

**FUNDAÇÃO OSWALDO ARANHA
CENTRO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE MESTRADO PROFISSIONAL EM MATERIAIS**

GRAZIELE DE OLIVEIRA TOSTIS

**DESENVOLVIMENTO DE BIOCOMPÓSITO SORVEDOR DE
POLIURETANO (PU) REFORÇADO COM FIBRA DA CASCA DE NOZ
MACADÂMIA PARA SORÇÃO DE ÓLEO VEGETAL EM ÁGUA**

VOLTA REDONDA

2017

**FUNDAÇÃO OSWALDO ARANHA
CENTRO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE MESTRADO PROFISSIONAL EM MATERIAIS**

**DESENVOLVIMENTO DE BIOCAMPÓSITO SORVEDOR DE
POLIURETANO (PU) REFORÇADO COM FIBRA DA CASCA DE NOZ
MACADÂMIA PARA SORÇÃO DE ÓLEO VEGETAL EM ÁGUA**

Dissertação apresentada ao Mestrado Profissional em Materiais do Centro Universitário de Volta Redonda – UniFOA, como requisito obrigatório para obtenção do título de Mestre em Materiais, sob a orientação do Prof. Dr. Roberto de Oliveira Magnago na área de concentração de Processamentos e Caracterização de Materiais Metálicos, Cerâmicos e Poliméricos na Linha de Pesquisa de Materiais Compósitos.

Aluna:

Graziele de Oliveira Tostis

Orientador:

Prof. Dr. Roberto de Oliveira Magnago

Coorientador:

Prof^a. Dr^a. Daniella Regina Mulinari

VOLTA REDONDA

2017

FICHA CATALOGRÁFICA

Bibliotecária: Alice Tacão Wagner - CRB 7/RJ 4316

T716dTostis, Graziele de Oliveira.

Desenvolvimento biocompósito sorvedor de poliuretano (PU) reforçado com fibra da casca de noz macadâmia para sorção de óleo vegetal em água. / Graziele de Oliveira Tostis. - Volta Redonda: UniFOA, 2017.

79p. : II

Orientador(a): Prof^oDr^oRoberto de Oliveira Magnago

Dissertação (Mestrado) – UniFOA / Mestrado Profissional em Materiais, 2017

1. Materiais - dissertação. 2. Poliuretano. 3. Noz macadâmia. 4. Porosidade. I. Magnago, Roberto de Oliveira. II. Centro Universitário de Volta Redonda. III. Título.

CDD – 620.1

FOLHA DE APROVAÇÃO

Aluna: Grazielle de Oliveira Tostis

**DESENVOLVIMENTO DE BIOCOMPÓSITO SORVEDOR DE POLIURETANO
(PU) REFORÇADO COM FIBRA DA CASCA DE NOZ MACADÂMIA PARA
SORÇÃO DE ÓLEO VEGETAL EM ÁGUA**

Orientador:

Prof. Dr. Roberto de Oliveira Magnago

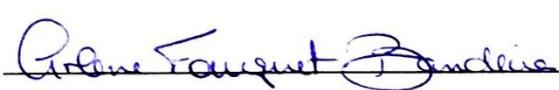
Coorientador:

Profa. Dra. Daniella Regina Mulinari

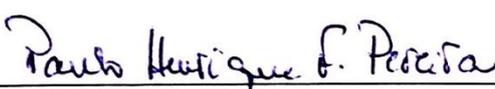
Banca Examinadora



Prof. Dr. Roberto de Oliveira Magnago



Profa. Dra. Cirlene Fourquet Bandeira



Prof. Dr. Paulo Henrique Fernandes Pereira

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus que me deu força durante a caminhada e por guiar meus passos e pensamentos, estabelecendo limites do certo e errado, e por nunca me deixar desistir;

À minha família, por ser meu porto seguro, em especial meus pais Geraldo de Almeida Tostis e Aparecida de Fátima de Oliveira Tostis que me deram todo o suporte para ser o que hoje sou;

Ao meu orientador Prof. Dr. Roberto de Oliveira Magnago que com sua sabedoria me deu ferramentas para o desenvolvimento deste trabalho;

À Joyce de Paula Cipriano por me ajudar a sanar as dúvidas, e na colaboração do preparo das amostras e realização dos ensaios;

RESUMO

Despoluir rios, lagos e mares é algo oneroso e inviável a longo prazo, com isso é necessário desenvolver tecnologias alternativas, para melhorar a qualidade da água e aumentar a biodiversidade aquática, capazes de controlar o espalhamento de óleo. Pois o custo da despoluição seria extremamente menor do que se gasta com as tradicionais estações de tratamento de água. O objetivo desse trabalho foi obter e caracterizar o biocompósitos de poliuretano (PU) reforçados com fibras provenientes da casca de noz macadâmia para sorção de óleo vegetal. As fibras foram lavadas, secas em estufa a 60°C e peneiradas em peneiras de 35 mesh. Utilizamos nos experimentos de sorção óleo vegetal de cozinha comercial, adquirido em supermercado. Os compósitos foram obtidos pela mistura em massa, do poliol com o pré-polímero (1:1) e reforçado nas proporções de 5, 10, 15 e 20% m/m com fibras, durante 3 minutos. Os materiais preparados foram caracterizados pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difratometria de raios X (DRX). A sorção dos compósitos e do PU puro foi avaliado em função do teor de fibra (5 a 20% m/m) em um tempo fixo (20 minutos) em um sistema estático. Os compósitos foram cortados em blocos com dimensões de 40 x 40 x 10 mm e imersos em um béquer contendo 75 mL de óleo e deixados em repouso no tempo determinado à temperatura ambiente. Em seguida, as amostras foram retiradas do óleo e colocadas em um sistema suspenso com auxílio de uma peneira e deixado drenar o óleo sorvido por 2 minutos. Em seguida, foram medidas as massas de óleo sorvidas pelos biocompósitos em balança de precisão. Os ensaios foram realizados em triplicatas. Os resultados de sorção foram de 183%, 242%, 195% e 157% para as composições com 5%, 10%, 15% e 20% de fibra respectivamente, mostrando que o teor de fibra influenciou na capacidade de sorção. Este resultado foi comparado ao PU puro, utilizando o mesmo processo descrito à cima. O resultado de sorção do PU puro foi de 213% de capacidade. Conclui-se que a melhor composição para sorver impurezas derivados de óleos de cozinha em água doce foi o biocompósito de 10% de fibra adicionada a uma matriz com 90% de PU.

Palavras-Chave: Poliuretano; Noz Macadâmia; Sorção; Porosidade.

