram feitos com todas as espumas: EPU, EPUMM, EPU 1:1, EPU 3:1, EPUA e EPUR.

4.4.1. Influência do pH na adsorção do corante HE 4R

Para avaliar o efeito do pH na adsorção, preparou-se uma solução do corante AP na concentração de 1,0 g L⁻¹ e ajustou-se a força iônica com KCl 0,10 mol L⁻¹. A partir desta solução foi preparada uma curva de calibração na faixa de 5,0 mg L⁻¹ a 50 mg L⁻¹.

Soluções aquosas 30 mg L⁻¹ de corante foram preparadas e ajustadas a valores de pH entre 2,0 e 9,0. Foram adicionados 10,0 mL da solução com o pH ajustado e 0,12 g de espuma em tubos do tipo falcon, a avaliação foi feita em triplicata para cada pH.

Os tubos foram tampados e dispostos horizontalmente em agitador mecânico tipo Incubadora Shaker da Novatecnica[®], modelo NT 712, por 8 h. A espuma foi então retirada e uma alíquota da solução restante foi utilizada para leitura em espectrofotômetro no comprimento de onda de 412,4 nm. O valor da concentração após a adsorção foi calculado utilizando-se a equação da curva analítica e estes valores foram então utilizados para calcular a quantidade de corante adsorvido por quantidade de adsorvente (Q_e) segundo a Equação 2.

$$Q_t = \frac{(C_i - C_f) * V_{solução}}{m_{espuma}} \quad (2)$$

Em que:

Q_t = quantidade de corante adsorvido por adsorvente (mg g⁻¹);

C_i = concentração inicial da solução do corante (mg L⁻¹);

C_f = concentração final da solução do corante (mg L⁻¹);

V_{solução} = volume da solução de corante (L),

m_{espuma} = massa de espuma utilizada (g).

4.4.2. Estudo cinético de adsorção do corante HE 4R

O estudo cinético foi realizado fixando-se o pH em 5,00 e testou-se os tempos de adsorção de 5, 10, 15, 30, 60, 120, 240, 480, 960 e 1440 min. Este estudo foi realizado para cada tipo de espuma com soluções do corante na concentração de 30,0 mg L⁻¹ e 100,0 mg L⁻¹, em triplicata para cada tempo. Foram adicionados 10,0 mL da solução com o pH ajustado e 0,12 g de espuma em tubos do tipo falcon. Os tubos foram tampados e dispostos horizontalmente em agitador mecânico Shaker da Novatecnica[®], modelo NT 712. Após cada tempo, a espuma foi retirada e uma alíquota da solução restante foi utilizada para leitura em espectrofotômetro no comprimento de onda de 412,4 nm. Calculou-se para cada tempo a quantidade de AP adsorvido pela espuma segundo a Equação 3.

$$Q_t = \frac{(C_i - C_f) * V_{solução}}{m_{espuma}} \quad (3)$$

Em que:

Q_t = quantidade de corante adsorvido por adsorvente em determinado tempo t (mg g⁻¹);

C_i = concentração inicial da solução do corante (mg L⁻¹);

C_f = concentração final da solução do corante (mg L⁻¹);

$V_{solução}$ = volume da solução de corante (L),

m_{espuma} = massa de espuma utilizada (g).

Os dados cinéticos foram ajustados de acordo com os modelos lineares de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem conforme as Equações 4 e 5, respectivamente.

$$\ln q_{e,cal} = \ln(q_{e,exp} - q_t) + k_1 t \quad (4)$$

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

Em que:

$q_{e,cal}$ é a quantidade de corante adsorvido no equilíbrio por quantidade de adsorvente, obtida pelo ajuste ao modelo (mg g^{-1});

$q_{e,exp}$ é a quantidade de corante adsorvido no equilíbrio por quantidade de adsorvente, obtida experimentalmente (mg g^{-1});

q_t é a quantidade de corante adsorvido no tempo t (mg g^{-1});

k_1 e k_2 são constantes cinéticas;

t é o tempo de adsorção;

4.4.3. Isotermas de adsorção do corante HE 4R

O estudo isotérmico foi realizado fixando-se o pH em 5,00 e o tempo em 8 h. Testou-se em triplicata as concentrações iniciais de corante fixadas em 10, 20, 30, 40, 60, 80, 90 e 100 mg L^{-1} . Este estudo foi realizado para cada tipo de espuma. Foram adicionados 10,0 mL da solução com o pH ajustado e 0,12 g de espuma em tubos do tipo falcon. Os tubos foram tampados e dispostos horizontalmente em agitador mecânico Shaker. Terminado o tempo de agitação, foi retirada uma alíquota da solução e feita a leitura em espectrofotômetro no comprimento de onda de 412,4 nm. Este valor de absorção foi convertido para concentração e calculou-se para cada concentração inicial, a quantidade de AP adsorvido pela espuma conforme a Equação 3.

Os dados foram ajustados de acordo com o modelos linear de isoterma de Langmuir (Equações 6 e 7) e isoterma de Freundlich (Equação 8).

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{Q_m K_a} \frac{1}{C_e} \quad (6)$$

$$R_L = \frac{1}{1 + K_a C_0} \quad (7)$$

Em que:

Q_e = quantidade de corante adsorvido no equilíbrio por quantidade de adsorvente (mg g^{-1});

Q_m = capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1});

K_a é a constante de Langmuir;

C_e é a concentração da solução no equilíbrio (mg L^{-1});

R_L é o fator de separação,

C_0 é a concentração inicial da solução (mg L^{-1}).

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (8)$$

Em que K_f e n_f são constantes de Freundlich.

4.5. Adsorção do biodiesel B 100

O biodiesel utilizado foi cedido pela BSBIOS, indústria que produz biodiesel a partir do óleo extraído da soja e da gordura animal, localizada no município de Marialva, estado do Paraná. O biodiesel usado foi o B100, biodiesel puro, não misturado com diesel. A avaliação das proporções entre biodiesel e água foi feita com a EPU e após a escolha da melhor proporção, o estudo cinético foi realizado com a EPU e a EPUR.

4.5.1. Ensaios variando-se a proporção entre biodiesel e água

Foram realizados ensaios nos quais foram adicionados biodiesel em água, simulando um ambiente aquático contaminado por esse combustível. As misturas com biodiesel e água foram preparadas mantendo-se o volume total em 10,0 mL (Tabela 2). Foram adicionados 10,0 mL da solução e 0,12 g de

espuma em tubos do tipo falcon. Os tubos foram tampados e dispostos horizontalmente em agitador mecânico Shaker. A agitação durou 24 h.

Após a agitação da mistura, analisou-se o teor de óleos e graxas pela extração de biodiesel com hexano usando o método descrito em *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater 12th*, método 5520 (APHA, 1992). Por esse método extraiu-se o biodiesel que restou na água após a adsorção.

Tabela 2. Proporções entre biodiesel e água usadas na adsorção de biodiesel pelas espumas EPU e EPUR.

Volume (biodiesel:água) (mL)	Quantidade inicial de biodiesel (g)
2,00 : 8,00	1,7310
1,50 : 8,50	1,3130
1,00 : 9,00	0,8910
0,50 : 9,50	0,4484

4.5.2. Estudo cinético de adsorção do biodiesel

A fim de se estudar a cinética de adsorção do biodiesel pela EPU e EPUR, foram realizados ensaios variando o tempo de agitação em 1, 2, 4, 6, 8, 16 e 24 h. Os ensaios foram desenvolvidos em triplicatas e a proporção biodiesel:água utilizada foi 0,50:9,50 (mL:mL) e para cada amostra o volume de biodiesel foi pesado ($0,4350 \pm 0,0062$ g) e a mistura colocada em tubos falcon. Para adsorver o biodiesel foram adicionados 0,12 g de espuma em cada tubo. Os tubos foram agitados em incubadora Shaker. Para os cálculos de adsorção analisou-se o teor de óleos e graxas pela extração de biodiesel com hexano usando-se o método descrito em: *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater 12th*, método 5520 (APHA, 1992).

5. Resultados e discussão

5.1. Caracterização do material

5.1.1. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

O tratamento químico do resíduo de madeira com peróxido em meio ácido teve a finalidade de expor os grupos hidroxila para servir como sítios de ligação para a reação com o MDI. Esse tratamento extraiu substâncias da superfície das fibras tais como ceras e parte da hemicelulose e lignina, conforme exemplo da Figura 9 (Rowell, 2005; Wilpiszewska e Spychaj, 2007; Ek et al., 2009).

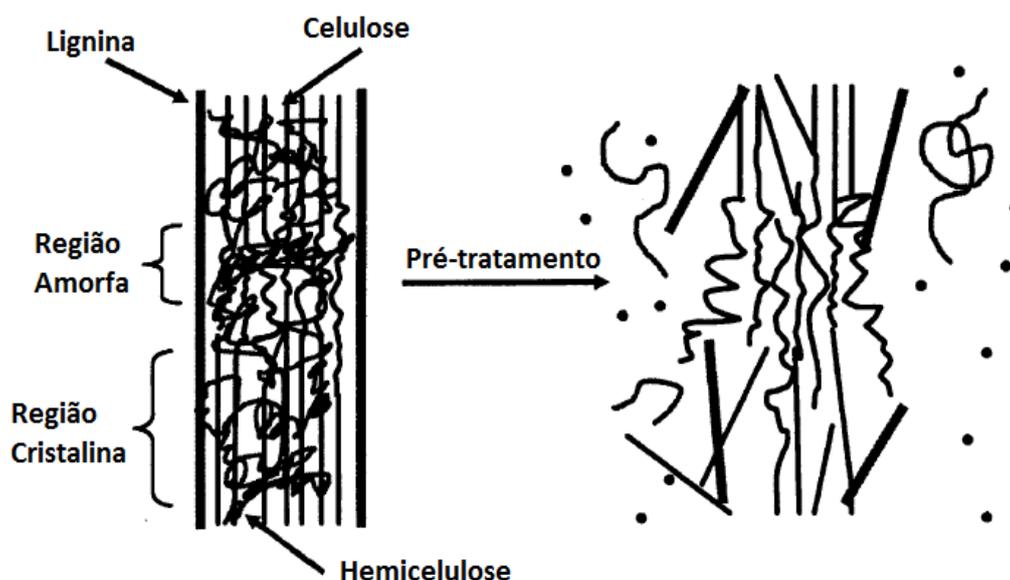


Figura 9. Representação esquemática do pré-tratamento da celulose (Mosier et al., 2005).

A Figura 10 mostra uma comparação entre a madeira macerada e as modificações químicas realizadas. A maceração da madeira é visível quando se compara os espectros do resíduo de madeira e da MM, conforme disposto na Figura 10(A). O desaparecimento da banda em 1507 cm^{-1} referente à ligação C=C do anel benzênico e em 1229 cm^{-1} referente à ligação C-O é atribuída à remoção da lignina presente no resíduo de madeira.

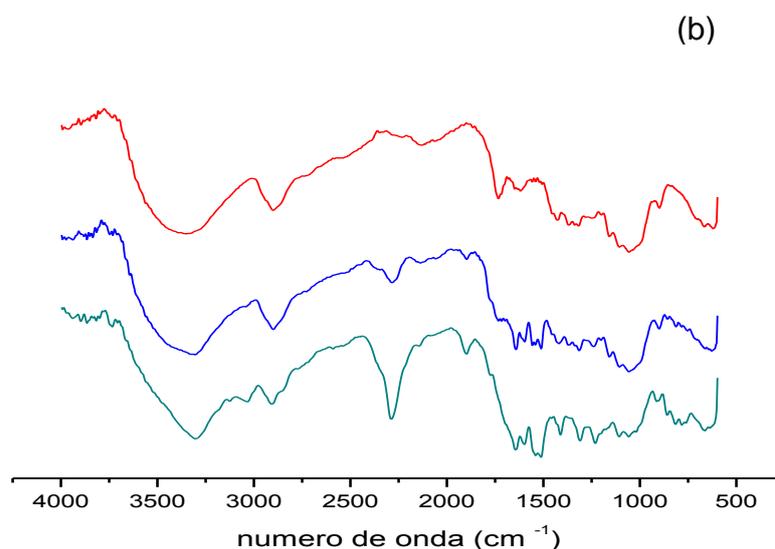
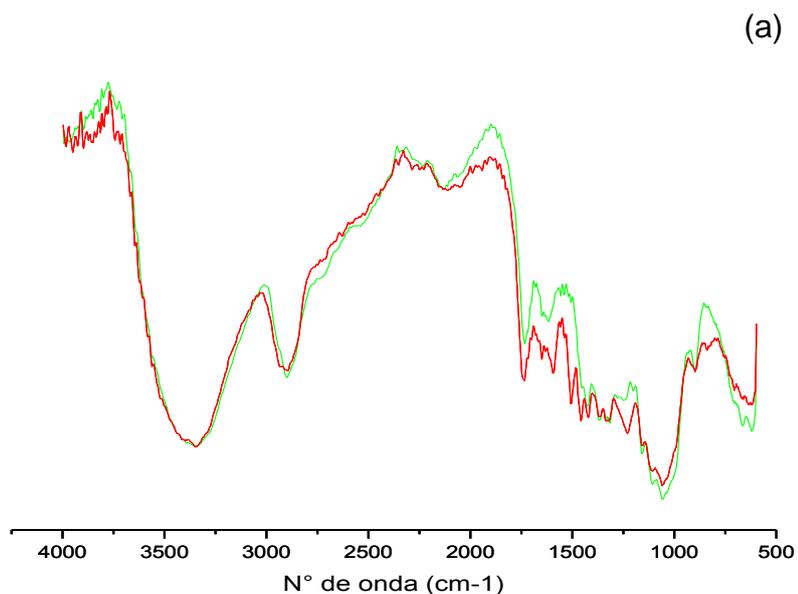


Figura 10. Espectro de FTIR da (a) MM e do resíduo de madeira. (— Madeira Macerada; — Resíduo Madeira) e (b) MM e as modificações do resíduo de madeira (— Madeira Macerada; — Celulose 1:1; — Celulose 3:1).

Ao realizar a reação da MM com MDI, o grupamento NCO presente no MDI se liga às hidroxilas da celulose, presente na MM. Esta modificação é claramente visível ao se analisar o espectro de infravermelho para a MM e para a celulose 3:1 conforme Figura 11. Observa-se o surgimento de dois pequenos sinais em 3125 e 3040 cm^{-1} relacionado à ligação de hidrogênio a um anel aromático. Outra evidência de que a modificação ocorreu efetivamente é a

presença do sinal estreito em 2290 cm^{-1} referente ao grupamento NCO livre. Também é possível visualizar picos em 1900 cm^{-1} e picos na região entre 740 e 860 cm^{-1} , atribuídos respectivamente à ligação C=C de anel aromático e deformações de ligações C-H fora do plano relacionadas à substituição do anel aromático (Stuart, 2004).

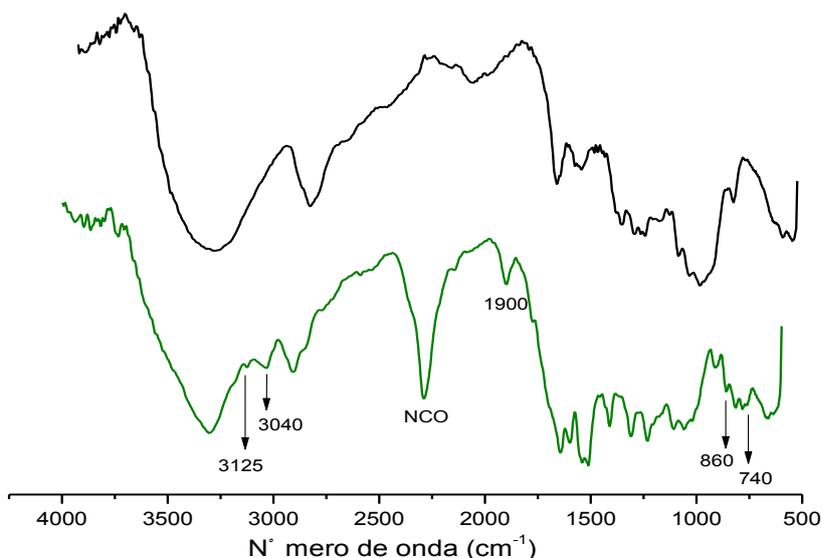


Figura 11. Espectro de FTIR da MM e do produto de modificação com MDI. (— Madeira Macerada; — Celulose 3:1).