ABSTRACT

To decontaminate rivers, lakes and seas is costly and not viable in the long term, so it is necessary to develop alternative technologies to improve water quality and increase aquatic biodiversity, which can control oil spreading. For the cost of depollution would be much lower than that of traditional water treatment plants. The objective of this work was to obtain and characterize the polyurethane (PU) biocomposites reinforced with fibers from the macadamia nut shell for sorption of vegetable oil. The fibers were washed, oven dried at 60 °C and sieved in 35 mesh sieves. We used in the sorption experiments commercial vegetable oil, purchased from the supermarket. The composites were obtained by mixing the polyol with the prepolymer (1:1) and strengthened in the proportions of 5, 10, 15 and 20% w / w with fibers for 3 minutes. The materials prepared were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) techniques. The sorption of the composites and the pure PU was evaluated as a function of the fiber content (5 to 20% m / m) in a fixed time (20 minutes) in a static system. The composites were cut into blocks of dimensions 40 x 40 x 10 mm and immersed in a beaker containing 75 mL of oil and allowed to stand at the determined time at room temperature. The samples were then removed from the oil and placed in a suspended system with the aid of a sieve and allowed to drain the sorbed oil for 2 minutes. Then, the oil masses sorbed by the biocomposites in a precision scale were measured. Trials were performed in triplicates. The sorption results were 183%, 242%, 195% and 157% for the compositions with 5%, 10%, 15% and 20% of fiber respectively, showing that the fiber content influenced the sorption capacity. This result was compared to pure PU, using the same process described above. The sorption result of the pure PU was 213% capacity. It is concluded that the best composition for sucking impurities derived from cooking oils in fresh water was the biocomposite of 10% fiber added to a 90% PU matrix.

Keywords: Polyurethane; Macadamia nuts; Sorption; Porosity.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	15
2.	OBJETIVO.....	18
3.	JUSTIFICATIVA.....	19
4.	REVISÃO BIBLIOGRAFICA.....	20
4.1.	Derramamentos de óleo no mar.....	20
4.2.	Derramamentos de óleo de cozinha em rios.....	20
4.3.	Materiais sorventes.....	21
4.4.	Poros.....	22
4.4.1.1.	Macroporos.....	23
4.4.1.2.	Mesoporos.....	23
4.4.1.3.	Microporos.....	23
4.5.	Cinética da sorção.....	23
4.6.	Fibras vegetais.....	23
4.7.	Noz macadâmia.....	25
4.8.	Polímeros.....	26
4.8.1.	Classificação dos polímeros.....	26
4.8.1.1.	Naturais.....	26
4.8.1.1.1.	Proteínas.....	27
4.8.1.1.2.	Polissacarídeo.....	27
4.8.1.2.	Sintéticos.....	27
4.8.1.2.1.	Termoplásticos.....	27
4.8.1.2.2.	Termorrígidos.....	28
4.8.2.	Natureza das cadeias dos polímeros.....	28
4.8.2.1.	Cadeia homogênea.....	28
4.8.2.2.	Cadeia heterogênea.....	28
4.8.3.	Disposição da cadeia.....	28
4.8.3.1.	Polímeros tácticos.....	28
4.8.3.2.	Polímeros atácticos.....	28
4.8.4.	Estrutura final do polímero.....	29
4.8.4.1.	Polímeros Lineares.....	29
4.8.4.2.	Polímeros Tridimensional.....	29
4.9.	Poliuretano.....	29

4.9.1.	Polióis.....	30
4.9.2.	Isocianatos.....	30
4.9.3.	Poliuretano derivado de óleo de mamona.....	31
4.10.	Métodos importantes para avaliação dos compósitos.....	33
4.10.1.	Ângulo de contato.....	33
4.10.2.	Porosimetria por intrusão de mercúrio.....	34
5.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
5.1.	Fibra de noz macadâmia.....	35
5.2.	Reagentes.....	36
5.3.	Metodologia.....	37
5.3.1.	Obtenção das fibras de noz macadâmia.....	38
5.3.2.	Preparação do Biocompósito.....	39
5.3.2.1.	Preparação dos corpos de prova nas dimensões.....	39
5.3.3.	Caracterização dos materiais preparados.....	40
5.3.3.1.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	40
5.3.3.2.	Difração de raios X.....	40
5.3.4.	Determinação da densidade.....	41
5.3.4.1.	Determinação da capacidade de sorção e da densidade pelo método geométrico.....	41
5.3.4.2.	Ângulo de contato.....	42
5.3.4.3.	Porosimetria de mercúrio.....	42
6.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
6.1.	Fibra de noz macadâmia.....	43
6.2.	Biocompósito preparados nas preparações de 5%, 10%, 15% e 20%.....	44
6.3.	Difratograma de raios X.....	45
6.4.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos biocompósitos preparados.....	46
6.4.1.	PU puro.....	46
6.4.2.	MEV dos Biocompósitos preparados com a fibra da casca de noz macadâmia nas porcentagens de 5%, 10%, 15% e 20%.....	47
6.5.	Determinação da Densidade.....	49
6.5.1.	Densidade do biocompósito PU + fibra da casca de noz macadâmia.....	49
6.6.	Determinação ângulo de contato.....	52
6.7.	Determinação da porosimetria por intrusão de mercúrio.....	52
7.	CONCLUSÕES.....	57

8.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	58
	REFERÊNCIAS	59
	ANEXO I	65
	ANEXO II	68
	ANEXO III	70
	ANEXO IV	75

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 - Porcentagem de água e seus estados físicos no mundo.....	15
Figura 02 - Reação química de um poliuretano.....	29
Figura 03 - Sementes da mamoeira.....	32
Figura 04 - Interação gota-superfície.....	33
Figura 05 - Plantação de macadâmia.....	35
Figura 06 - Fibra de noz macadâmia in natura.....	35
Figura 07 - Diisocianato e o Polioliol utilizado.....	36
Figura 08 - Fluxograma esquemático da metodologia.....	37
Figura 09 - Fibras trituradas e peneiradas.....	38
Figura 10 - Representação esquemática da preparação dos biocompósitos em diferentes proporções 5%, 10%, 15% e 20%.....	40
Figura 11 - Fibras trituradas e peneiradas 35 mesh.....	43
Figura 12 - MEV das fibras da casca de noz macadâmia in natura com ampliações de (A) 300X e (B) 500X.....	43
Figura 13 - Preparo das amostras com a obtenção dos biocompósitos.....	44
Figura 14 - Obtenção do PU puro.....	44
Figura 15 - Amostras do compósito preparada para análise nas quantidades de 5%, 10%, 15% e 20% de fibra da casca de noz macadâmia respectivamente.....	45
Figura 16 - Amostras do PU puro.....	45
Figura 17 - Difratoograma de raios X. Compósito PU + fibra da casca de noz macadâmia nas porcentagens de 0%, 5%, 10%, 15% e 20% de fibras da casca inseridas na matriz de PU.....	45
Figura 18 - MEV do PU puro com ampliações de (A) 25X e (B) 100X.....	47
Figura 19 - MEV dos Biocompósitos nas porcentagens de 5%, 10%, 15% e 20% com diferentes ampliações.....	47
Figura 20 - Porcentagem de sorção em função da biocomposição 0%, 5%, 10%, 15% e 20% de fibra da casca de noz macadâmia.....	51
Figura 21 - Histograma do Biocompósito PU + fibra da casca de noz macadâmia na porcentagem 0%, 5%, 10%, 15% e 20% de fibras da casca inseridas na matriz de PU.....	53

LISTA DE TABELA

- Tabela 01 - Quantidade utilizada de Polioli e o Diisocianato com as porcentagens de 0%, 5%, 10%, 15% e 20% de fibra da casca de noz macadâmia.
- Tabela 02 - Capacidade de sorção do PU puro.
- Tabela 03 - Capacidade de sorção do biocompósito com 5% de fibra da casca de noz macadâmia.
- Tabela 04 - Capacidade de sorção do biocompósito com 10% de fibra da casca de noz macadâmia.
- Tabela 05 - Capacidade de sorção do biocompósito com 15% de fibra da casca de noz macadâmia.
- Tabela 06 - Capacidade de sorção do biocompósito com 20% de fibra da casca de noz macadâmia.
- Tabela 07 - Média da capacidade de sorção dos biocompósitos com 0%, 5%, 10%, 15% e 20% de fibra da casca de noz macadâmia.
- Tabela 08 - Ângulo de contato dos compósitos PU + fibra da casca de noz macadâmia nas porcentagens 5%, 10%, 15% e 20% de fibra e PU puro.
- Tabela 09 - Porosidade das amostras.

LISTA DE ABREVIATURAS

UNESCO	<i>United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization.</i> (Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura).
ONU	Organização das Nações Unidas
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
PEBD	Poliétileno de Baixa Densidade
EEL	Escola de Engenharia de Lorena
UERJ	Universidade do Estado do Rio de Janeiro
USP	Universidade de São Paulo
FAT	Faculdade de tecnologia
LMP	Laboratório de Materiais e Processos
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
UniFOA	Centro Universitário de Volta Redonda
MEMAT	Mestrado Profissional em Materiais
PU	Poliuretano
DRX	Difratograma de Raios X
g	Grama
mm	Milímetro
mesh	Rede de malha por polegada quadrada
t	Tonelada
°C	Grau Celsius
Kg/cm ²	Quilograma por centímetro quadrado
Mpa	Mega Pascal
N/m	Newton por metro
g/cm ³	Grama por centímetro cúbico
KPa	Quilopascal
CO ₂ /ha/ano	Gás carbônico por habitante por ano
CCD	Dispositivo de carga acoplada
µm	Micrômetro
µl	Microlitros

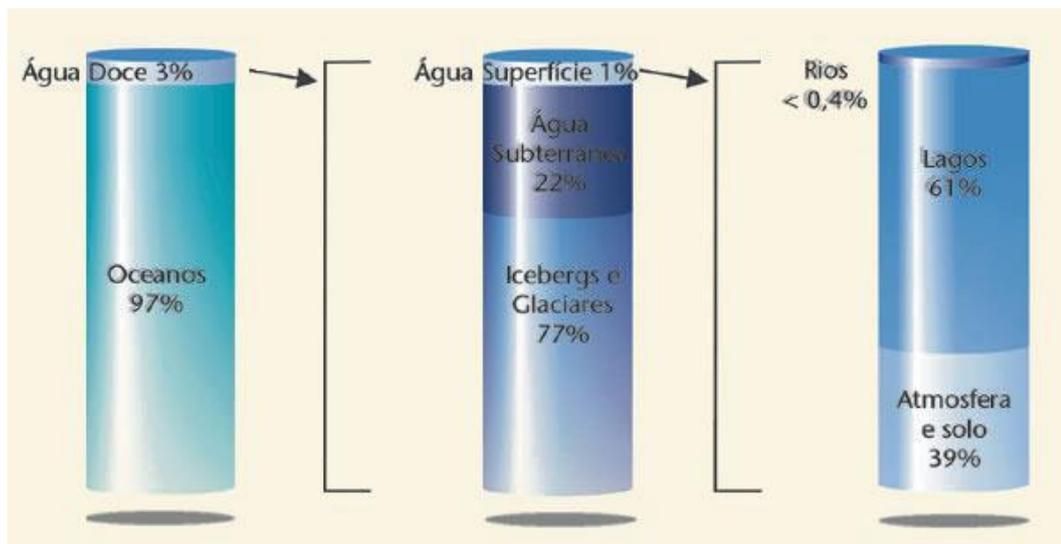
LISTA DE ANEXOS

- Anexo I - Difratoograma de raios x. Biocompósito PU + fibra da casca de noz macadâmia nas porcentagens de (A) 0% (B) 5%, (C) 10%, (D) 15% e (E) 20% de fibras da casca inseridas na matriz de PU.....65
- Anexo II - Ângulo de contato. Biocompósito PU + fibra da casca de noz macadâmia nas porcentagens de (A) 5%, (B) 10%, (C) 15% e (D) 20% de fibras da casca inseridas na matriz de PU.....68
- Anexo III - Histograma gerado pelo QuantachromePoremaster 8.0. (A) Amostra de PU puro, (B) Amostra de PU + fibra da casca de noz macadâmia na porcentagem 5%, (C) Amostra de PU + fibra da casca de noz macadâmia na porcentagem 10%, (D) Amostra de PU + fibra da casca de noz macadâmia na porcentagem 15% e (E) Amostra de PU + fibra da casca de noz macadâmia na porcentagem 20%.....70
- Anexo VI - Gráfico gerado pelo Quantachrome Poremaster 8.0. Biocompósito PU + fibra da casca de noz macadâmia nas porcentagens (A) 0% (B) 5%, (C) 10%, (D) 15% e (E) 20% de fibras da casca inseridas na matriz de PU.....75

1. INTRODUÇÃO

O planeta em sua grande maioria é coberto por água, que se dividem em águas subterrâneas, que não são visíveis, em rios, lagos, mares e oceanos. Com toda essa abundância de água, apenas uma pequena fração ocupa a superfície terrestre, como podemos observar na Figura 01. Desta quantidade de água 3% é doce (potável) e são encontradas em geleiras e no subterrâneo, 0,007% está disponível nos rios, lagos e na atmosfera sendo possível seu consumo, e em sua grande maioria 97% é salgada, estando nos mares e oceanos [1].

Figura 01 - Porcentagem de água e seus estados físicos no mundo [2].



A água ainda é considerada como algo que teremos para sempre, mas não é bem assim que acontece, pois progressivamente a porcentagem de água potável disponível nos dias de hoje no mundo está caindo, além de ser distribuída de forma não homogênea ela ainda é usada de maneira inadequada, trazendo com isso vários problemas [2].

A escassez hídrica atinge atualmente 11% da população mundial, diante desse cenário a UNESCO (entidade da ONU voltada para a educação, a ciência e a cultura) declarou que 2013 foi o ano internacional de cooperação pela água. O objetivo da iniciativa teve como principal ponto alertar para a maneira como estamos administrando nossas fontes de água, que estão sendo afetadas pelo aumento do

consumo e pelo uso desequilibrado, para nos fazer, assim, refletir sobre a necessidade de cuidarmos melhor deste recurso tão valioso e fundamental para a sobrevivência humana [1].

As perspectivas da Organização das Nações Unidas (ONU) são preocupantes, estima-se que, 1,8 bilhões de pessoas viverão em zonas muito secas e dois terços da raça humana correrão o risco de em 2025 serem sujeitos a alguma restrição no acesso a água [3].