O espectro de FTIR do resíduo de mandioca e amido de mandioca está disposto na Figura 12. No espectro pode ser observada uma banda larga entre 3000 e 3500 cm^{-1} correspondente ao estiramento dos grupos hidroxila O-H que participam da formação de ligações de hidrogênio intra e intermoleculares (Avilés, 2006). O pico em 2930 cm^{-1} é referente ao estiramento assimétrico C-H do grupo metila. A banda em 1635 cm^{-1} no espectro do resíduo e em 1640 no do amido é referente à água presente na amostra. A banda próxima de 1450 pertence à deformação angular da ligação C-H e entre 950 e 1150 cm^{-1} aparecem os estiramentos de álcoois secundários e primários e de éteres (C-O-C) presentes nas cadeias poliméricas do amido, observou-se um pico mais intenso na região de 1000 cm^{-1} tanto no amido como no resíduo referente a estes estiramentos (Kaewtatip e Tanrattanakul, 2008).

A banda em 1047 cm^{-1} corresponde à parte ordenada ou cristalina do amido e a banda em 1020 cm^{-1} é característica da parte amorfa ou desordenada (Smits et al., 1998; Shi et al., 2007). Os espectros do amido e resíduo são bastante semelhantes, o resíduo contém em torno de 30% de amido, segundo análise feita pela INPAL, que forneceu o resíduo.

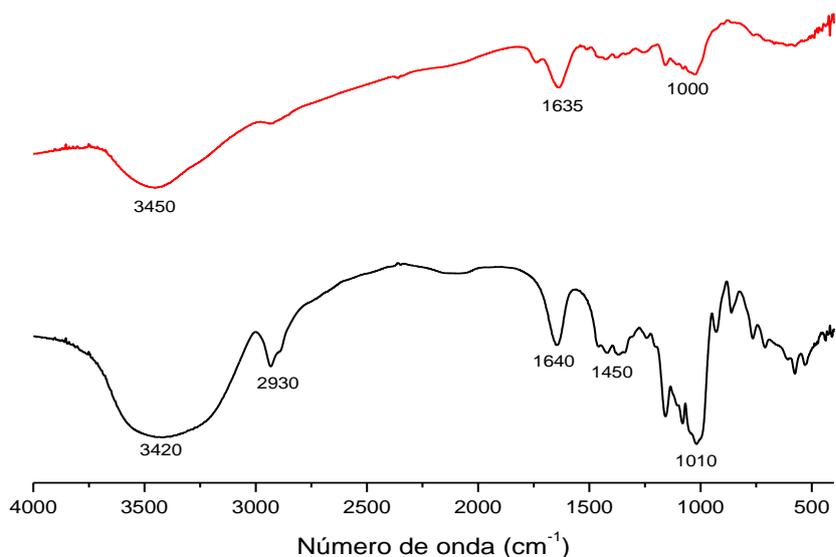


Figura 12: Espectro de FTIR do resíduo de mandioca e amido de mandioca (— Resíduo; — Amido).

5.1.2. Ressonância Magnética Nuclear (RMN ^{13}C)

O espectro obtido para a MM (Figura 13) está de acordo com a literatura para a estrutura da celulose (Liu, 2006). Os picos mais intensos referentes aos carbonos da celulose aparecem entre 60 e 110 ppm. O sinal em 65 ppm é referente ao C6. Em 72 e 75 ppm estão os sinais dos carbonos C2,3 e 5. O sinal em 89 ppm está associado ao C4 e o sinal em 103 ppm é referente ao carbono C1 (Macomber, 1998).

Devido à ausência de sinais em 56 ppm e 110 a 160 ppm, relacionados a grupos aromáticos da lignina, é possível afirmar que a sua remoção foi efetiva.

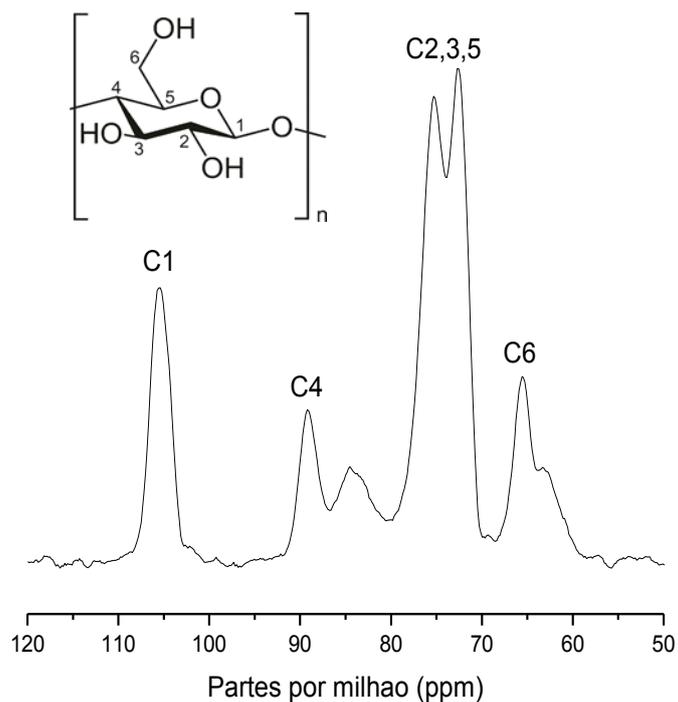


Figura 13. Espectro de RMN ¹³C da MM e detalhe com estrutura do monômero da celulose.

A presença de picos na região entre 110 e 200 ppm na celulose 3:1, evidenciados na Figura 14(b), indica a modificação da estrutura da MM pelo MDI. Os três picos em 136, 129 e 124 ppm, evidentes na Figura 14(a) e 14(b), são referentes à parte aromática do MDI contendo NCO livre, enquanto que os três picos entre 170 e 200, são referentes ao carbono da carbonila formado após a reação do MDI com o grupo -OH da celulose.

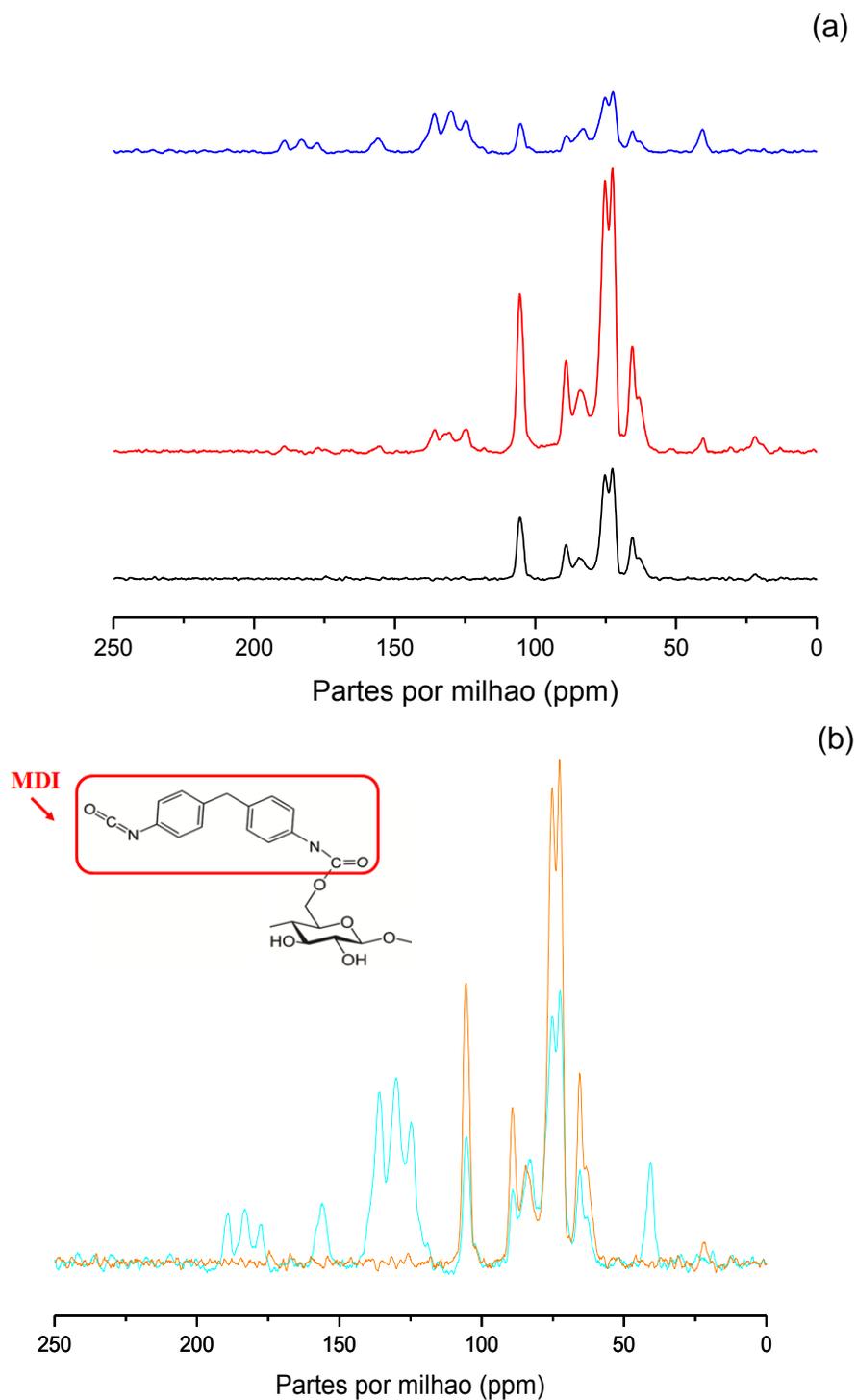


Figura 14. Espectro de RMN ^{13}C das (a) modificações da celulose (— Celulose 3:1; — Celulose 1:1; — Madeira Macerada); e da (b) MM e celulose 3:1 (— Madeira Macerada; — Celulose 3:1), detalhe com estrutura da celulose modificada com MDI.

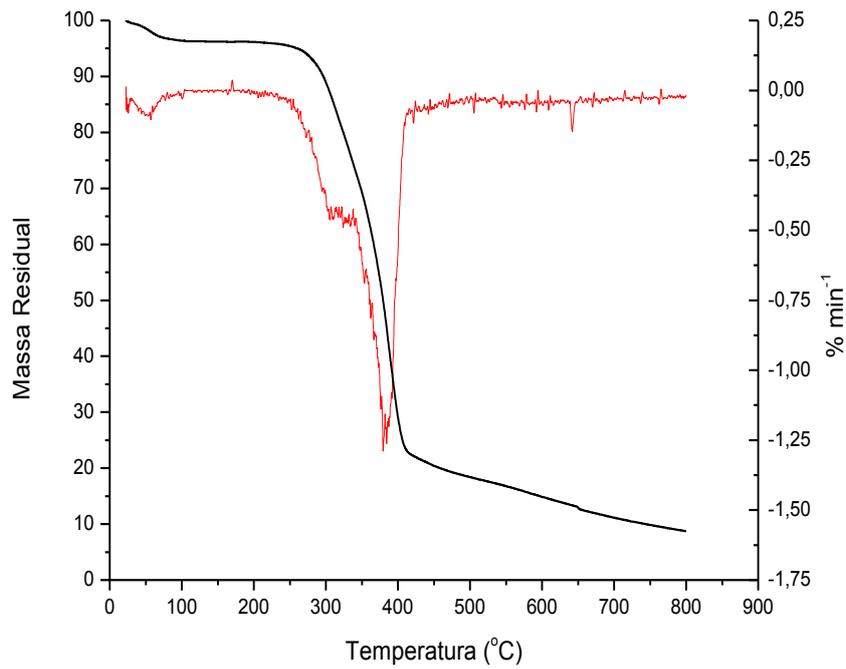
5.1.3. Análise Termogravimétrica (TGA)

A região de pirólise das fibras lignocelulósicas ocorre na faixa de 220°C até 530°C, podendo variar dependendo do tipo de fibra e das condições empregadas na análise (Tomczk et al., 2007). Em geral os principais processos associados com os mecanismos de degradação de polissacarídeos são a desidratação e a despolimerização (Aggarwal e Dollimore, 1998; Rudnik, 2007). A despolimerização da hemicelulose ocorre entre 180 e 350°C, a clivagem randômica das ligações glicosídicas presentes na celulose ocorrem entre 275 e 350°C e a degradação da lignina ocorre entre 250 e 500°C. A faixa de temperatura entre 240-350°C está relacionada à decomposição da celulose (Kim, 2006).

É possível notar a perda de água tanto para o resíduo (Figura 15(a)) quanto para a MM (Figura 14(b)) em aproximadamente 100°C e o início da degradação da amostra em aproximadamente 250°C. Para o resíduo da madeira, esse processo se dá em duas etapas. Primeiramente ocorre a degradação da hemicelulose na temperatura de 300°C e isso é visível pelo pequeno ombro na curva da derivada. Ao redor de 350°C ocorre a principal degradação da celulose e um pico significativo surge, correspondente à máxima taxa de decomposição. Esta segunda etapa é idêntica para ambas as amostras.

Observa-se na Figura 15(b), o desaparecimento do ombro referente à degradação da hemicelulose e uma pequena diminuição na estabilidade térmica, evidenciada pelo deslocamento do pico máximo de 379°C para 344°C. Esse comportamento era esperado e comprova a remoção da hemicelulose no processo de maceração do resíduo de madeira.

(a)



(b)

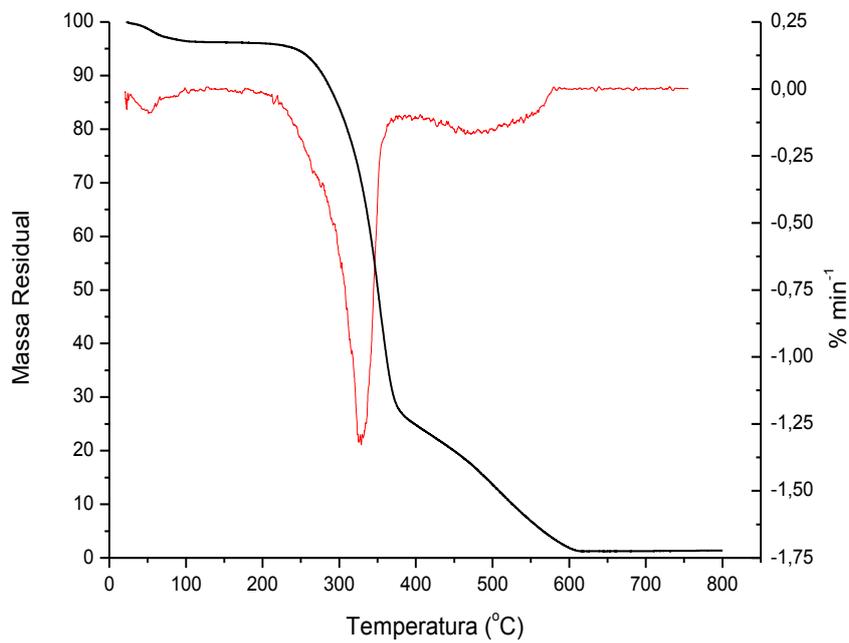


Figura 15. Análise termogravimétrica do (a) resíduo de madeira e sua derivada (— Resíduo Madeira; — DTG) e da (b) MM e sua derivada. (— Madeira Macerada; — DTG).

Após a modificação da celulose, observa-se um leve incremento na estabilidade térmica, conforme disposto na Figura 16.

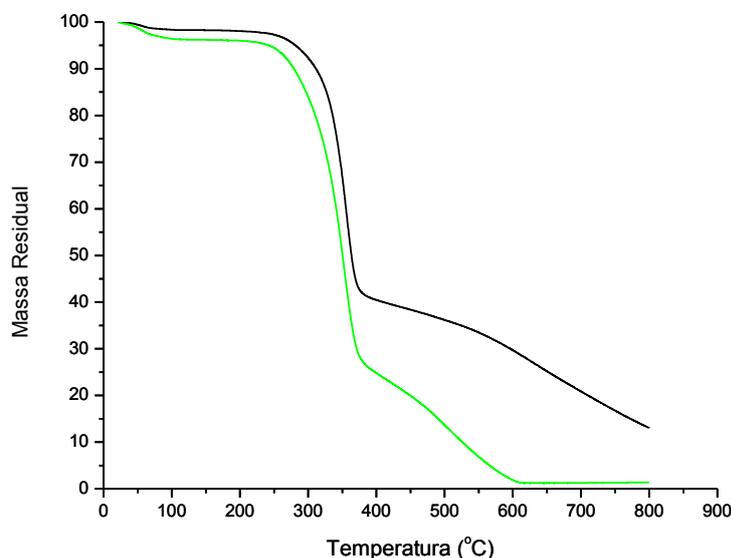


Figura 16. Análise termogravimétrica da MM e da celulose 3:1. (— Madeira Macerada; — Celulose 3:1).