A água doce em condições boas para o uso do ser humano está passando por uma desequilibrada relação entre a oferta e a demanda, o aumento do consumo aliado com o desperdício, a contaminação das fontes hídricas e as variações climáticas [4].

A solução da crise de água em toda sua complexidade exige que se tenham acordos efetivos entre países para a cooperação no uso da água além de um pesado investimento de recurso para o enfrentamento de secas, uma adequada administração das fontes hídricas, no objetivo de ampliar o acesso universal aos serviços de saneamento e fornecimento de água para uma maior quantidade de pessoas, fazendo com que cada vez mais a taxa de quem não tem acesso a esse direito humano essencial o receba de forma digna. O consumo e a necessidade de mudança nos padrões de produção são apontados, por especialistas um caminho para evitar o desperdício de água no meio doméstico, industrial e agropecuária [2].

A poluição da água, especificamente, é a alteração das propriedades físicas, químicas e biológicas das águas com capacidade de direta ou indiretamente serem impróprias, podendo assim comprometer a saúde, segurança e o bem-estar das populações e ainda comprometer sua utilização para fins em diversos seguimentos como: agrícolas, industriais, comerciais, recreativos e principalmente a existência normal da fauna aquática [5].

A água indicada para consumo é a aquela que, cujas características físicas, químicas, microbiológicas e radioativas estão com o padrão de potabilidade não causando danos à saúde. As regras que determinam a potabilidade da água no Brasil foram estabelecidas pela Portaria de N^o518, do Ministério da Saúde de 25 de março de 2004 com algumas modificações e ressalvas na Portaria de N^o 2.914 de 12 de dezembro de 2011 [6].

No Brasil nossos rios estão sofrendo constantemente ações associada à atividade humana, industrial, urbana e atividades ligadas à agricultura e à pecuária, fazendo com que eles sejam poluídos e contaminados. Casos graves aliados à falta de informação causam danos ambientais incalculáveis muitas das vezes. Os danos que sejam eles causados pela falta de educação e consciência ambiental da sociedade ou pela ação das indústrias, são encarados pela Agencia Nacional de Águas como um grande desafio a ser enfrentado [7].

Dentro deste contexto, a fim de obter um material biocompósito com propriedades adsorvedoras (Fibra da casca da noz macadâmia + poliuretano), e torná-los mais difundidos, estudos da obtenção desses compósitos reforçados com fibras naturais nas proporções de 5, 10, 15, 20% m/m obtidos por mistura, são realizados neste trabalho.

2. OBJETIVO

Objetivo Geral:

O objetivo geral desse trabalho é a preparação de material biocompósito sorvedor, oriundo de poliuretano (PU) derivado do óleo de mamona reforçado com fibras provenientes da casca de noz macadâmia.

Objetivo Específico:

Para atingir o objetivo geral, as seguintes etapas são previstas:

- Preparação das fibras a partir da casca de noz macadâmia.
- Preparação dos biocompósitos utilizando diferentes proporções fibras 5, 10, 15, 20% m/m.
- Avaliar e caracterizar este biocompósito, com teste de capacidade de óleo em água.
- Comparação do biocompósito preparados com o PU puro.
- Os biocompósitos preparados serão caracterizados por: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difração de raios X (DRX).
- Determinação da fração volumétrica de poros e distribuição do diâmetro de poro pela técnica de porosimetria de mercúrio.

3. JUSTIFICATIVA

Despoluir rios é um processo difícil, demorado e inviável em longo prazo com estações de tratamento de esgoto, mas precisa ser feito. Com o desenvolvimento deste biocompósito polimérico PU + fibra da casca de noz macadâmia ele irá ajudar a melhorar a qualidade da água e manter a biodiversidade aquática. O sistema ainda tem outra vantagem, o custo da despoluição é menor do que a metade do que gastam estações de tratamento de águas residuais convencionais.

4. REVISÃO BIBLIOGRAFICA

4.1. Derramamentos de óleo no mar

O derramamento de petróleo é um fator considerável de poluição, com isso compromete a economia, a vida marinha, o lazer e o turismo nas áreas que são afetadas por esta poluição, além disto, essa poluição pode causar excessivo crescimento de algas verdes que altera a coloração do mar, afetando com isso a beleza de sua paisagem, sem contar o forte odor de óleo percebido a distâncias. O óleo rapidamente se espalha após seu derramamento causando grandes prejuízos por onde passa. Após a ocorrência do derramamento é essencial a ação rápida de controle e retomada do óleo através do uso de bombas e materiais sorventes eficientes [8,9].

Vários fatores têm efeito na extensão do espalhamento do óleo, são eles: a temperatura da água, a velocidade de ventos e condições do mar. Além disso, com o seu derramamento, ocorrem mudanças na composição do óleo devido à perda de frações voláteis, alterando assim sua densidade e ponto de fulgor do material. O espalhamento determina o destino do óleo por evaporação, emulsificação ou dispersão [10]. O óleo cru prejudica toda a fauna marinha através de várias formas e mecanismos similares aos que ocorrem com óleos sejam eles vegetais ou animais [8].

Botelho et al. (2013) estudou a sorção de petróleo nas águas do mar a partir de sacolas plásticas recicláveis obtendo ótimos resultados na capacidade de sorção de óleos cru de origem petrolífera [11].

4.2. Derramamentos de óleo de cozinha em rios

A crescente preocupação em relação ao meio ambiente é o aumento do uso do óleo de cozinha, frequentemente utilizado em frituras, sem falar no mal que o “excesso” pode causar ao organismo, também produz dano ao meio ambiente, aumentando assim em até 45% o custo de tratamento ambiental [12].

Há rios de certas regiões que, ainda hoje, recebem todo o esgoto do município sem o devido tratamento. Este efluente, agregado com o descarte do óleo residual, acarretará prejuízos irreversíveis ao meio ambiente [13].

O óleo descartado no ralo da pia da cozinha, além de causar mau cheiro, aumenta consideravelmente a dificuldade referente ao tratamento de esgoto. Este óleo descartado acaba chegando aos rios e até mesmo ao oceano, através das tubulações. A presença do óleo na água é facilmente perceptível. Por ser menos denso que a água, ele flutua, não se misturando, permanecendo na superfície. Cria-se, assim, uma barreira que dificulta a entrada de luz e bloqueia a oxigenação da água. Esse fato pode comprometer a base da cadeia alimentar aquática (fito plânctons), causando um desequilíbrio ambiental e comprometendo a vida [13].

Da Silva Guillarduciet al. (2016) avaliou a sorção de óleo vegetal nas águas de rios a partir do bagaço de cana natural e modificados obtendo bons resultados na capacidade de sorção de óleos vegetais [14].

4.3. Materiais sorventes

Os sorventes podem ser fabricados a partir de materiais sintéticos, orgânicos ou inorgânicos; apresentam-se em formas de almofadas, travesseiros, colchões, rolos e manta. Os sintéticos como os polietilenos e poliuretanos, apesar de ter seus custos relativamente alto de obtenção e baixas taxas de degradação, possuem em derramamentos de petróleo e derivados e em processos de limpeza vantagens, pois absorvem aproximadamente 70 vezes o seu peso em óleo [15].

Para ser considerado um bom sorvente, o material deve apresentar uma alta capacidade de sorção, e para isso depende de alguns fatores, dentre estes fatores estão: área superficial, tipos de superfície (porosa, óleo filica ou polar) [18].

Os sorventes são classificados de acordo com os materiais utilizados na sua fabricação. Podem ser divididas em três grandes classes [16].

a. Minerais orgânicos: zeólitas, aerogéis de sílica, perlita expandida, grafite exfoliado, vermiculita, argila organofílica, carbono ativado e diatomita;

Embora seja utilizada como sorventes de óleo, apresenta baixa capacidade de sorver e de flutuar [16].

b. Sintéticos orgânicos: materiais poliméricos tais como espumas de polipropileno e poliuretano.

O uso de sorventes sintéticos na sorção de óleo em derramamentos tem crescido, pois esses materiais possuem alta oleofina (afinidade ao óleo) e alta hidrofobia (aversão a água) [15].

c. Vegetais orgânicos: ou sorventes naturais, como todo material natural de origem vegetal como, por exemplo, a palha, sabugo de milho, fibra de madeira, fibras de algodão.

Sorventes naturais, orgânicos e inorgânicos, foram os que iniciou a aplicação no controle de derramamentos de poluentes, tais como o petróleo e seus derivados. Entretanto, quando comparamos os sorventes sintéticos com os à base de poliuretano, polipropileno ou poliamidas, as fibras vegetais, na sua maioria, absorvem muito mais água, apresentam capacidade de sorção muito mais baixa e podem afundar em sistemas hídricos devido à sua densidade. Por outro lado, as fibras vegetais são ecologicamente mais amigáveis que os polímeros sintéticos, vêm de fonte renováveis, abundantes, biodegradáveis e têm custo menor que de sorventes sintéticos [15]. Esses materiais recolhem o óleo por absorção ou adsorção. Quando um fluido entra em contato com a superfície do material, o líquido pode se comportar entre dois extremos: espalhar-se sobre a superfície (absorção) ou minimizar o contato (adsorção), isso dependerá das forças intermoleculares que se estabelecem entre as fases líquida, sólida e vapor [15].

4.4. Poros

A porosidade tem um importante aspecto para se avaliar o desempenho do adsorvente. Na adsorção e as diferenças nas características estão relacionadas com a estrutura dos poros do material [17].

As classificações dos espaços dos poros são apresentadas pela IUPAC como macroporos, mesoporos e microporos é função do diâmetro de poros e propõe a seguinte relação [17]:

4.4.1.1. Os **macroporos** (poros de diâmetro superior a $0,5\mu\text{m}$) pouco contribuem para a capacidade adsortiva. Seu principal papel é facilitar o transporte das substâncias ao longo dos adsorventes até o sítio propriamente dito [17].

4.4.1.2. Os **mesoporos** (poros de diâmetro entre $0,2\mu\text{m}$ a $0,5\mu\text{m}$) contribuem para a capacidade adsortiva, mas sua principal finalidade é como canais de viabilização de acesso aos microporos menores. A difusão nos mesoporos pode ocorrer por muitos mecanismos diferentes [17].

4.4.1.3. Nos **microporos** (poros menores que $0,2\mu\text{m}$ e são ligeiramente maiores do que a molécula de adsorbato) a molécula nunca escapa do campo de forças da superfície sólida, mesmo quando está no centro do poro; desta forma considera-se que todas as moléculas se encontram na fase adsorvida [18].

4.5. Cinética da sorção

A dependência do tempo da sorção sobre superfícies sólida na utilização industrial de sorvente e chamada cinética de sorção, sendo ela determinada pelos seguintes estágios [17]:

- Difusão das moléculas a partir do interior da fase através dos espaços da interface, também chamada de difusão externa;
- Difusão de moléculas dentro dos poros, difusão interna;
- Difusão de moléculas na fase da superfície, difusão superficial;
- Processos elementares de adsorção/dessorção.

4.6. Fibras vegetais

Com as condições climáticas extremamente favoráveis a agricultura, solos férteis e abundantes, o Brasil deve aproveitar esse fator para promover o desenvolvimento auto-sustentado e sócio-econômico, incentivando projetos cuja

origem vegetal seja sua matéria-prima, com isso, agregando valor a esses produtos. Podem participar de atividades cooperativas medias e pequenas propriedades rurais, fornecendo nos intervalos entre uma safra e outra produtos alimentícios, insumos vegetais para matérias primas industriais [19].

As fibras vegetais basicamente são compostas por celulose, hemicelulose, lignina e constituintes menores. O teor de celulose em geral varia de 60 a 80%, o teor de lignina fica em torno de 5 a 20%, e varia em torno de 20% as outras misturas. São denominados de extrativos normalmente os constituintes solúveis em ambos, em água ou orgânicos [20].

A celulose é o constituinte estruturante, responsável pela estabilidade e resistência das fibras, é o biopolímero mais abundante na Terra. Nas plantas, é o componente orgânico majoritário. A fórmula geral desse polissacarídeo semicristalino linear é $(C_6H_{10}O_5)_n$. Conhecida como celobiose, composta por duas moléculas de glicose esterificadas por ligações β -1,4-glicosídicas. Essas unidades contêm seis grupos hidroxila livres, conferindo um caráter predominantemente hidrofílico à celulose. Além disso, os grupos hidroxila são responsáveis por interações do tipo ligações de hidrogênio intra e intermoleculares, que mantêm sua estabilidade estrutural e química [20].

A hemicelulose, é um polissacarídeo de cadeia linear e ramificada. Os açúcares que formam as estruturas das hemiceluloses incluem pentoses (como xilose e arabinose), hexanoses (como galactose, glucose e manose), ácidos hexurônicos e desoxiexoses. A hemicelulose é bastante hidrofílica, com natureza altamente amorfa e grau de polimerização variando entre menos de 100 a no máximo 200. Nas plantas, as polioses agem como plastificante, permeando as microfibrilas de celulose e conferindo flexibilidade às fibras. Fibras com alto teor de hemicelulose podem ser usadas para a produção de açúcares e álcool [21].

A lignina é um polímero complexo que unifica as fibras celulósicas, oferecendo resistência à compressão ao tecido celular e às fibras, endurecendo a parede celular e protegendo os carboidratos açúcares contra danos físicos e químicos e conferindo qualidade e flexibilidade à fibra. A lignina é uma macromolécula amorfa com estrutura tridimensional altamente ramificada, formada por hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos. Os três precursores básicos da lignina, formados por anéis fenilpropânicos substituídos são denominados: alcoóis *p*-cumarílico (unidade *p*-hidroxifenila), coniferílico (unidade guaiacila) e sinapílico (unidade siringila). Ligações do tipo éter

entre essas unidades são responsáveis por conferir caráter hidrofóbico à fibra, evitando perdas e ganhos excessivos de água [21].