Na análise termogravimétrica do amido e resíduo de mandioca (Figura 17), observa-se uma perda de 9% em torno de 100°C, devido à evaporação de água. É possível notar o início da degradação do amido e resíduo de mandioca em torno de 250°C. A degradação do amido ocorreu a 310 °C e apresentou uma perda de massa de 28%, estando de acordo com Thiebaud et al. (1997) e Rajan et al. (2008), que encontraram que a degradação do amido ocorreu a 330°C com perda de massa de 28% e a 280 °C com perda de 30%, respectivamente.

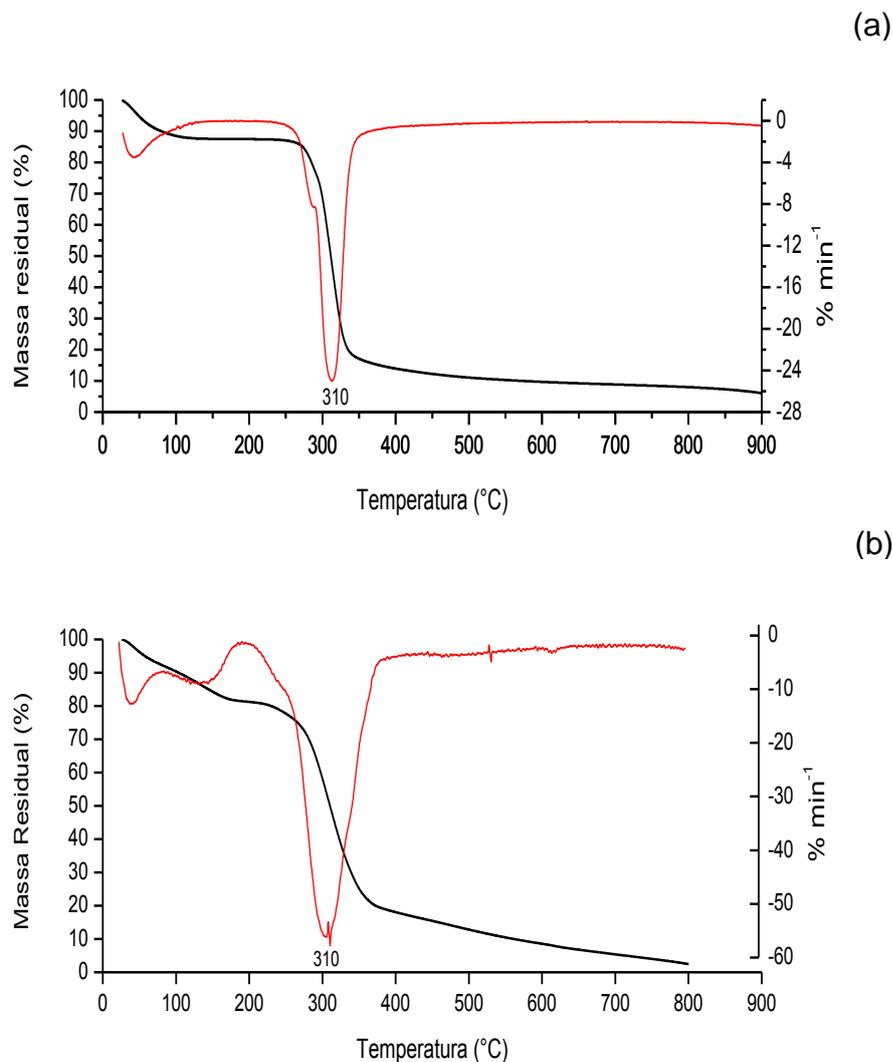


Figura 17. Análise termogravimétrica do (a) amido de mandioca e sua derivada (— Amido de mandioca; — DTG) e (b) resíduo de mandioca e sua derivada (— Resíduo de mandioca; — DTG).

5.1.4. Ponto de carga zero (pH_{PCZ})

No processo de adsorção, a carga da superfície do adsorvente e o grau de ionização da espécie adsorvida são afetadas pelo valor de pH. O pH_{PCZ} é um importante parâmetro para prever a carga da superfície do adsorvente em relação ao pH (Silveira Neta et al., 2011). Em pH abaixo do pH_{PCZ} (presença de íons H^+), a superfície adsorvente favorece a adsorção aniônica, e em pH acima do pH_{PCZ} (presença de OH^-), a adsorção catiônica é mais favorável (Huang e Stumm, 1973). Quando o pH está abaixo do pH_{PCZ} , a superfície da espuma

está positivamente carregada e quando o pH está acima do pH_{PZC} , a superfície da espuma está negativamente carregada.

Os resultados do pH_{PCZ} estão apresentados na Tabela 3. O pK_a do corante AP é 9,75, quando o pK_a é maior que o pH do meio, as moléculas de corante estão na sua forma molecular, quando o pK_a é menor que o pH, as moléculas de corante estão ionizadas (Garcia, 2006).

Tabela 3. Valores de pH_{PCZ} para as espumas.

Espuma	pH_{PCZ}
EPU	6,0 - 6,5
EPUMM	3,0 - 4,0
EPU 1:1	2,5
EPU 3:1	7,0 - 8,0
EPUA	4,35

5.2. Adsorção do corante Amarelo Procion HE 4R

A Figura 18 apresenta a espuma antes e depois de utilizada nos processos de adsorção da solução aquosa do corante AP.



Figura 18. Espuma de poliuretano antes e depois da adsorção do corante Amarelo Procion HE 4R. Fonte: o autor.

5.2.1. Influência do pH na adsorção do corante HE 4R

Os espectros UV-vis obtidos para soluções do corante AP ajustadas a valores de pH de 2 a 9 não apresentaram deslocamento do comprimento de onda máximo de adsorção entre si, nos diferentes valores de pH.

Através dos dados apresentados na Figura 18, observa-se que o pH afeta diretamente a eficiência da adsorção pela EPU, EPUMM, EPUCEL 1:1 e EPUCEL 3:1, sendo encontrada uma maior adsorção de corante em pH 2. No pH 4, 5 e 6 os valores de adsorção são semelhantes e de 7 em diante a adsorção decresce, com exceção da EPUMM em que a adsorção decresce em pH 6.

Analisando a variação de pH para EPUA e EPUR (Figura 19(e) e (f)), a maior adsorção de corante foi observada também em pH 2. Em pH 4, 5 e 6 os valores de adsorção são muito próximos e de 6 em diante houve um pequeno decréscimo.

Em pH 2, valor menor que o pH_{PCZ} de todas as espumas, a superfície da espuma está positivamente carregada e o pK_a do corante, 9,75, é maior que o pH, assim as moléculas de corante são atraídas à superfície adsorvente devido à densidade de carga negativa gerada pelos grupos sulfônicos, hidroxilas, azo e amínicos presentes na estrutura do AP, $C_{52}H_{38}O_{26}N_{18}S_8Cl_2$ (Figura 8).

Conforme exposto por Garcia (2006), tanto para a forma molecular do corante AP quanto para a sua forma iônica, a média das cargas parciais calculadas para os grupos azo, amínicos e triazínicos são menores que para os grupos carbonílicos e sulfonatos, assim, a adsorção à superfície positiva da espuma ocorre nas regiões com maiores densidades de carga eletrônica, localizadas sobre os átomos de oxigênio das hidroxilas e grupos sulfônicos. Enquanto os grupamentos azo apresentam média das cargas parciais igual a -0,0885, os sulfonatos apresentam uma média de -0,7706, para a forma molecular do corante AP.

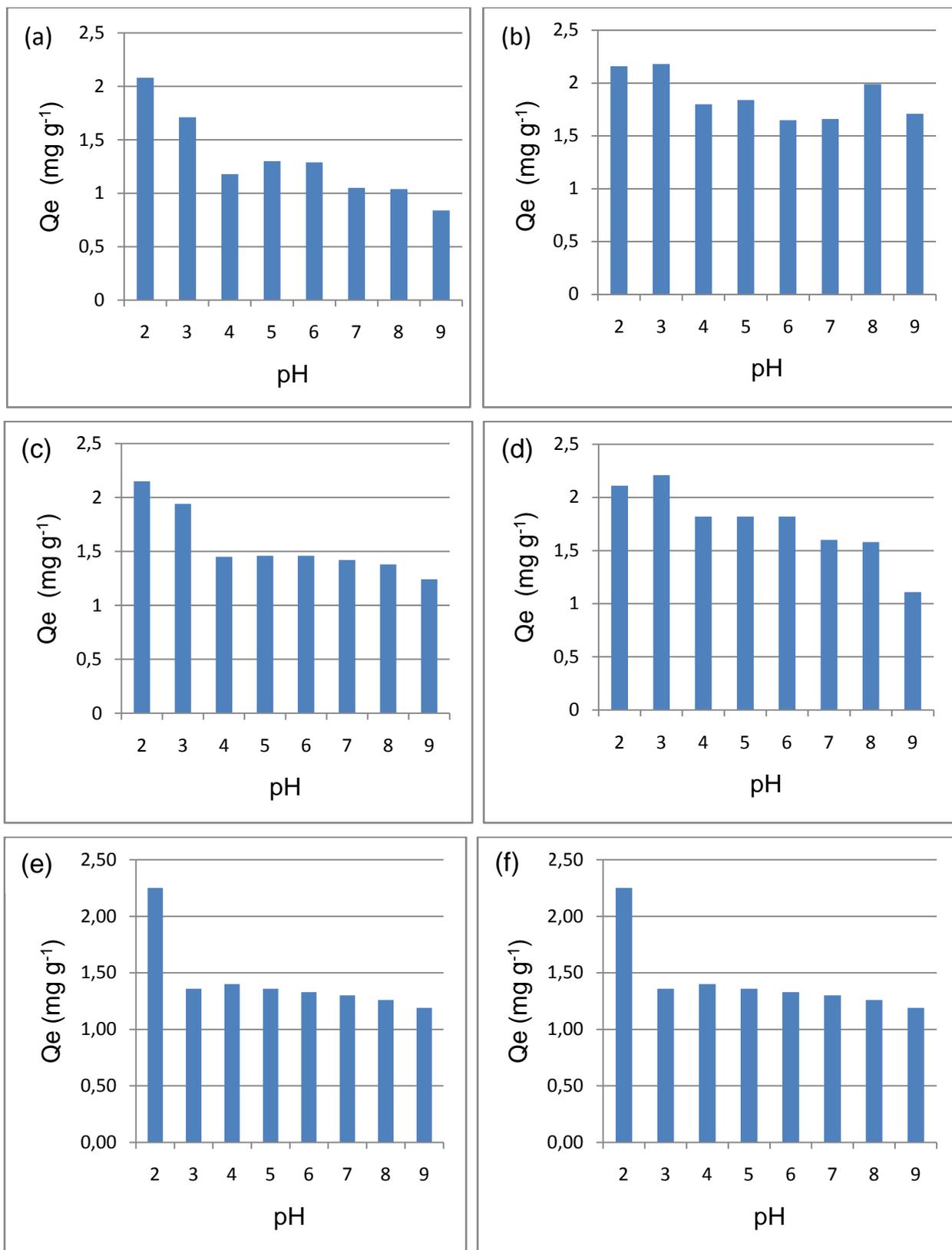


Figura 19. Efeito do pH na adsorção da solução aquosa 30 mg L^{-1} do corante AP utilizando os compósitos (a) EPU, (b) EPUMM, (c) EPU 1:1, (d) EPU 3:1, (e) EPUA e (f) EPUR.

Conforme os valores de pH aumentam, nota-se uma diminuição na adsorção. O efeito do pH foi avaliado na faixa de 2 a 9, mas caso o pK_a fosse menor que o pH e o pH_{PCZ} também menor que o pH, as interações se dariam entre a superfície da espuma negativamente carregada e os sítios ativos das moléculas dos corantes na forma ionizada, nesse caso as moléculas de corante possuem cargas ainda mais negativas, o que faria ocorrer a repulsão entre espuma e corante e não haveria adsorção. Em pH 9, a EPU 3:1 (Figura 19(d)) apresenta uma maior diminuição na adsorção, pois além do pH_{PCZ} , que está entre 7,0 e 8,0, ser menor que o valor de pH, esse valor de pH é próximo ao pK_a do AP.

Apesar de o pH ótimo ser igual à 2, em pH 5 a adsorção foi elevada, esse valor possui a vantagem de ser mais próximo da neutralidade e próximo do pH natural da solução aquosa de corante (em torno de 6), por isso, adotou-se o pH 5 para os estudos de cinética e isoterma das seis espumas. Não há dados na literatura que relatam a influência do pH na adsorção de corantes por espumas de poliuretano. Mangaleshwaran et al. (2015), avaliaram o desempenho de uma espuma de poliuretano quimicamente tratada, por sulfonação e cloração, na adsorção de íons níquel (Ni(II)) em solução aquosa, variando o pH de 4 a 8, encontraram o máximo de adsorção em pH 5,5, com 0,5 g de espuma e solução 50 mg/L de Ni(II).

5.2.2. Estudo cinético de adsorção do corante HE 4R

Os dados da cinética de adsorção podem ser processados a fim de compreender melhor a dinâmica de reações de adsorção. A adsorção de um adsorbato por um sólido poroso é influenciada por parâmetros muitas vezes complexos, como reatividade do sólido, homogeneidade ou heterogeneidade da superfície do adsorbente, pH, natureza do adsorbato, etc (Amin et al., 2009; Gupta e Bhattacharyya, 2011). Para investigar a cinética de adsorção do corante AP pelos compósitos, os modelos lineares de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foram ajustados aos dados experimentais.

O modelo de pseudo-primeira ordem é a primeira equação desenvolvida e mais utilizada, que descreve a taxa de adsorção, baseada na capacidade de

adsorção de um sólido (Vasques, 2008). Este modelo, apesar de amplamente difundido, não fornece uma efetiva representação dos dados em períodos extensos de adsorção (Liang et al., 2005).

O modelo de pseudo-segunda ordem descreve o processo de adsorção controlado por quimissorção, a qual envolve forças de valência através de compartilhamento ou troca de elétrons entre o sorvente e o sorvato (Ahmad et al., 2005).

Estudou-se o efeito do tempo de contato sobre o desempenho da adsorção, fixando-se a massa das espumas e a concentração do corante AP em 30 e 100 mg/L e os resultados são mostrados na Figura 20. Pode-se observar o aumento da capacidade de adsorção conforme o maior tempo de contato entre espuma e corante, de 5 min a 8 h houve um crescimento elevado, o que não ocorreu nas próximas horas, de 8 h a 24 h não houve mudança significativa na taxa de adsorção.

Para a EPU e os compósitos EPUMM, EPU 1:1 e EPU 3:1, na concentração de 100 mg/L de AP (Fig. 20(b)), o aumento na adsorção entre 4 h e 8 h foi menor que para a concentração de 30 mg/L no mesmo intervalo de tempo, assim como para EPUA com 30 mg/L de AP (Fig. 21(a)), que mostrou maior aumento em 100 mg/L. Para a EPU e EPU 1:1 com solução de AP em 100 mg/L (Fig. 20(b)), o tempo de 2 h já apresentou uma linearidade na taxa de adsorção, sendo muito semelhante a 8 h.

Observou-se em ambas as concentrações de AP que, para todos os compósitos, os valores de Q_e em 8 h são bastante próximos dos valores de Q_e em 16 h e 24 h, além do fato do elevado aumento na adsorção cessar nas primeiras 8 h, por isso, considerou-se que o tempo necessário para o processo de adsorção atingir o equilíbrio foi de 8 h.