A pectina é um polissacarídeo, com o ponto forte na função aglutinante. Já os componentes minerais compõem a cinza quando as fibras são incineradas [22].

Mostrando a importância das fibras, De Paula et al. (2017) desenvolveu um grande trabalho analisando o potencial de sorção do bagaço da cana-de-açúcar na contenção e remoção de derramamento de petróleo e derivados [23].

4.7. Noz macadâmia

Nativa das florestas tropicais da Austrália, a árvore de macadâmia pertence à família botânica Proteaceae *macadâmia integrifolia* Maiden & Brctche. Seu fruto é um folículo composto pelo carpelo (exocarpo e mesocarpo), casca (endocarpo) e amêndoa (embrião), bastante apreciada no mercado internacional, motivo pela qual o aumento do seu consumo tem sido notado [24,25].

Para os fins deste trabalho, a espécie utilizada é a *macadamia integrifolia*. Suas árvores absorvem cerca de até 4t de CO₂/ha/ano, sendo que neste mesmo período, após pesquisas preliminares sobre a indústria da macadâmia indicaram que todo o envolvimento da cadeia produtiva, emite somente 0,5t de CO₂/ha/ano. Alcançando sua plenitude aos 15 anos de idade, comercialmente as primeiras produções são iniciadas somente a partir dos 6 anos de idade, produzindo cerca de 12 a 20kg por árvore a sua longevidade é alta ficando entre 50 e 70 anos.

Os frutos são esféricos quase arredondados, e lisos. Quando o pericarpo se abre por linhas de suturas, a noz é liberada, mas por possuir uma casca grossa internamente, para ser quebrada é necessário uma pressão de 2.000lb/in², essa pressão equivale a 140,6kg/cm² possuindo cerca de 2,5 a 5 centímetros de diâmetro aproximadamente e protegem a amêndoa de cor branca ou creme, que pesa em torno de 2,5 e 3g. As folhas da árvore da macadâmia são finas quando novas, e uma árvore que se adapta a regiões com temperaturas mais elevadas e frutifica duas vezes ao ano [24,25].

Por sua vez as fibras vegetais também são usadas em materiais sorventes, já que são materiais ecologicamente amigáveis e podem apresentar alta capacidade de sorção de óleo, baixa densidade e baixo custo. E a fibra da Casca de Noz macadâmia

tem grande disponibilidade no mercado, e sua utilização em compósitos pode ser considerada como uma solução para o problema de geração de resíduos na indústria.

Utilizada apenas para a preparação de carvão ativo a casca de noz macadâmia corresponde a 77% do fruto, sendo assim o trabalho teve como objetivo a avaliação do potencial da fibra de macadâmia in natura e modificada com inserção de PU.

4.8. Polímeros

A palavra polímero vem do gregopolí (muitos) + meros (iguais). São macromoléculas (grandes moléculas) formadas pela repetição de muitas unidades químicas iguais, os meros ou unidades repetitivas. As massas molares dos polímeros podem ser da ordem de centenas de milhares de unidades de massa atômica [27].

Os polímeros são classificados de acordo com a sua origem, a natureza da cadeia, a disposição da cadeia, a estrutura química, o comportamento mecânico, o tipo de aplicação, a sua morfologia, etc [27,28].

4.8.1. Classificação dos polímeros em:

4.8.1.1. Naturais: aqueles obtidos diretamente da natureza, como as proteínas, os polissacarídeos, entre outros. A sua principal vantagem reside no facto de serem abundantes e econômicos e na possibilidade de serem modificados quimicamente [29].

4.8.1.1.1. Proteínas: são constituídas por grupos de aminoácidos unidos uns aos outros por ligações peptídicas, podem ser classificados levando consideração o tamanho, solubilidade, composição e função. As proteínas divididas em dois grupos, as proteínas de origem animal e as proteínas de origem vegetal. As proteínas de origem animal compreendem a queratina, o colágeno, a gelatina, proteínas miofibrilares de peixe, proteína da clara do ovo, caseína, proteína do soro de leite, entre outros, e as proteínas de origem vegetal incluem a zeína de milho, glúten de trigo, proteína da soja, proteína da ervilha, proteína de girassol, proteína de amendoim, proteínas de algodão, entre outros [29].

4.8.1.1.2. Polissacarídeo: são os polímeros orgânicos mais abundantes e desempenha várias funções na natureza, sendo constituídos por muitos resíduos de monossacarídeos que estão ligados uns aos outros por ligações glicosídicas, sendo obtidos pela biossíntese e disponíveis de diferentes fontes vegetais e microbianas. Eles têm atraído a investigação científica devido às suas vantagens, tais como, caráter renovável, biodegradabilidade baixo custo. Os derivados de polissacarídeos resultam de substituições dos grupos hidroxilo dos resíduos de açúcar por grupos carboxilo, ou grupos fortemente ácidos como sulfatos ou fosfatos ou ainda por grupos neutros como metilo ou propilo. Os revestimentos à base de polissacarídeos não são tóxicos e são abundantemente disponíveis, sendo seletivamente permeáveis a gases como dióxido de carbono e oxigênio, mas apresentam fraca barreira ao vapor de água [29].

4.8.1.2. Sintéticos: aqueles que foram produzidos mediante o processo de polimerização de moléculas simples realizado pelo o homem, como as resinas.

4.8.1.2.1. Termoplásticos: possuem uma estrutura molecular simples, unidos por forças de interação intermoleculares. Com aquecimento, essas ligações intermoleculares são desfeitas permitindo o reprocessamento sem grande perda de propriedades [30].

4.8.1.2.2. Termorrígidos: ou termofixos que fundem por aquecimento, porém sofrem reação química que causa a formação de ligações cruzadas intermoleculares, resultando numa estrutura reticulada, infusível e insolúvel. Não permitem reprocessamento, pois seu formato não pode ser modificado [31].

4.8.2. Natureza das cadeias dos polímeros:

4.8.2.1. Cadeia homogênea: são aqueles em que o esqueleto da cadeia é apenas formado por átomos de carbono.

4.8.2.2. Cadeia heterogênea: são aqueles em que no esqueleto da cadeia possuem átomos diferentes carbonos [27].

4.8.3. Disposição da cadeia

4.8.3.1. Polímeros tácticos: os monômeros em toda a cadeia polimérica se ordenam de uma maneira organizada, e podem ser divididos em isotáticos e sindiotáticos. Nos primeiros os monômeros distribuem-se ao longo de tal forma que unidades sucessivas podem ser exatamente superpostas, após rotação e translação. Nos polímeros sindiotáticos, a rotação e translação de uma unidade monomérica, em reação à próxima, reproduz a imagem especular desta última [32].

4.8.3.2. Polímeros atáticos: os monômeros se ordenam ao longo da cadeia polimérica ao acaso, ou seja, desordenadamente. A consistência destes polímeros é como borracha, são amorfos e pouco resistentes [32].

4.8.4. Estrutura final do polímero:

4.8.4.1. Polímeros Lineares: dispõem de uma cadeia linear tendo a estrutura unidimensional, é feito por monômeros bifuncionais, como por exemplo, o polietileno. Mesmo que a cadeia apresente ramificações, não pode a ramificação, estar ligada a outra ao lado, e com isso o polímero continua a ser considerado linear.

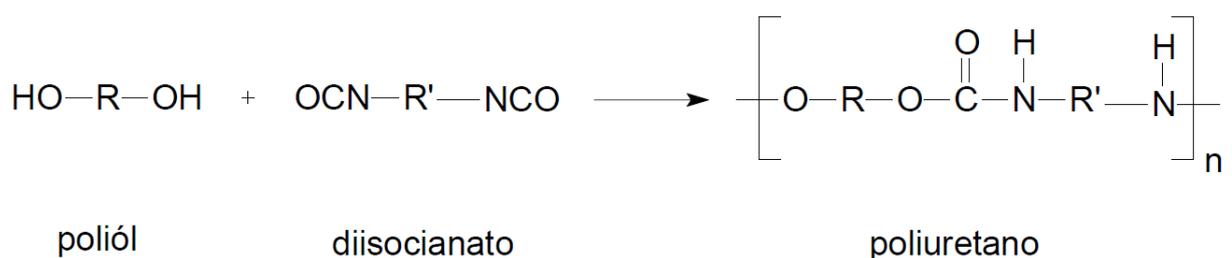
Estes polímeros dão origem a materiais termoplásticos, ou seja, plásticos que amaciam quando são aquecidos e endurecem esfriam, e podem ser moldados sucessivamente [33].

4.8.4.2. Polímeros Tridimensional: apresentam uma rede tridimensional, em que os monômeros são trifuncionais ou tetrafuncionais. A rede se desenvolve em todas as direções, ou seja, entre as cadeias adjacentes existem ligações através de átomos que estão localizados na cadeia [33].

4.9. Poliuretano

Os poliuretanos (PU) constituem uma grande classe de polímeros e originalmente pertencentes à classe dos termorrígidos e podem ser obtidos pela combinação de diversas moléculas mais simples, sendo que os monômeros mais utilizados são os polióis e isocianatos (Figura 02), originando assim os compostos com a chamada ligação uretana [34].

Figura 02 – Reação química de um poliuretano [36].



4.9.1. Polióis

Os polióis são constituídos de baixa massa molar, que varia entre 500 a 8000, e compostos de hidroxilas terminais. A função relevante deste composto é o número de hidroxilas terminais por moléculas.

O que diferencia as diferentes series e classes dos polióis são as características específicas das estruturas químicas, a massa molar e a funcionalidade.

As principais classes dos polióis, que atuam com referência para um dos métodos de classificação dos poliuretanos, são:

- Polióis-poliéteres: os poliuretanos nesta base geralmente são mais macios e flexíveis. São constituídos por poli (óxido de etileno) glicol e poli (óxido de propileno) glicol.
- Polióis-poliéteres: geralmente os produtos obtidos nesta base, possuem menor resistência a luz solar, são mais rígidos, oxidativa e hidrólise. Constituído poli(adipato de etileno) com hidroxila terminal.
- Polióis de hidrocarbonetos: pode ser utilizados para obter o poliuretano e também possui hidroxila terminal. O que é relevante nesta classe é o polibutadieno líquido hidroxilado (PBHL) [36].

4.9.2. Isocianatos

Os isocianatos orgânicos utilizados na síntese dos poliuretanos são representados na formula geral $R(-N=C=O)_n$, sendo que: R é um radical aromático ou alifático; e n é a funcionalidade, que normalmente é igual a 2 (diisocianato), ou superior (poliisocianato).

Os isocianatos contêm um alto grau de insaturação. Têm uma boa facilidade de reagir com um grande numero de grupamentos por adição à dupla ligação nitrogênio-carbono. Também ocorrem reações secundarias entre isocianatos e uréias ou uretanos já formados. Os produtos resultantes desta reação geralmente são estáveis. Inclusive, isocianatos podem formar dímeros, trímeros e até mesmo homopoímeros.

A triagem do isocianatos é feita baseando na massa molar, estrutura química, reatividade, finalidade, disponibilidade do material no mercado [36].

O Poliuretano é importante no ramo industrial devido à diversificação dos grupos presentes entre as ligações uretânicas, e originam diversos produtos, como espumas, elastômeros e plásticos. O método mais simples de um poliuretano é a linear, na qual o composto hidroxilado e o isocianato possuem funcionalidade igual a dois. No entanto, ao incorporar materiais com funcionalidade maior do que dois, são produzidos poliuretanos reticulados, que são mais resistentes termicamente e mecanicamente, além de exibirem maior resistência aos solventes, visto que são insolúveis. Por estas razões, os poliuretanos podem ser sintetizados com grande variação nas propriedades físicas [34].

Os poliuretanos que têm ligações cruzadas físicas virtuais são definidos como copolímeros em bloco, contêm segmentos flexíveis e rígidos alternados. Dado à diferença de natureza química dos blocos e polaridade, estes se separam originando duas fases, formadas pela agregação dos segmentos rígidos e flexíveis. Os segmentos rígidos, contendo os grupos uretânicos associam-se em domínios altamente coesos devido à formação de ligações de hidrogênio. Dessa maneira, os segmentos rígidos atuam como pontos de entrecruzamento físico.

Estes polímeros segmentados são assim, constituídos de duas fases, sendo que as propriedades do material são afetadas pela extensão da separação [35,36].

Entre os polímeros aplicados como materiais sorventes, os PU's têm sido utilizados com sucesso desde os anos 70, quando Bowen (1970), que foi uns dos primeiros a utilizar espumas deste material para extração de vários metais em meio aquoso e, posteriormente na sorção de óleo. Essas espumas de PU são sorventes porosos com matriz polimérica hidrofóbica, que possui vários grupos funcionais polares. Devido a essa combinação de propriedades, estes materiais são utilizados com êxito na sorção efetiva de moléculas polares e não-polares [11].

4.9.3. Poliuretano derivado do óleo de mamona

Na síntese do PU é utilizado o polioliol à base de óleo de mamona, também é um poliéster derivado do ácido ricinoléico e possui grupos hidroxilas [34].

O óleo de mamona é um triglicerídeo natural, sob a forma de líquido viscoso, não alimentar, geralmente obtido pela prensagem, a frio ou a quente, ou por extração com solvente das sementes da planta (Figura 03).

Figura 03 – Sementes da mamoeira.



O poliuretano derivado do óleo de mamona é classificado como polímero termoplástico e suas propriedades mecânicas e térmicas podem variar conforme suas matérias primas utilizadas.