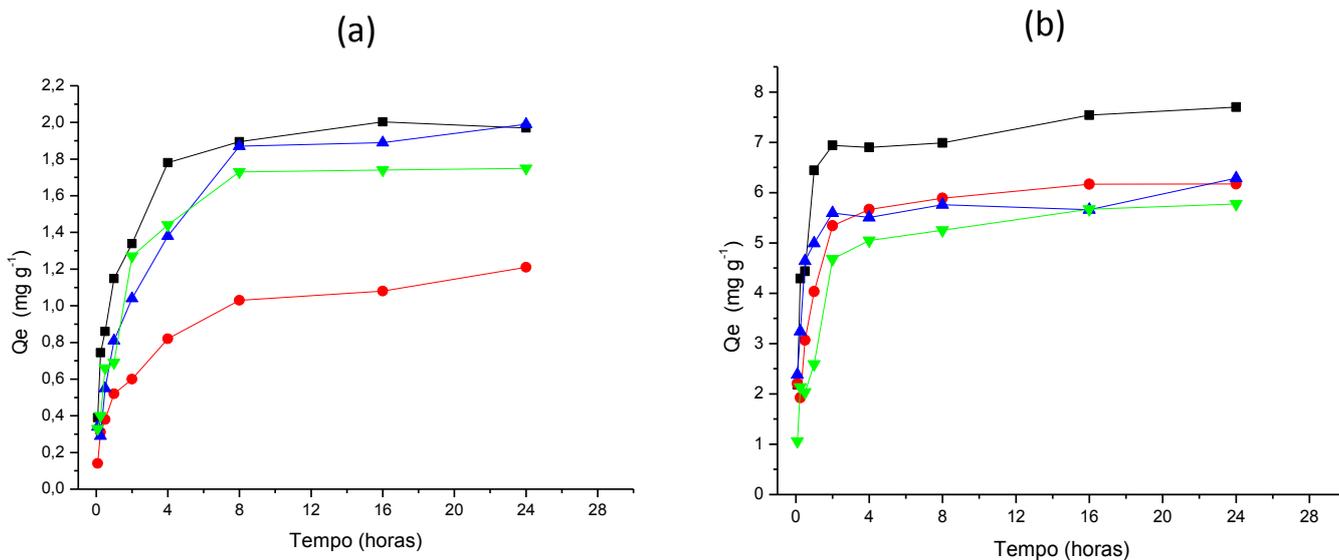


Figura 20. Quantidade de corante AP adsorvido no tempo de 5 min a 24 h pela espuma sem celulose (■EPU), com madeira macerada (●EPUMM), com celulose 1:1 (▲EPU 1:1) e celulose 3:1 (▼EPU 3:1) na concentração de (a) 30 mg L^{-1} e (b) 100 mg L^{-1} .

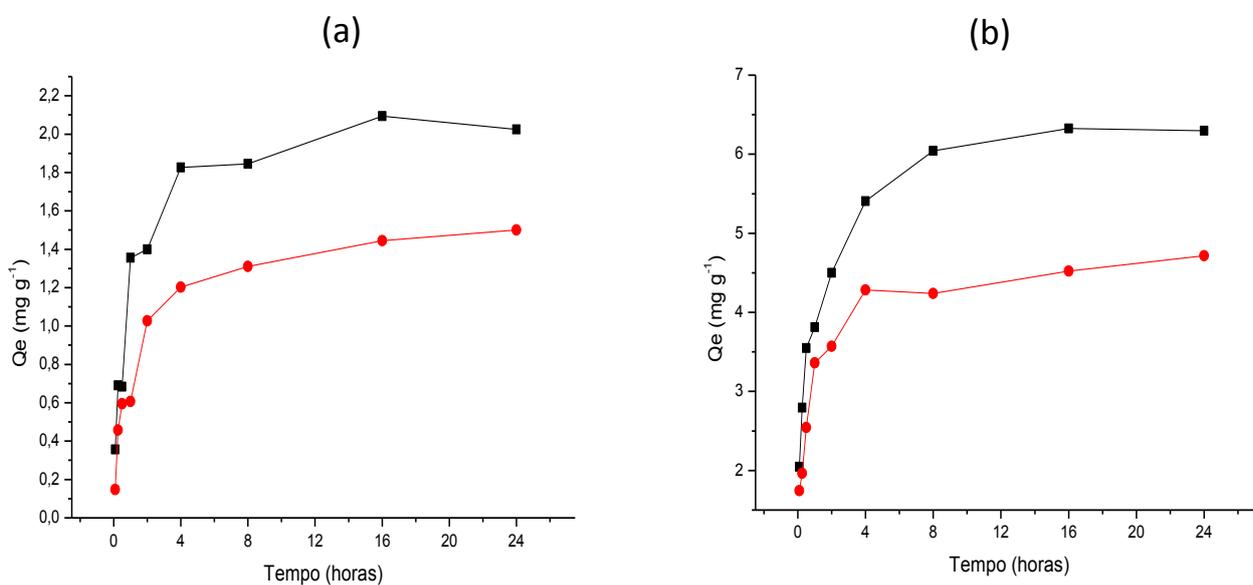


Figura 21: Quantidade de corante AP adsorvido no tempo de 5 min a 24 h pelos compósitos com amido (■EPUA) e com resíduo (●EPUR) na concentração de (a) 30 mg L^{-1} e (b) 100 mg L^{-1} .

A substituição parcial do polímero sintético, PEG 1500, por resíduos industriais, é uma alternativa benéfica ao meio ambiente e para que tenha uma aplicação viável deve propiciar resultados ao menos semelhantes ao polímero sintético utilizado na síntese as espumas, ou seja, para a aplicação como adsorvente, os compósitos de amido e resíduos devem apresentar uma capacidade de adsorção tanto quanto a EPU. A tabela 4 mostra as percentagens de remoção do corante AP, utilizando 0,12 g de espuma para soluções 30 mg/L e 100 mg/L de AP em pH 5 e tempo de contato de 8 h.

Tabela 4. Quantidade de remoção do corante AP na concentração de 30 mg L⁻¹ e 100 mg L⁻¹ utilizando as espumas de poliuretano.

Espumas	% de remoção	
	30 mg/L	100 mg/L
EPU	80,9	81,1
EPUMM	40,3	52,1
EPU 1:1	73,8	76,3
EPU 3:1	63,0	57,6
EPUA	79,3	75,2
EPUR	55,7	51,8

A EPUA apresentou a maior taxa de adsorção entre os compósitos na concentração de 30 mg/L de AP, a remoção mais próxima do valor obtido para a EPU. Em 100 mg/L, EPUA e EPU 1:1 foram as que mais adsorveram, com valores muito próximos. Ao sintetizar as espumas, o amido de mandioca se incorpora mais facilmente à formulação, provavelmente por ser um pó mais homogêneo e fino que os resíduos, embora o resíduo de madeira tenha sido moído e tratado e o resíduo de mandioca triturado e peneirado. A EPU MM mostrou menor remoção que as EPU 1:1 e EPU 3:1 nas duas concentrações analisadas, sugerindo que a modificação realizada na MM para obtenção da celulose 1:1 e celulose 3:1 melhorou a eficiência das espumas como adsorventes.

Os gráficos obtidos pelos ajustes lineares de pseudo-primeira ordem para EPU, EPUMM, EPU 1:1 e EPU 3:1 estão apresentados na Figura 22.

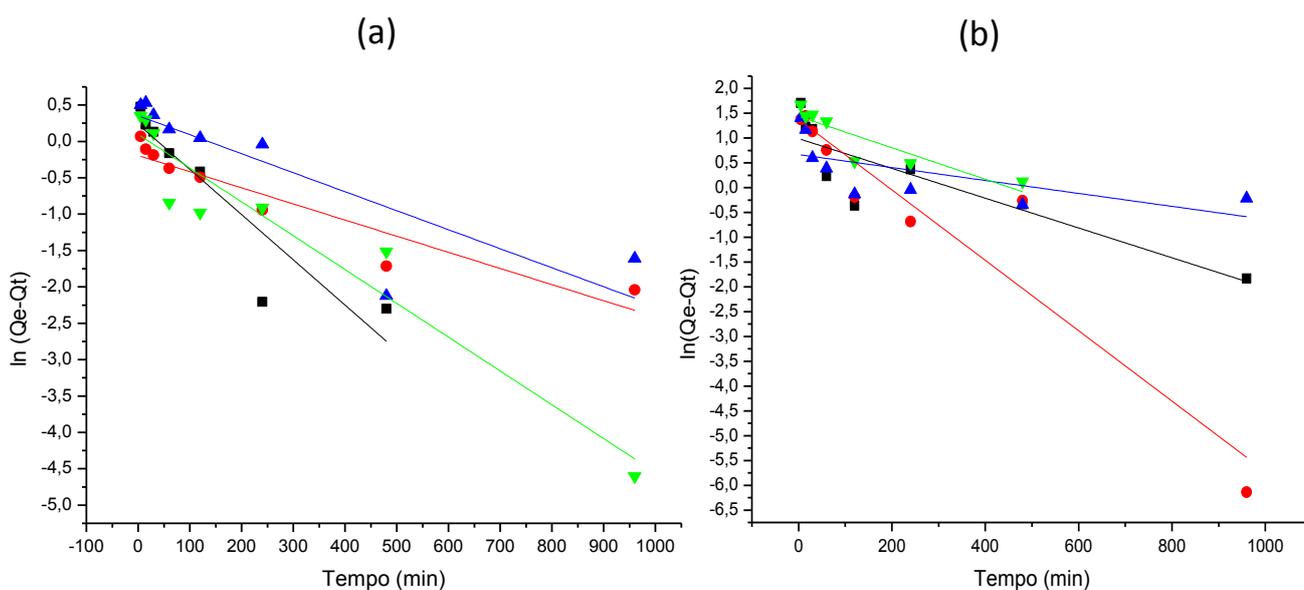


Figura 22. Ajuste linear de pseudo-primeira ordem para a adsorção do corante AP pela espuma sem celulose (■EPU), com madeira macerada (●EPUMM), com celulose 1:1 (▲EPU 1:1) e celulose 3:1 (▼EPU 3:1) na concentração de (a) 30 mg L⁻¹ e (b) 100 mg L⁻¹.

O gráfico de $\ln(Q_e - Q_t)$ versus tempo mostra a aplicabilidade do modelo, se o ajuste do modelo aos dados foi significativo. Como pode ser visualizado pela distribuição dos pontos nos gráficos (Fig. 22), o modelo de pseudo-primeira ordem não apresentou ajuste significativo aos dados experimentais, ao contrário, o modelo de pseudo-segunda ordem (Figura 23) apresentou ajuste significativo aos dados obtidos para os compósitos EPU, EPUMM, EPU 1:1 e EPU 3:1.

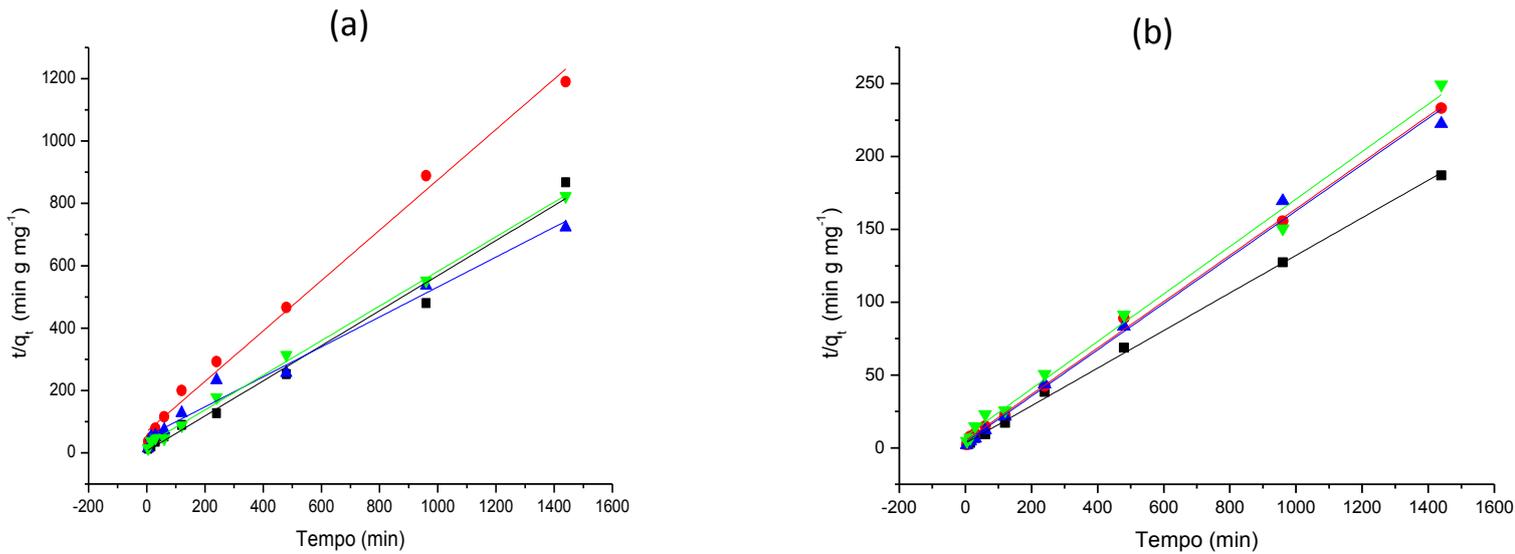


Figura 23. Ajuste linear de pseudo-segunda ordem para a adsorção do corante AP pela espuma sem celulose (■EPU), com madeira macerada (●EPUMM), com celulose 1:1 (▲EPU 1:1) e celulose 3:1 (▼EPU 3:1) na concentração de (a) 30 mg L⁻¹ e (b) 100 mg L⁻¹.

O modelo que representa melhor os dados obtidos na cinética de adsorção tanto para a concentração de 30 mg L⁻¹ quanto para 100 mg L⁻¹ de AP pelos compósitos EPU, EPUMM, EPU 1:1 e EPU 3:1, é o modelo de pseudo-segunda ordem. Isto fica evidenciado ao se observar os parâmetros cinéticos contidos nas Tabelas 5 e 6. Em ambas as concentrações estudadas, verifica-se maiores valores de R² no modelo de pseudo segunda ordem, quando comparado com os valores obtidos para pseudo primeira ordem, e a proximidade dos valores de Q_e experimental e Q_e calculado para o modelo de pseudo segunda ordem.

Pseudo-segunda ordem é um modelo que descreve bem processos de adsorção química, em que o mecanismo de adsorção é a quimissorção, envolvendo doação ou troca de elétrons entre o adsorvato e o adsorvente. Neste tipo de adsorção, as moléculas não são atraídas por todos os pontos da superfície, mas especificamente para os centros ativos, de maneira a formar uma única camada (Da Silveira Neta, 2009). Este processo era esperado, devido à presença de grupos isocianato na estrutura da espuma que podem interagir com os grupamentos hidroxila do corante.

Tabela 5. Parâmetros cinéticos de adsorção do corante AP na concentração de 30 mg L⁻¹ utilizando as espumas EPU, EPUMM, EPU 1:1 e EPU 3:1.

	EPU	EPUMM	EPU 1:1	EPU 3:1
Pseudo-primeira ordem				
Q _e	1,55	1,06	1,63	1,39
K	-0,008	-0,002	-0,003	-0,005
R ²	0,909	0,881	0,689	0,914
Pseudo-segunda ordem				
Q _e	2,03	1,21	2,01	1,76
K	0,563	0,808	0,480	0,556
R ²	0,986	0,993	0,981	0,998
Q _e experimental	2,00	1,21	1,99	1,76

Q_e = quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio por quantidade de adsorvente (mg g⁻¹), k = constante de velocidade de adsorção, R² = coeficiente de determinação.

Tabela 6. Parâmetros cinéticos de adsorção do corante AP na concentração de 100 mg L⁻¹ utilizando as espumas EPU, EPUMM, EPU 1:1 e EPU 3:1.

	EPU	EPUMM	EPU 1:1	EPU 3:1
Pseudo-primeira ordem				
Q _e	5,43	3,83	4,06	5,24
K	-0,003	-0,007	-0,001	-0,003
R ²	0,736	0,883	0,338	0,763
Pseudo-segunda ordem				
Q _e	7,71	6,18	6,48	6,39
K	0,129	0,159	0,159	0,163
R ²	0,999	0,998	0,993	0,993
Q _e experimental	7,70	6,17	6,47	6,38

Q_e = quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio por quantidade de adsorvente (mg g⁻¹), k = constante de velocidade de adsorção, R² = coeficiente de determinação.

Para os compósitos de amido e resíduo de mandioca, EPUA e EPUR, os gráficos obtidos pelos ajustes lineares de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para a adsorção do corante AP estão apresentados nas Figuras 24 e 25, respectivamente.

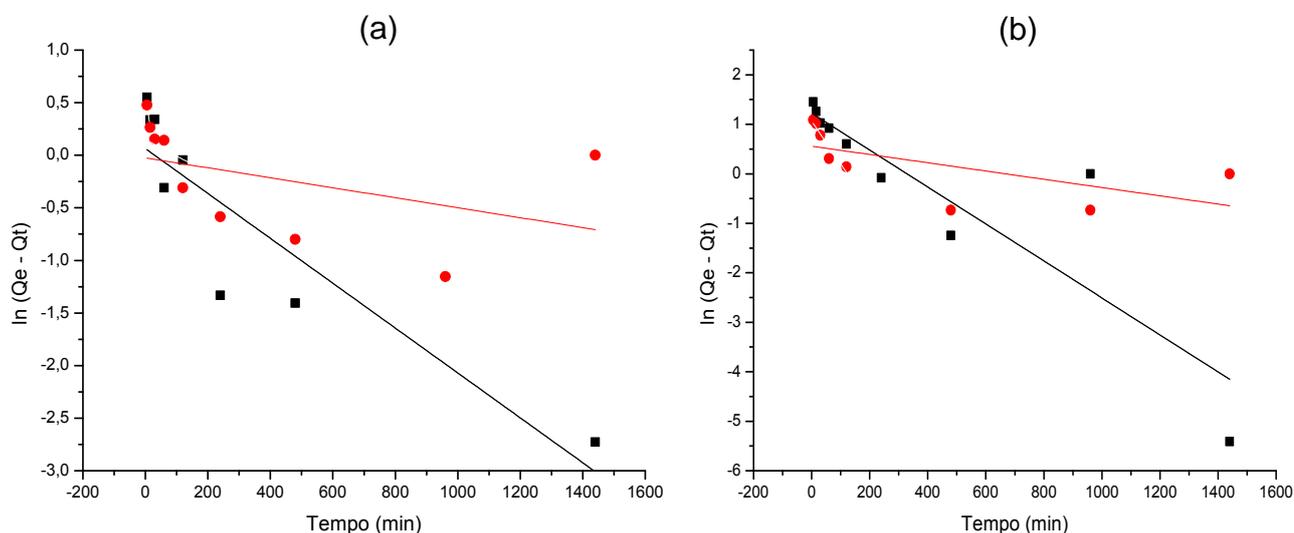


Figura 24: Ajuste linear de pseudo-primeira ordem para a adsorção do corante AP pelos compósitos com amido (■EPUA) e com resíduo de mandioca (●EPUR) na concentração de (a) 30 mg L⁻¹ e (b) 100 mg L⁻¹.

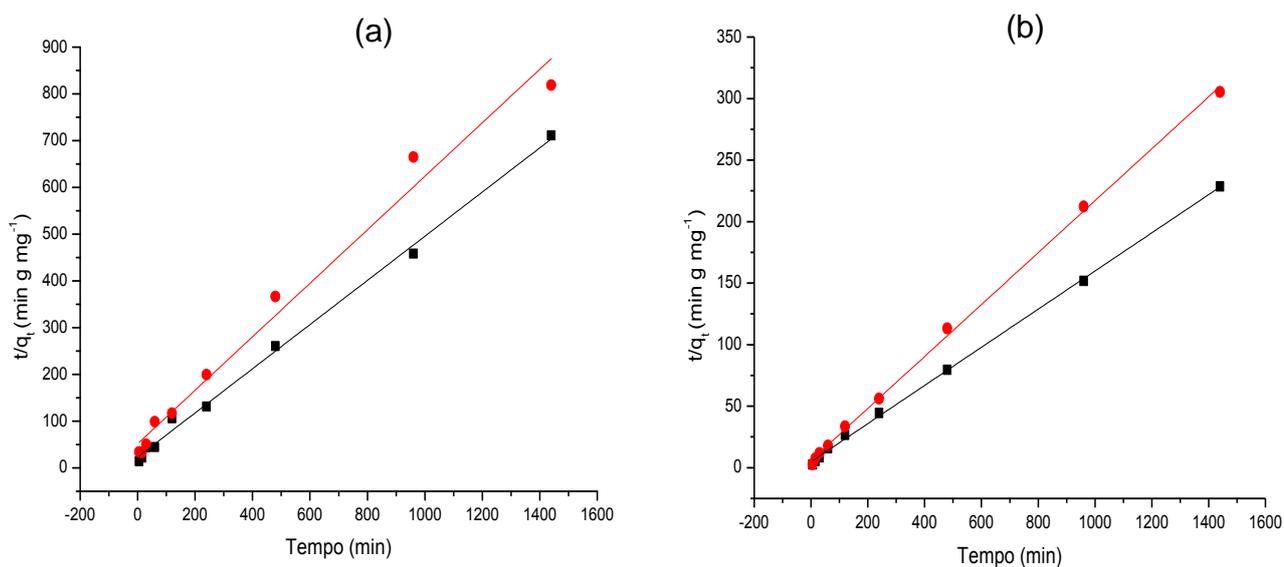


Figura 25: Ajuste linear de pseudo-segunda ordem para a adsorção do corante AP pelos compósitos com amido (■EPUA) e com resíduo de mandioca (●EPUR) na concentração de (a) 30 mg L⁻¹ e (b) 100 mg L⁻¹.

Observando os parâmetros cinéticos (Tabelas 7 e 8), nota-se que em ambas as concentrações de AP avaliadas há melhores valores de R^2 e maior proximidade dos valores de Q_e experimental e Q_e calculado para o modelo de pseudo-segunda ordem que no modelo de pseudo-primeira ordem.

Tabela 7. Parâmetros cinéticos de adsorção do corante AP na concentração de 30 mg L^{-1} utilizando as espumas EPUA e EPUR.

	EPUA	EPUR
Pseudo-primeira ordem		
Q_e	1,72	1,60
K	-0,002	-0,002
R^2	0,798	0,789
Pseudo-segunda ordem		
Q_e	2,12	1,75
K	0,009	0,006
R^2	0,996	0,982
Q_e experimental	2,09	1,76

Q_e = quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio por quantidade de adsorvente (mg g^{-1}), k = constante de velocidade de adsorção, R^2 = coeficiente de determinação.

Tabela 8. Parâmetros cinéticos de adsorção do corante AP na concentração de 100 mg L^{-1} utilizando as espumas EPUA e EPUR.

	EPUA	EPUR
Pseudo-primeira ordem		
Q_e	4,20	2,85
K	-0,004	-0,009
R^2	0,753	0,849
Pseudo-segunda ordem		
Q_e	6,45	4,74
K	0,005	0,007
R^2	0,999	0,999
Q_e experimental	6,33	4,72

Q_e = quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio por quantidade de adsorvente (mg g^{-1}), k = constante de velocidade de adsorção, R^2 = coeficiente de determinação.

Em outros estudos avaliando a adsorção dos corantes vermelho procion HE 7B e azul de metileno, houve significativa taxa de adsorção pela EPU, EPUMM, EPU 1:1 e EPU 3:1 e o modelo de pseudo segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais para esses corantes (Góes et al., 2016). Aksu (2001), ao estudar a adsorção de corantes reativos por lodo ativado, também encontrou melhor ajuste cinético no modelo de pseudo segunda ordem. Na adsorção de corantes têxteis por carvão ativado, o modelo de pseudo segunda ordem também mostrou melhor ajuste (Belaid et al., 2013).

Não há relatos de pesquisas sobre adsorção de corantes por espumas de poliuretano/resíduo de madeira. A serragem foi investigada, mostrando ser um material promissor no tratamento de efluentes para a remoção de corantes (Özacar e Sengil, 2005; Garg et al., 2004a,b; Baouab et al., 2001; Ho e McKay, 1998). A serragem de pinho mostrou alta capacidade de adsorção com corantes ácidos, ela foi usada diretamente na solução aquosa de corante, sendo separada por centrifugação para posterior análise da quantidade de adsorbato restante (Özacar e Sengil, 2005). A serragem da madeira também foi estudada através de sua adição em soluções aquosas de corantes (Ho e Mckay, 1998), no entanto, a serragem, assim como o amido, sem estar incorporada em uma matriz polimérica ou outro material, dificulta o tratamento de efluentes em lagoas de tratamento de indústrias têxteis, pois o seu manuseio, a sua retirada e possível reutilização pode ser inviável.

Não há relatos na literatura sobre adsorção de corantes por espumas de poliuretano/amido, no entanto, diferentes tipos de materiais sintetizados à base de poliuretano/amido foram estudados: misturas, filmes, copolímeros, compósitos e nanocompósitos (Zia et al., 2015). As pesquisas são voltadas para o uso de filmes de poliuretano/amido principalmente para o uso em embalagens, revestimentos, adesivos e selantes, com o objetivo de diminuir o custo e melhorar as propriedades desses produtos utilizando um recurso natural (Brinkman e Vandevoorde, 1997; Coogan, 1997; Duecoffre et al., 1997; Jung et al., 2010; Kim et al., 1994; Kuan et al., 2005; Lamba et al., 1998; Lei et al., 2014; Lin & Hsieh, 1997; Lu & Larock, 2008; Meng et al., 2009; Park et al., 2009; Pathak et al., 2009; Petrie, 2000).

Polissacarídeos tais como celulose, amido, alginatos, dextrina, têm sido empregados com poliuretanos para desenvolver materiais para área biomédica,

embalagens, plásticos, espumas, adsorventes para compostos tóxicos, acabamentos têxteis (Dang e Yoksan, 2015; Yu et al., 2006). Pesquisas apresentaram a adsorção de corantes fenólicos por adsorventes preparados com β -ciclodextrina a base de poliuretano (Mohamed et al., 2011).

5.3.3. Isotermas de adsorção do corante HE 4R

As isotermas indicam como o adsorvente efetivamente adsorverá a espécie de interesse, bem como apresentam uma estimativa da capacidade máxima de adsorção (Caroni, 2009).

As isotermas de adsorção foram realizadas no tempo de 8 h com as soluções de AP em pH 5. As mesmas condições de análise são necessárias para a comparação do comportamento das espumas. Os parâmetros referentes as isotermas de Langmuir e Freundlich para EPU, EPUMM, EPU 1:1 e EPU 3:1 estão dispostos na Tabela 9.

Tabela 9. Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich e coeficiente de determinação para adsorção do corante AP pelas espumas de poliuretano.

	EPU	EPUMM	EPU 1:1	EPU 3:1
Langmuir				
Q_m	5,58	8,24	10,51	10,74
K_a	0,014	0,018	0,021	0,016
R_L	0,430	0,359	0,326	0,394
R^2	0,718	0,889	0,969	0,941
Freundlich				
K_f	0,054	0,030	0,269	0,203
n_f	0,839	0,697	1,22	1,19
R^2	0,950	0,950	0,930	0,929

Q_e = quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio por quantidade de adsorvente (mg g^{-1}), k = constante de velocidade de adsorção, R^2 = coeficiente de determinação.

Dependendo do valor do parâmetro R_L de Langmuir, a adsorção pode ser desfavorável ($R_L > 1$), linear ($R_L = 1$), favorável ($0 < R_L < 1$) ou irreversível

($R_L = 0$). Todas as amostras apresentaram valores de R_L entre 0 e 1, mostrando adsorção favorável.

A constante n de Freundlich está relacionada com a intensidade de adsorção, valores de $n_f > 1$ indicam adsorção favorável, o que ocorreu com a EPU 1:1 e EPU 3:1. A constante K_f relaciona-se com a capacidade de adsorção, sendo assim, a EPU 1:1 apresentou melhor capacidade de adsorção por ter maior valor de K_f , que os outros compósitos, seguida da EPU 3:1.

Embora tenham se ajustado bem ao modelo de Freundlich, a EPU 1:1 e EPU 3:1 apresentaram maior valor de R^2 no modelo de Langmuir, sendo esse o modelo linear mais adequado para essas espumas. Como pode ser verificado pelo valor de R^2 , EPU e EPUMM não se ajustaram bem ao modelo de Langmuir, sendo mais bem representadas pelo modelo de Freundlich.

As isotermas referentes aos compósitos EPU, EPUMM, EPU 1:1 e EPU 3:1, estão apresentadas nas figuras 26, 27, 28 e 29, respectivamente.

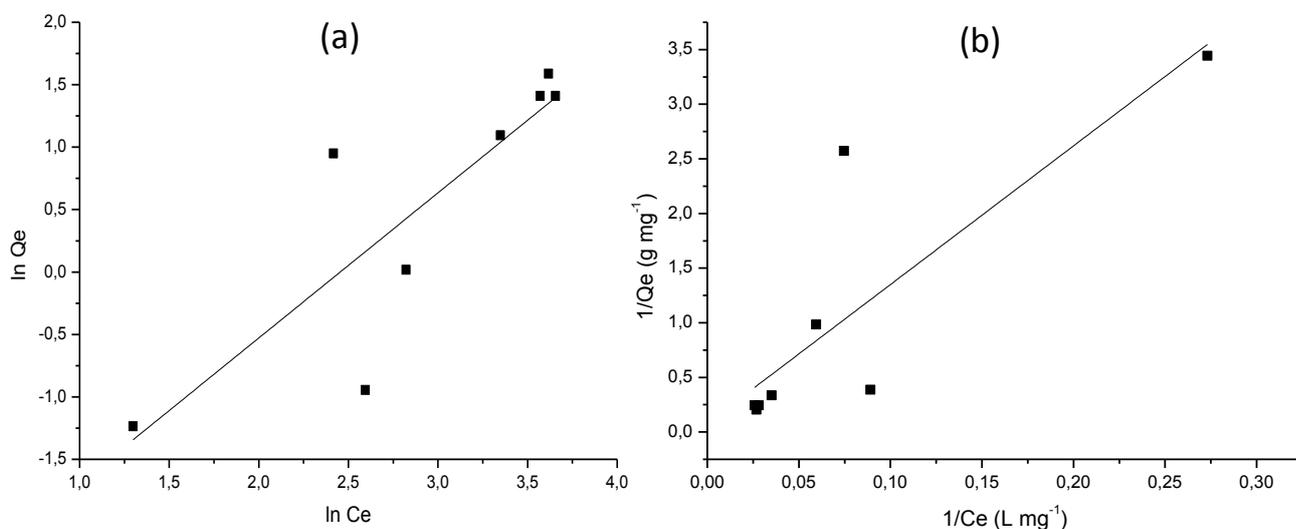


Figura 26. Ajuste dos modelos lineares de (a) Freundlich e (b) Langmuir à isoterma de adsorção do corante AP pela EPU.

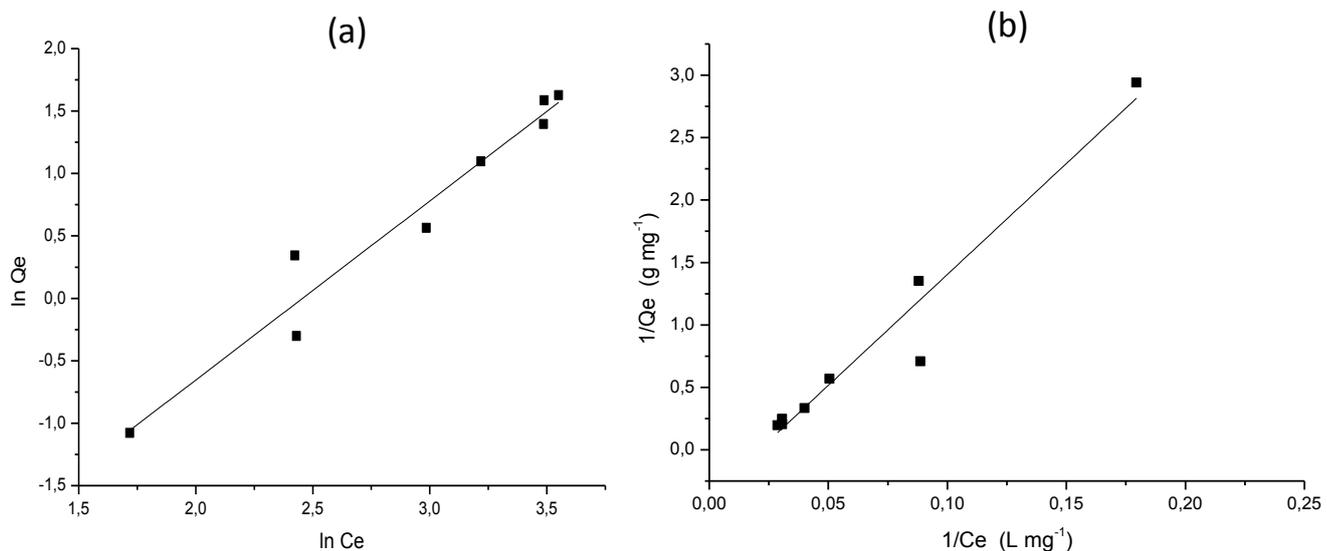


Figura 27. Ajuste dos modelos lineares de (a) Freundlich e (b) Langmuir à isoterma de adsorção do corante AP pela EPUMM.

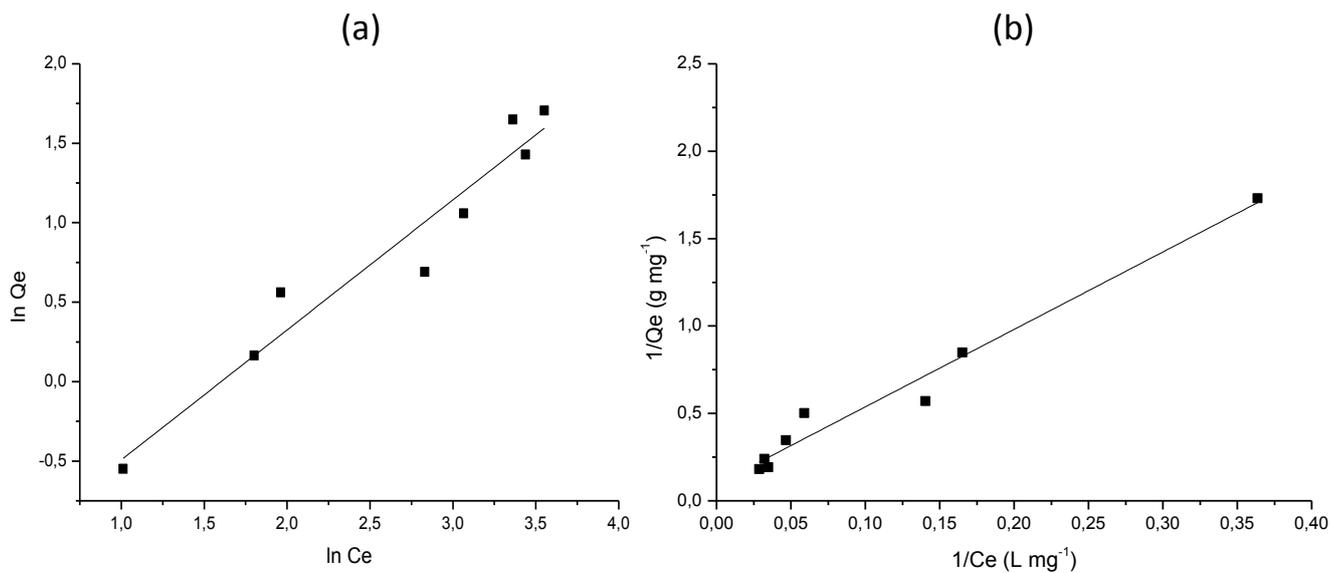


Figura 28. Ajuste dos modelos lineares de (a) Freundlich e (b) Langmuir à isoterma de adsorção do corante AP pela EPU 1:1.

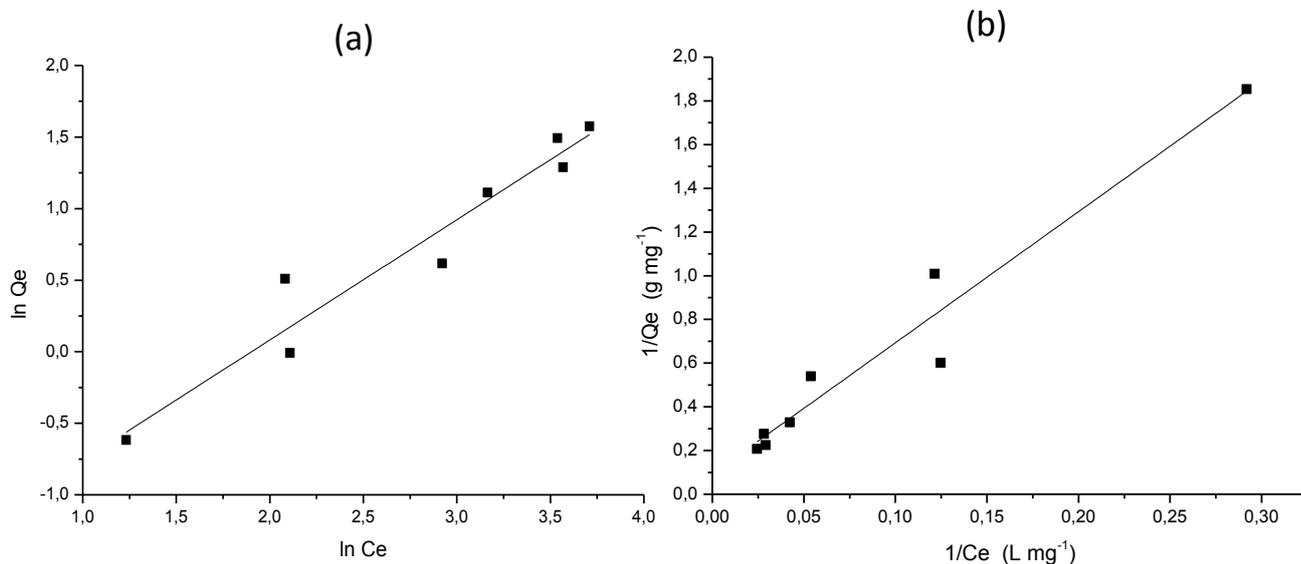


Figura 29. Ajuste dos modelos lineares de (a) Freundlich e (b) Langmuir à isoterma de adsorção do corante AP pela EPU 3:1.

Os parâmetros referentes as isotermas de Langmuir e Freundlich para EPUA e EPUR estão dispostos na Tabela 10.

Tabela 10. Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich e coeficiente de determinação para adsorção do corante AP pelas espumas de poliuretano.

	EPUA	EPUR
Langmuir		
Q_m	10,2	9,36
K_a	0,014	0,010
R_L	0,426	0,508
R^2	0,980	0,806
Freundlich		
K_f	0,155	0,090
n_f	1,04	0,957
R^2	0,913	0,944

Tanto EPUA quanto EPUR apresentaram valores de R_L entre 0 e 1, indicando adsorção favorável. Valores de $n_f > 1$ indicam adsorção favorável, o que ocorreu com a EPUA. A EPUA apresentou maior K_f , portanto, a EPUA possui melhor capacidade de adsorção que a EPUR.

A EPUA apresentou maior valor de R^2 no modelo linear de Langmuir, sendo melhor representada por este modelo, ao contrário da EPUR, que mostrou melhor R^2 no modelo linear de Freundlich.

As isotermas referentes aos compósitos EPUA e EPUR estão apresentadas nas Figuras 30 e 31, respectivamente.

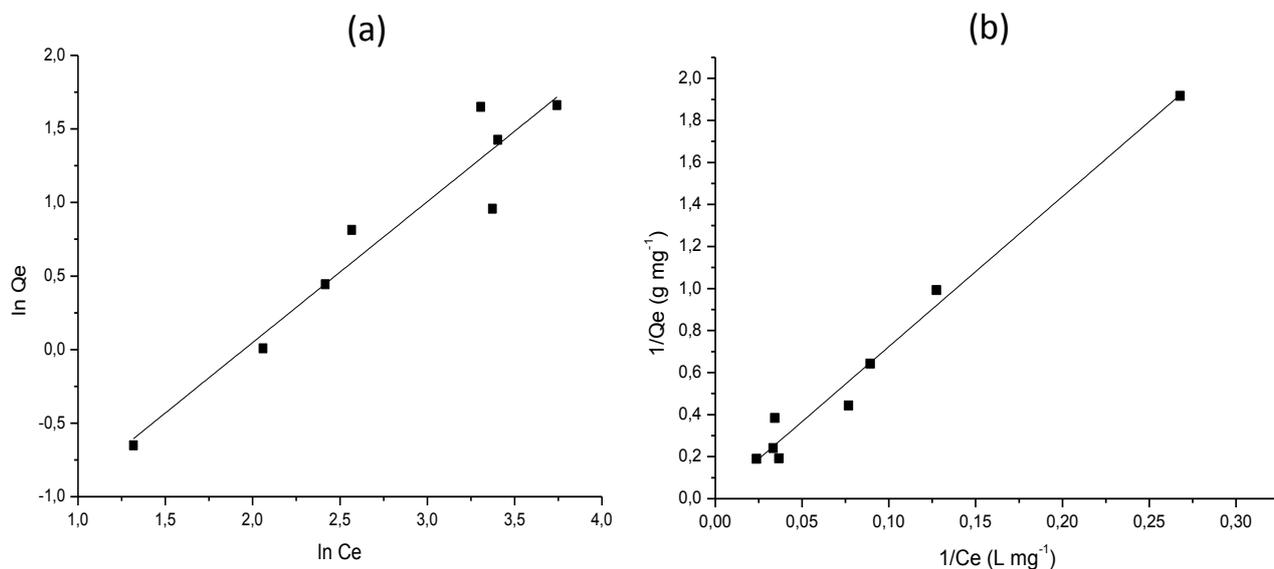


Figura 30: Ajuste dos modelos lineares de (a) Freundlich e (b) Langmuir à isoterma de adsorção do corante AP pela EPUA.

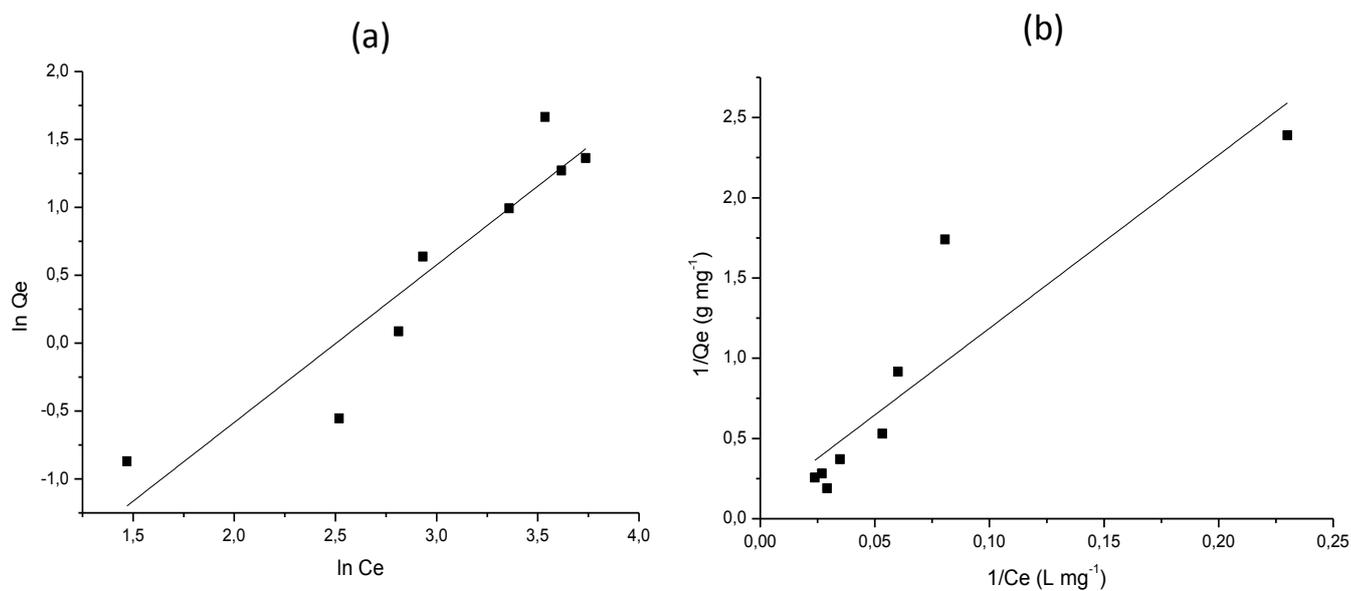


Figura 31: Ajuste dos modelos lineares de (a) Freundlich e (b) Langmuir à isoterma de adsorção do corante AP pela EPUR.

5.3. Adsorção do biodiesel B 100

5.3.1. Ensaio variando-se a proporção entre biodiesel e água

As melhores taxas de adsorção de biodiesel pela EPU ocorreram nos experimentos que foram realizados com as menores proporções entre biodiesel e água, conforme a Figura 32.

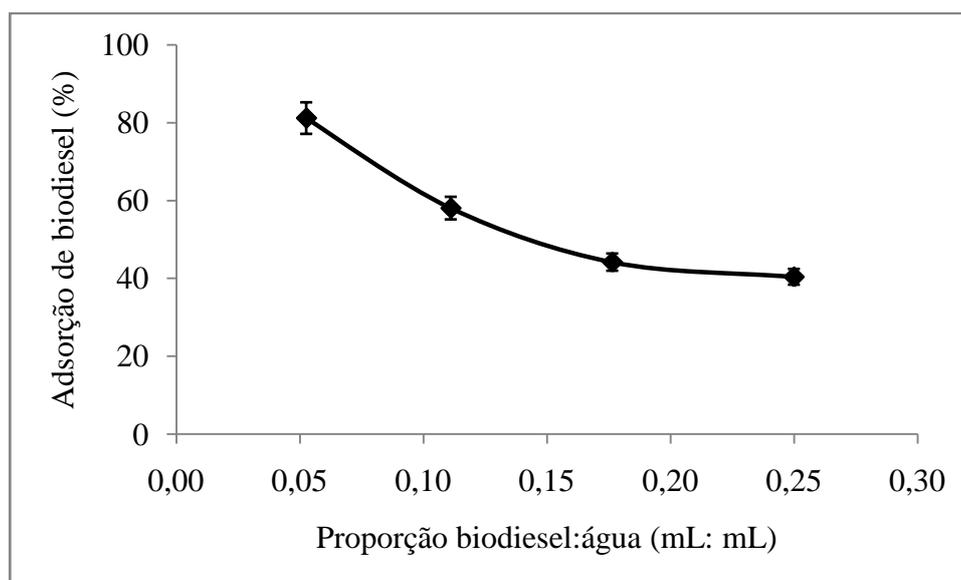


Figura 32: Adsorção de biodiesel por 0,12 g de espuma, variando-se a proporção entre biodiesel e água, durante 24 h de agitação.

O experimento que usou 0,50 mL de biodiesel para 9,50 mL de água (proporção 0,05) atingiu a maior remoção, 81,2% de biodiesel, sendo essa a proporção escolhida para os ensaios de cinética.

Nanocompósitos de poliuretano modificados com argila mostraram maiores eficiências de remoção de óleo em concentrações mais baixas do óleo, os autores sugerem que a redução na adsorção em concentrações mais altas poderia ser o resultado da liberação extra de óleo da estrutura das espumas durante a remoção das mesmas do sistema água-óleo, devido a abertura total de células dos compósitos, causada pela adição de argila. A capacidade de adsorção aumenta com a abertura das células, no entanto, um excesso de argila pode causar um aumento muito grande na abertura das células, aumentando o volume dos poros e reduzindo a superfície por volume

de sorvente, diminuindo assim a sorção, o que é mais sensível em concentrações altas de óleo (Nikkhah et al., 2015).

Espumas de poliuretano preparadas com poli(tereftalato de etileno) reciclado (PET) mostraram elevada sorção de petróleo bruto e os pesquisadores propõem que o mecanismo de sorção não depende apenas da difusão, uma vez que o diâmetro de cada amostra de espuma permaneceu aproximadamente constante durante a exposição ao óleo, o mecanismo primário de sorção é o preenchimento dos poros em vez da difusão nas espumas, e constataram que houve diminuição da sorção com o aumento da densidade das espumas (Atta et al., 2013), ou seja, quanto mais óleo a espuma contém, menos ela vai conseguir sorver, conforme os resultados obtidos nesse trabalho (Figura 32).

5.3.2. Estudo cinético de adsorção do biodiesel

Os resultados de sorção de biodiesel variando-se o tempo de contato entre espuma e biodiesel (Figura 33) mostraram um aumento de adsorção para EPU e EPUR com o passar do tempo, que foi mais expressivo para EPU. Os valores de sorção das primeiras horas e em 24 h são bastante próximos para a EPUR, já se observa na primeira hora uma sorção próxima a 100%, assim como em 24 h.

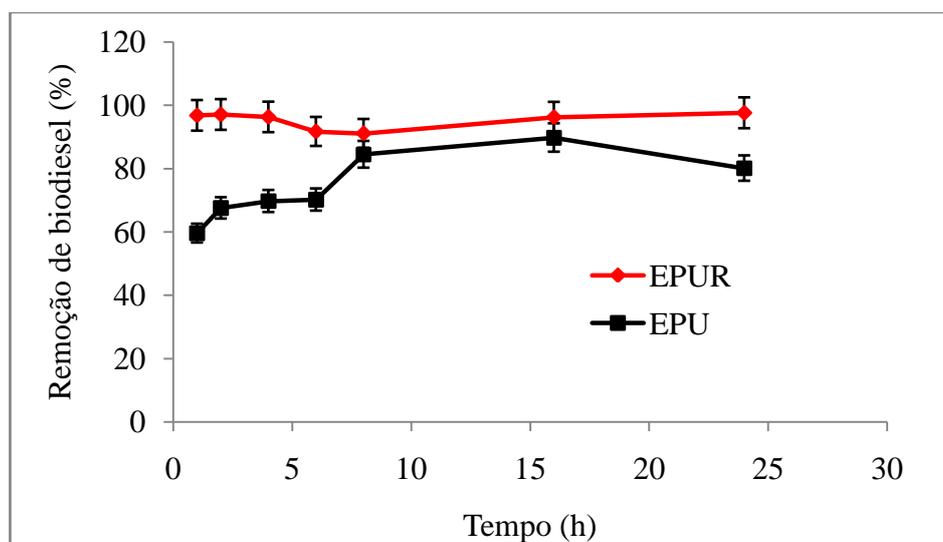


Figura 33: Adsorção de biodiesel por 0,12 g de espuma, durante 24 h de agitação.

A EPU atingiu um máximo de 89,8% de sorção de biodiesel, em 16 h, e para a EPUR, o máximo de adsorção ocorreu em 24 h, sendo 97,6% de biodiesel sorvido. A proximidade dos valores de remoção de biodiesel nos mostra a equivalência de remoção para EPUR nas primeiras horas, 1, 2 e 4 h, com os tempos finais, 16 e 24 h, ou seja, não é necessário um tempo de contato de 24 h para a máxima sorção, que pode ser atingida já nas primeiras horas.

Espumas de poliuretano modificadas com argila promoveram uma adsorção de óleo 56% maior que a espuma sem argila, em um sistema água-óleo (Nikkhah et al., 2015). As espumas sintetizadas por Atta e colaboradores (2013) mostraram um máximo de 97,5% de sorção de petróleo bruto, no entanto, o PET utilizado na síntese passou por um processo de glicólise utilizando reagentes orgânicos e alta temperatura, uma etapa a mais que pode agregar o valor de custo das espumas, além da necessidade de utilização de mais recursos não renováveis (Atta et al., 2013).

A EPUR apresentou melhores resultados que a EPU, mostrando uma utilidade e a elevada capacidade de sorção de uma espuma sintetizada com um resíduo, que seria descartado ou vendido somente para complementar a alimentação dos animais. Portanto, substituir o PEG 1500 pelo resíduo de mandioca não só diminui os custos de produção da espuma, como dá um destino ao resíduo, preservando o meio ambiente.

6. CONCLUSÃO

A efetividade do processo de maceração do resíduo de madeira foi evidenciada pelas análises de FTIR e TGA da madeira macerada (MM), confirmando a remoção de lignina e hemicelulose da estrutura do material. A modificação da MM com MDI foi comprovada, por RMN ^{13}C , devido à presença dos picos referentes à estrutura da molécula de MDI no espectro do material modificado e ausentes no espectro do material antes da modificação.

Os compósitos obtidos foram submetidos aos testes de adsorção do corante AP com variação de pH, estudos de cinética e isoterma. O pH adotado para os testes foi pH 5, o tempo de equilíbrio foi atingido em 8 h, o estudo cinético apontou para um material com propriedades adsorptivas características de adsorção do tipo quimissorção. O modelo linear de Freundlich se ajustou melhor aos dados de isoterma da EPU, EPUMM e EPUR, enquanto a EPU 1:1 EPU 3:1 e EPUA foram mais bem representadas pelo modelo linear de Langmuir. A EPU e EPUR foram submetidas aos ensaios de adsorção do biodiesel, em que a EPUR mostrou ter maior capacidade de adsorção do biodiesel que a EPU.

A maior quantidade de substituição do polímero sintético, PEG 1500, na síntese dos compósitos, foi obtida com o amido de mandioca, recurso renovável e de baixo custo, podendo diminuir o custo de produção da espuma de poliuretano. A espuma sintetizada com resíduo de mandioca mostrou potencial aplicação na adsorção de biodiesel, dando uma alternativa de uso a um resíduo industrial, fornecendo um destino e uma aplicação a esse recurso renovável, que passa a ser matéria-prima na síntese de poliuretanos.

Os resultados obtidos para este trabalho evidenciam biocompósitos sintetizados com materiais renováveis e com propriedades adsorptivas interessantes, mostrando uma alternativa à síntese de espumas utilizando resíduos industriais, respeitando a conservação do meio ambiente, para o tratamento de efluentes têxteis e descontaminação de corpos hídricos pela remoção de biodiesel.

Referências

ABIT - Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção. A Moda Brasileira Ganha o Mundo. Disponível em: www.abit.org.br. Acesso em 10/2015.

Aggarwal, P.; Dollimore, D. A thermal analysis investigation of partially hydrolyzed starch. *Thermochimica Acta* 319, 17-25, 1998.

AHMAD, A. L.; SUMATHI, S.; HAMEED, B. H. Adsorption of residue oil from palm oil mill effluent using powder and flake chitosan: Equilibrium and kinetic studies. *Water Research* 39, 2483-2494, 2005.

Aksu, Z. Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrium and kinetic modeling. *Biochemistry Engineering Journal* 7, 79-84, 2001.

Al-Degs, Y., Khraisheh, M. A. M., Allen, S. J., Ahmad, M. N. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. *Water Research* 34, 927-935, 2000.

Amin, K. N. Removal of direct blue-106 dye from aqueous solution using new activated carbons developed from pomegranate peel: adsorption equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Materials* 165, 52-62, 2009.

ANEEL (2002). Atlas da Energia Elétrica do Brasil. 1ª edição, Brasília, 153 p.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução nº 14, de 11 de maio de 2012, artigo 1º. Disponível em: http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2012/maio/ranp%2014%20-%202012.xml Acesso em 01/2016.

APHA - American Public Health Association. Standard Methods for the examination of water and wastewater, 18th ed. AWWA, WPCF Washington, D.C., 1992.

API. Fate of spilled oil in marine waters: where does it go? What does it do? How do dispersants affected it? Washington, D.C., 1999. (API Publication, 4691).

Arica, M. Y.; Bayramoglu, G. Constructing a hybrid biosorbent using *Scenedes musquadricauda* and Ca-alginate for biosorption of Cu(II), Zn(II) and Ni(II): kinetics and equilibrium studies. *Bioresource Technology* 100, 188-195, 2009.

ASTM Standard D2849-69. Method A. Methods of Testing Urethane Foam Polyol Raw Materials 1980. Disponível em: www.astm.org. Acesso em 04/2015.

ASTM Standard D2572-97. Standard test method for isocyanate groups in urethane materials or prepolymers 2010. www.astm.org. Acesso em 04/2015.

Atta, A. M., Brostow, W., Datashvili, T., El-Ghazawy, R. A., Lobland, H. E. H., Hasan, A. R. M., Perez, J. Porous polyurethane foams based on recycled poly(ethylene terephthalate) for oil sorption. *Polymer International* 62, 116-126, 2013.

Aung, M. M.; Yaakob, Z.; Kamarudin, S.; Abdullah, L. C. Synthesis and characterization of *Jatropha (Jatropha curcas L.)* oil-based polyurethane wood adhesive. *Industrial Crops and Products* 60, 177-185, 2014.

Avérous, L.; Digabel, F.L. Properties of biocomposites based on lignocellulosic fillers. *Carbohydrate Polymers* 66, 480-493, 2006.

Aziz, S. H.; Ansell, M.; Clarke, S. J.; Panteny, S. R. Modified polyester resins for natural fibre composites. *Composite Science Technology* 65, 525-535, 2005.

Baouab, M. H. V., Gauthier, R., Gauthier, H., Rammah, M.E.B. Cationized sawdust as ion exchanger for anionic residual dyes. *Journal of Applied Polymer Science* 82, 31-37, 2001.

Barros, A. R. F. Compósitos híbridos: desenvolvimento de configuração e efeitos de umidificação. 2006. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal - RN, 2006.

Batzias, F. A.; Sidiras, D. K. Dye adsorption by calcium chloride treated beech sawdust in batch and fixed-bed systems. *Journal Hazardous Materials B* 114, 167-174, 2004.

Belaid, K. D.; Kacha, S.; Kameche, M.; Derriche, Z. Adsorption kinetics of some textile dyes onto granular activated carbon. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 1, 496-503, 2013.

Belgacem, M. N, Gandini A. The state of the art. In: Belgacem MN, Gandini A. *Monomers, polymers and composites from renewable resources*. Oxford: Elsevier; 2008.

Bello-Pérez, L. A.; Montealvo, M. G. M.; Acevedo, E. A. Almidón: definición, estructura y propiedades. In: Lajolo, F.M.; Menezes, E.W. *Carbohidratos em alimentos regionales iberoamericano*. São Paulo: Edusp, 2006. cap. 1, p. 17-46.

Beltran-Heredia, J.; Sanchez-Martin, J.; Martin-Sanchez, C. Remediation of dye-polluted solutions by a new tannin-based coagulant. *Industrial Engineering Chemical Resource* 50, 686-693, 2011.

Bledzki, A.K.; Gassan, J.; Composites reinforced with cellulose based fibres. *Prog. Polym. Sci.* 24, 221-274, 1999.

Brinkman, E., Vandevoorde, P. Waterborne two-pack isocyanate-free systems for industrial coatings. *Progress in Organic Coatings*, 34, 21-25, 1997.

Bowen, H. J. M. Absorption by polyurethane foams; new method of separation. *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*: 1082-1085, 1970.

Canakci, M. The Potential of Restaurant Waste Lipids as Biodiesel Feedstocks. *Bioresource Technology* 98, 183 - 190, 2007.

Carraher Jr, C.E. *Giant Molecules - Essential Materials for Everyday Living and Problem Solving*. 2ª edição. Ed. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2003.

Cassilha, C. A.; Podlasck, L. C.; Casagrandre, Jr. F. E.; Mengatto, F. N.; Silva, C. M. *Indústria Moveleira e resíduos Sólidos: Considerações Para o Equilíbrio Ambiental*. CEFET: Curitiba, Pr, 2005.

Cavalcanti, J., Araújo, G. G. L. Parte aérea da mandioca na alimentação de ruminantes na região semi-árida. Petrolina, PE: Embrapa semi-árido, 22 p., 2000.

Cereda, M. P (Ed.). *Propriedades gerais do amido*. Campinas: Fundação Cargill, 2001, v. 1, 224 p. Série Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas.

CETEC (2014). Disponível em <http://www.cetecbr.com>.

Clancy, G.; Fröling, M.; Svanström, M. Changing from petroleum to wood-based materials: critical review of how product sustainability characteristics can be assessed and compared. *Journal of Cleaner Production* 39, 372-385, 2013.

Cock, J. H.; Franklin, D.; Sandoval, D.; Juri, P. The ideal cassava plant for maximum yield. *Crop science*. 19, 271-279, 1979.

Collins, P. M.; Ferrier, R. J. *Monosaccharides. Their chemistry and their roles in natural products*. Ed. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 574 p., 1995.

Coogan, R. G. Post-crosslinking of water-borne urethanes. *Progress in Organic Coatings*, 32, 51-63, 1997.

Colpini, L. M. S.; Lenzi, G. G.; Urio, M. B.; Kochevka, D. M.; Alves, H. J. Photodiscoloration of textile reactive dyes on Ni/TiO₂ prepared by the impregnation method: Effect of calcination temperature. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2 (4), 2365-2371, 2014.

Corradini, E.; Carvalho, A. J. F.; Curvelo, A. A. S.; Agnelli, J. A. M.; Mattosso, L. H. C. Preparation and characterization of thermoplastic Starch/zein blends. *Material Research*. 10(3), 227-231, 2007.

Crini, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresource Technology* 97, 1061-1085, 2006.

Dang, K. M., Yoksan, R. Development of thermoplastic starch blown film by incorporating plasticized chitosan. *Carbohydrate Polymers*, 115, 575-581, 2015.

Da Róz, A. L.; Carvalho, A. J. F.; Morais, L. C.; Curvelo, A. A. S. Comportamento térmico e de absorção de umidade de amidos plastificados com glicóis – Anais do 6º Congresso Brasileiro de Polímeros – Gramado, RS, 2001.

Da Silveira Neta, J. J.; Moreira, G. C.; Da Silva, C. J.; Reis, C.; Reis, E. L. Use of polyurethane foams for the removal of the Direct Red 80 and Reactive Blue 21 dyes in aqueous medium. *Desalination* 281, 55-60, 2011.

Delpech, M. C. Síntese e caracterização de poliuretanos obtidos como dispersão aquosa. Tese de Doutorado – Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 1999.

Domingos, M. F. Compósitos de madeira/poliuretano a partir de resíduos de madeira e polioliol proveniente da reciclagem química do PET. 2010. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR, 2010.

Dominguez, C. E.; Ceballos, L. F.; Fuentes, C. Morfologia de la planta de yuca. In: Centro Internacional de Agricultura. Yuca: investigacion, producion y utilizacion. Cali, p. 29-49, 1982.

Duecoffre, V., Diener, W., Flosbach, C., & Schubert, W. Emulsifiers with highchemical resistance: A key to high performance waterborne coatings. Progressin Organic Coatings, 34, 200-205, 1997.

Dunn, R. O. Effect of oxidation under accelerated conditions on fuel properties of methyl soyate (biodiesel). Journal of the American Oil Chemists' Society, 79, nº 9, p. 915-920, 2002.

Ebewele, R. O. Polymer science and technology. New York: CRC Press LLC, 2000.

EK, M.; Gellerstedt, G.; Henriksson, G. Lignin. In: Pulp and Paper Chemistry and Technology: Wood Chemistry and Wood Biotechnology, Henriksson, G. (ed.), Walter de Gruyter GmbH & Co. KG., 121-124, 2009.

Fowler, P.A.; Hughes, J. M.; Elias, R. M. Biocomposites: technology, environmental credentials and market forces. Journal of the Science of Food and Agriculture 86, 1781-1789, 2006.

Gadd, G. M. Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. Journal of Chemical Technology and Biotechnology 84, 13-28, 2009.

Garcia, J. C. Degradação fotocatalítica artificial e solar de efluentes têxteis por processos oxidativos avançados utilizando TiO₂. 2006. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá – PR, 2006.

Garcia, J. C., Simionato, J. A., Silva, A. E. C, Nozaki, J., Souza, N. E., Solar photocatalytic degradation of real textile effluents by associated titanium dioxide and hydrogen peroxide. *Solar Energy* 83, 316-322, 2009.

Garg, V. K.; Amita, M.; Kumar, R.; Gupta, R. Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using Indian Rosewood sawdust: a timber industry waste. *Dyes and Pigments* 63, 243–250, 2004a.

Garg, V. K.; Gupta, R.; Yadav, A. B.; Kumar, R. Dye removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust. *Bioresource Technology* 89, 121-124, 2003.

Garg, V. K.; Kumar, R.; Gupta, R. Removal of malachite green dye from aqueous solution by adsorption using agro-industry waste: a case study of *Prosopis cineraria*. *Dyes and Pigments* 62, 1-10, 2004b.

Gesser, H. D.; Spalding, A. B.; Chow, A.; Turner, C. W. The monitoring of organic matter with polyurethane foam. *Journal American Water Works Association* 65(220), 1973.

Góes, M. M.; Keller, M.; Oliveira, V. M.; Villalobos, L. D. G.; Moraes, J. C. G.; Carvalho, G. M. Polyurethane foams synthesized from cellulose-based wastes: Kinetics studies of dye adsorption. *Industrial Crops and Products* 85, 149-158, 2016.

Golbabaie, M. Applications of biocomposites in building industry. Department of Plant Agriculture. University of Guelph. 26p. 2006.

Gupta, S. S.; Bhattacharyya, K. G. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review. *Advances in Colloid and Interface Science* 162, 39-58, 2011.

Ho, Y.S., McKay, G., 1998. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. *Trans. IChemE B* 76, 183-191.

Huang, C.P., Stumm, W., 1973. Specific adsorption onto hydrous γ - Al_2O_3 surface. *Journal Colloid Interface Science* 43, 409-420.

Hunger, K. (2003). *Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications*.

John, M. J.; Thomas, S. Review - Biofibres and biocomposites. *Carbohydrate Polymers* 71, 343-364, 2008.

Jung, D. H., Kim, E. Y., Kang, Y. S., Kim, B. K. High solid and high performance UV cured waterborne polyurethanes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 370, 58-63, 2010.

Kaewtatip, K.; Tanrattanakul, V. Preparation of cassava starch grafted with polystyrene by suspension polymerization. *Carbohydrate Polymers* 73, 647-655, 2008.

Kaith, B. S.; Jindal, R.; Jana, A. K.; Maiti, M. Development of corn starch based green composites reinforced with *Saccharum spontaneum* L. fiber and graft copolymer – Evaluation of thermal, physico-chemical and mechanical properties. *Bioresource Technology* 101, 6843-6851. 2010.

Kara, F.; Aksoy, E. A.; Yuksekdog, Z.; Hasirci, N.; Aksoy, S. Synthesis and surface modification of polyurethanes with chitosan for antibacterial properties. *Carbohydrate Polymers* 112, 39-47, 2014.

Kermer, W. D.; Richter, I. S. Decolorization of deyhause waste water by ion-pair extraction. *Melliand Textilbericth*, Frankfurt: Druckerei Schwenk & Co. GmbH, 76(6), E116-E120, 1995.

Kim, B. K.; Kim, T. K.; Jeong, H. M. Aqueous dispersion of polyurethane anionomers from H12MDI/IPDI, PCL, BD, and DMPA. *Journal of Applied Polymer Science*, 53, 371-378, 1994.

Kim, H. S.; Kim, S.; Kim, H. J.; Yang, H. S. Thermal properties of bio-flour-filled polyolefin composites with different compatibilizing agent type and content. *Thermochimica Acta* 451(1), 181-188, 2006.

Khraisheh, M. A. M.; Al-Degs, Y.; Allen, S. J.; Ahmad, M. N. M. Elucidation of Controlling Steps of Reactive Dye Adsorption on Activated Carbon. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 41, 1651-1657, 2002.

Kosmulski, M. The pH-dependent surface charging and points of zero charge: V. Update. *Journal of Colloid and Interface Science* 353, 1-15, 2011.

Król, P. Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes. Properties and applications of linear polyurethanes in polyurethanes elastomers, copolymers and elastomers. *Progress in materials science* 52, 915-1015, 2007.

Kuan, H., Ma, M., Chang, W., Yuen, S., Wu, H., Lee, T. Synthesis, thermal, mechanical and rheological properties of multiwall carbonnanotube/waterborne polyurethane nanocomposite. *Composites Science and Technology*, 65, 1703-1710, 2005.

Kumar, A. P.; Singh, R. P. Biocomposites of cellulose reinforced starch: Improvement of properties by photo-induced-crosslinking. *Bioresource Technology* 99, 8803-8809, 2008.

Kumar, P. S.; Palaniyappan, M.; Priyadharshini, M.; Vignesh, A. M.; Thanjiappan, A. Adsorption of basic dye onto raw and surface-modified agricultural waste. *Environmental Progress & Sustainable Energy* 33, 87-98, 2014.

Kunz, A.; Zamora, P. P.; Moraes, S. G.; Duran, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Química Nova* 25, 78-82, 2002.

Lacerda, L. G. Uso de técnicas termoanalíticas na caracterização da hidrólise enzimática parcial de amidos de matérias-primas tropicais. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual de Ponta Grossa. 81 p. 2006.

Lamba, N. M. K.; Woodhouse, K. A.; Cooper, S. L. (1998). Polyurethanes in biomedical applications. Boca Raton, FL: CRC Press.

Lei, L.; Zhong, L.; Lin, X.; Li, Y.; Xia, Z. Synthesis and characterization of waterborne polyurethane dispersions with different chain extenders for potential application in waterborne ink. *Chemical Engineering Journal*, 253, 518-525, 2014.

Liang, Z. P.; Feng, Y. Q.; Meng, S. X.; Liang, Z. Y. Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of urea nitrogen onto chitosan coated dialdehyde cellulose. *Process Biochemistry* 40, 3218-3224, 2005.

Lima, E. G. de; Silva, D. A. da. Resíduos Gerados Em Indústrias De Móveis De Madeira Situadas No Pólo Moveleiro De Araçongas-PR. *Floresta* 35, 105-116, 2005.

Lin, Y.; Hsieh, F. Water-blown flexible polyurethane foam extender with biomass materials. *Journal of Applied Polymer Science*, 65, 695-703, 1997.

Liu, C. F.; Ren, J. L.; Xu, F.; Liu, J. J.; Sun, J. X.; Sun, R. C. Isolation and Characterization of Cellulose Obtained from Ultrasonic Irradiated Sugarcane Bagasse. *Journal Agriculture Food Chemistry* 9, 5742-5748, 2006.

Lora, E.E.S. e Salomon, K. R. (2004). Análise Comparativa Da Utilização Da Biomassa Com Tecnologias Convencionais De Geração Aplicando A Eficiência Ecológica. *Encontro De Energia No Meio Rural*, Itajubá.

Lu, Y., Larock, R. C. Soybean-oil-based waterborne polyurethane dispersions: Effects of polyol functionality and hard segment content on properties. *Macromolecules*, 9, 3332-3340, 2008.

Lu, Y., Tighzert, L., Berzin, F., & Rondot, S. Innovative plasticized starch films modified with waterborne polyurethane from renewable resources. *Carbohydrate Polymers*, 61, 174-182, 2005.

Macomber, R. S. *A Complete Introduction to Modern NMR Spectroscopy*, Canada: John Wiley & Sons, Inc., 1998, 379p.

Mangaleshwarana, L., Thirulogachandar, A., Rajasekar, V., Muthukumarana, C., Rasappan, K. Batch and fixed bed column studies on nickel (II) adsorption from aqueous solution by treated polyurethane foam. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 55, 112-118, 2015.

Maya, J. J.; Rajesh, D. A.; Recent in Chemical Modification and Characterization of Natural Fiber-Reinforced Composites. *Polymer Composites*. 2008, 187-207.

Meng, Q.; Lee, B.; Nah, S.-I.; Lee, C.Y. S. Preparation of waterborne polyurethanes using an amphiphilic diol for breathable waterproof textile coatings. *Progress in Organic Coatings*, 66, 382-386, 2009.

Mohamed, M. H.; Wilson, L. D.; Headley, J. V.; Peru, K. M. Investigation of the sorption properties of β -cyclodextrin-based polyurethanes with phenolic dyes and naphthenates. *Journal of Colloid and Interface Science*, 356, 217-226, 2011.

Mohammadi, A.; Daemim, H.; Barikani, M. Fast removal of malachite green dye. *J. Biol. Macromol.* 69, 447-455, 2014.

Mohanty, A. K.; Misra, M.; Hinrichsen, G. Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview. *Macromolecular Materials and Engineering* 276-277(1):1-24, 2000.

Moretto, E.; Fett, R. Tecnologia de óleos e gorduras vegetais. Rio de Janeiro, Brasil: Varela, 1989.

Mori, M.; Cassella, R. J. Estudo da sorção do corante catiônico violeta cristal por espuma de poliuretano em meio aquoso contendo dodecilsulfato de sódio. *Quimica Nova* 32, 2039-2049, 2009.

Mosier, N.; Wyman, C.; Dale, B.; Elander, R.; Lee, Y. Y.; Holtzapple, M.; Ladisch, M. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology* 96, 673-686, 2005.

Nair, V.; Panigrahy, A.; Vinu, R. Development of novel chitosan-lignin composites for adsorption of dyes and metal ions from wastewater. *Chemical Engineering Journal* 254, 491-502, 2014.

Nascimento, S. M; Dutra, R. I. J. P.; Numazawa, S. Resíduos de Indústria Madeireira: Caracterização, Conseqüências sobre o Meio Ambiente e Opções de Uso; *Holos Environmet*; v.6 n.1, p.8, 2006.

Nikkhah, A. A., Zilouei H., Asadinezhad A., Keshavarz A. Removal of oil from water using polyurethane foam modified with nanoclay. *Chemical Engineering Journal* 262, 278-285, 2015.

Özacar, M., Sengil, A.I. Adsorption of metal complex dyes from aqueous solutions by pine sawdust. *Bioresource Technology* 96, 791- 795, 2005.

Park, S. H.; Lee, S. K.; Choi, H. Y.; Lee, E. M.; Kim, E. Y.; Kim, B. K. Mechanical and surface properties and hydrolytic stability of cycloaliphaticpolyester-based waterborne polyurethanes modified with fluoro oligomer. *Journal of Applied Polymer Science* 111, 1828-1834, 2009.

Pathak, S. S.; Sharma, A., & Khanna, A. S. Value addition to waterborne polyurethane resin by silicone modification for developing high performance coating on aluminum alloy. *Progress in Organic Coatings* 65, 206-216, 2009.

Peng, S.; Meng, H.; Ouyang, Y.; Chang, J. Nanoporous magnetic cellulose–chitosan composite microspheres: preparation, characterization, and application for Cu(II) adsorption. *Industrial Engineering Chemistry Research* 53 (6), 2106-2113, 2014.

Petrie, E. M. (2000). *Handbook of adhesives and sealants*. New York, NY:McGraw-Hill.

Pinheiro, H. M.; Touraud, E.; Thomas, O. Aromatic amines from azo dye reduction: status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewaters. *Dyes and Pigments* 61, 121-139, 2004.

Pousa, G. P. A. G.; Santos, A. L. F.; Suarez, P. A. Z. History and policy of biodiesel in Brazil. *Energy Policy* 35, 5393-5398, 2007.

Rajan, A.; Sudha, J. D.; Abraham, T. E. Enzymatic modification of cassava starch by fungal lipase. *Industrial crops and products* 27, 50–59, 2008.

Ramaraju, B.; Manoj Kumar Reddy, P.; Subrahmanyam, C. Low cost adsorbents from agricultural waste for removal of dyes. *Environmental Progress & Sustainable Energy* 33(1), 38-46, 2014.

Ribeiro, E. P.; Seravalli, E. A. G. *Química de Alimentos*. 2ª edição. São Paulo, Brasil: Blucher, 2007.

Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, H. (1999). *Adsorption by Powders and Porous Solids*, ACADEMIC PRESS.

Rozzi, A.; Malpei, F.; Bonomo, L.; Bianchi, R. Textile wastewater reuse in northern Italy. *Water Science Technology* 39, 121-128, 1999.

Rowell, R. M.; Han, J. S.; Rowell, J. S. Characterization and factors effecting fiber properties. In: Natural Polymers and Agrofibers Based Composite. Edited por: Frollini, E., Leão, A., Mattosso, L.H. São Carlos: USP-IQSC / Embrapa Instrumentacao Agropecuaria / Botucatu: UNESP. 115-136. 2000.

Rowell, R. M. Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites, CRC Press, 2005, 703p.

Rudnik, E. Thermal properties of biocomposites. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 88(2), 495-498. 2007.

Saeed, T.; Al-Mutairi, M. Chemical Composition of the Water Soluble Fraction of the Leaded Gasolines in Seawater. Environment International 25, 117-129, 1999.

Salleh, M. A. M.; Mahmoud, D. K.; Karim, W. A. W. A.; Idris, A. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review. Desalination 280, 1-13, 2011.

Santos, L. B.; Domingues, F. S.; Rosseto, F.; Almeida, V. C.; Garcia, J. C.; Souza, N. E. Simultaneous determination of textile dyes by Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetry. Acta Scientiarum Technology 35, 387-392, 2013.

Shi, R.; Lui, Q.; Ding, T.; Han, Y.; Zhang, L.; Che, D.; Tian, W. Ageing of soft thermoplastic starch with high glycerol content. Journal of Applied Polymer Science 103, 374-386, 2007..

Shukla, A., Zhang, Y.H., Dubey, P., Margrave, J.L., Shukla, S.S. The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water. Journal Hazardous Materials B 95, 137-152, 2002.

SIMA. (2014). "Dados gerais do setor moveleiro." Disponível em: <http://www.sima.org.br/dadosdosetor.html>. Acesso 09/2015.

Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A. W., Rouquerol, J., Siemieniowska, T. Reporting Physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)* 57, 603-619, 1985.

Smits, A. L.; Ruhnau, F. C.; Vliegenthart, J. F.; Van Soest, J. J. Ageing of starch based systems as observed with FT-IR and solid-state NMR spectroscopy. *Starch/Stärke* 50, 478-483, 1998.

Stuart, B. (2004). *Infrared Spectroscopy - Fundamentals and Applications, Analytical Techniques in the Sciences (ANTS)*.

Suarez, P. A. Z.; Meneghetti, S. M. P. 70º aniversário do biodiesel em 2007: evolução histórica e situação atual no Brasil. *Química Nova* 30, 2068-2071, 2007.

Tanobe, V. O. A. Caracterização de fibras de esponjas de *Luffa cylindrica* para utilização em compósitos de matriz polimérica. Dissertação. Mestrado em Engenharia e Ciência dos materiais. Universidade Federal do Paraná. 139p. 2007.

Thiebaud, S.; Aburto, J.; Alric, I.; Borredon, E.; Bikiaris, D.; Prinos, J.; Panayiotou, C. Properties of fatty-acid ester of starch and their blends with LDPE. *Journal of Applied Polymer Science* 65, 705-721, 1997.

Thomson, T. (2005). *Polyurethanes as Specialty Chemicals - Principles and Applications*, CRC Press.

Tomczak, F.; Sydenstricker, T. H. D.; Satyanarayana, K. G. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part II: Morphology and properties of Brazilian coconut 142 fibers. *Composites: Part A: applied science and manufacturing* 38, 1710-1721, 2007.

University of York. Polyurethanes, University of York, 2013.

Van Soest, J .J. G.; Johannes, F. G.; Vliegenthart, J. F. G. Crystallinity in starch bioplastics. consequences for material properties. TIBTECH, 15, 208-213. 1997.

Vanzella, T. P.; Martinez, C. B. R.; C'olus, I. M. S. Genotoxic and mutagenic effects of diesel oil water soluble fraction on a neotropical fish species. Mutation Research 631, 36 - 43, 2007.

Vasques, A.R. Caracterização e aplicação de adsorvente para remoção de corantes de efluentes têxteis em batelada e colunas de leito fixo. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis –SC, 2008.

Vermette, P., Griesser, H. J.; G. Laroche, Guidoin, R. Biomedical Applications of Polyurethanes. Georgetown, Texas, USA: Landes Bioscience, 2001.

Vidigal-Filho, P. S.; Pequeno, M. G.; Scapim, C.A.; Vidigal, M. C. G.; Maia, R. R.; Sagrilo, E.; Simon, G.A.; Lima, R.S. Avaliação de cultivares de mandioca na região Noroeste do Paraná. Bragantia 59(1), 69-75, 2000.

Vilar, W. Química e Tecnologia de Poliuretanos. 3ª Edição. Rio de Janeiro, Brasil: Vilar Consultoria, 2004.

Wilpiszewska, K.; Spychaj, T. Chemical modification of starch with hexamethylene diisocyanate derivatives. Carbohydrate Polymers 70, 334-340, 2007.

Woehl, M. A.; Canestraro, C. D.; Mikowski, A.; Sierakowski, M. R.; Ramos, L. P.; Wypych, F. Bionanocomposites of thermoplastic starch reinforced with bacterial cellulose nanofibres: Effect of enzymatic treatment on mechanical properties. Carbohydrate Polymers 80, 866-873, 2010.

Yamaji, F. M.; Bonduelle, A. Utilização da serragem na produção de compósitos plástico-madeira. *Revista Floresta* 34, 59-66, 2004.

Yu, L.; Dean, K.; Li, L. Polymer blends and composites from renewable resources. *Progress in Polymer Science*, 31, 576-602, 2006.

Zhou, Y-B., Tang, X-Y., Hu, X-M., Fritschi, S., Lu, J. Emulsified oily wastewater treatment using a hybrid-modified resin and activated carbon system. *Separation and Purification Technology* 63, 400-406, 2008.

Zia F.; Zia, K. M.; Zuber M.; Kamal, S.; Aslam N. Starch based polyurethanes: a critical review updating recent literature. *Carbohydrate Polymers* 134, 784-798, 2015.

Zollinger, H. *Colour Chemistry: Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments* / Heinrich Zollinger. 2., rev. ed. – Weinheim; New York; Basel; Cambridge: VCH, 1991.

<http://www.biodieselbr.com/tag/1122-acidente.htm> Acesso em 02/2016.

<http://www.itopf.com/knowledge-resources/documents-guides/environmental-effects/> Acesso em 02/2016.

<http://www.rc.unesp.br/biosferas/Art0020.html>) Acesso em 01/2016.