Desta forma, o poliuretano é avaliado como um dos polímeros mais conhecidos do mundo atual, com crescente atuação no mercado nos mais diferentes ramos. Além disso, podem-se obter propriedades formidáveis com esse material quando sintetizado a partir de óleo vegetal, e foi escolhido como matriz polimérica já que se apresenta com características esponjosas, é durável, barato, disponível em grande escala, e acima de tudo, eles têm enorme quantidade de poros conectados que podem fornecer alta capacidade de sorção de óleo. O poliuretano é formado através da reação de um diisocianato com um polioliol onde o polioliol derivado do óleo de mamona. Foi escolhida a mamona (óleo vegetal), pois é considerada renovável e é capaz de oferecer desempenho comparável aos derivados do petróleo. Além disso, apresentam baixo custo quando comparados com materiais poliméricos derivados do petróleo. Esse óleo pode ser extraído a partir de sementes de mamona, denominada *Ricinus communis*. O poliuretano derivado do óleo de mamona utilizado no trabalho foi fornecido pela Polyurethane, localizada em Belo Horizonte – MG. [34].

4.10. Métodos importantes para avaliação dos compósitos

4.10.1. Ângulo de contato

A interação entre uma superfície e um determinado líquido pode ser estudada através da medida do chamado ângulo de contato, θ . Este é definido como o ângulo na interseção entre um plano tangente à gota e a superfície onde o líquido se encontra depositado [37].

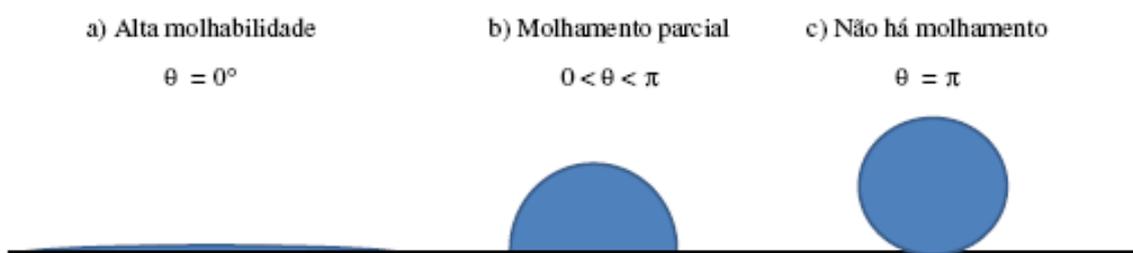
Quando o ângulo de contato for igual a 0° dizemos que ocorre um molhamento completo de determinada superfície, e quando tiver um ângulo de contato igual a 180° dizemos que é um não-molhamento total de superfície. Molhamento e não-molhamento são termos associados aos ângulos de contato menores ou maiores do que 90° , respectivamente [37].

Uma superfície é dita hidrofílica quando sua interação com a água é forte. Como resultado, o ângulo de contato é pequeno, menor que 90° . Uma superfície hidrofóbica apresenta interações fracas com a água e seu ângulo de contato é maior que 90° [38].

A molhabilidade dos materiais aqui desenvolvidos estudados depende dos constituintes de sua superfície e porosidade, onde a atração pela água precisa ser superior que a tensão superficial desse líquido para uma molhabilidade boa [37].

As peculiaridades de molhamento de uma superfície dependem do sólido e do líquido. A Figura 04 ilustra o comportamento de uma superfície que apresenta alta molhabilidade ($\theta \sim 0^\circ$), molhabilidade parcial ($0 < \theta < \pi$) e nenhuma molhabilidade ($\theta = \pi$) [38].

Figura 04 - Interação gota-superfície.



4.10.2. Porosimetria por intrusão de mercúrio

A porosimetria por intrusão de mercúrio caracteriza o espectro de dimensões de poros do material observado por meio da penetração sob pressão de um líquido não-molhante nos poros do material. Neste ensaio, injeta-se mercúrio sob pressão crescente na amostra previamente seca e estando a vácuo, assim mede-se o volume do líquido penetrante em função da pressão aplicada. O diâmetro dos poros é obtido a partir da equação de Washburn, que relaciona a pressão de intrusão com o raio do poro que é intrudido pelo mercúrio a uma dada pressão [39].

$$r = - \frac{2\gamma \cos \theta}{P} \quad (1)$$

r = raio do poro;

γ = tensão superficial do líquido (= 485×10^{-3} N/m);

θ = ângulo de contato entre o líquido e a superfície;

P = pressão hidrostática da coluna de mercúrio na cápsula da amostra (MPa).

No processo de intrusão do mercúrio são preenchidos os maiores poros iniciando-se pelos poros da região superficial da amostra. À medida que a pressão de intrusão aumenta poros com diâmetros cada vez menores são preenchidos. Nesta técnica, atribui-se que os poros são cilíndricos e independentes uns dos outros, compondo um conjunto de poros paralelos conectados individualmente à superfície do material. Deste modo, este ensaio desconsidera a conectividade dos poros e não avalia o volume de poros fechados, isolados da superfície externa [39].

5. MATERIAIS E METÓDOS

5.1. Fibra de noz macadâmia

As fibras utilizadas nesta dissertação foram fornecidas pela empresa Tribeca, situada no estado do Rio de Janeiro na cidade de Piraí mais precisamente na Fazenda Santa Marta como mostra a Figura 05. A empresa possui capacidade para beneficiar até 2.000t de nozes em casca/safra, além de administrar seus próprios viveiros e pomares. A empresa Tribeca mantém sistema de parcerias com produtores e faz acompanhando técnico em lavouras de outros Estados [25].

Figura 05 - Plantação de Macadâmia / Vista aérea - Fazenda Santa Marta, Piraí/RJ.

Fonte: Tribeca, 2015.



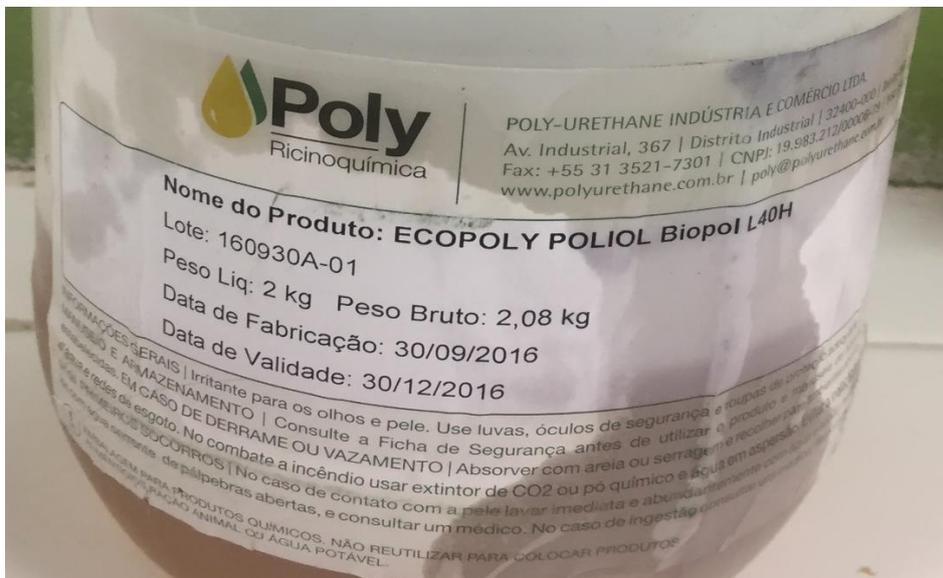
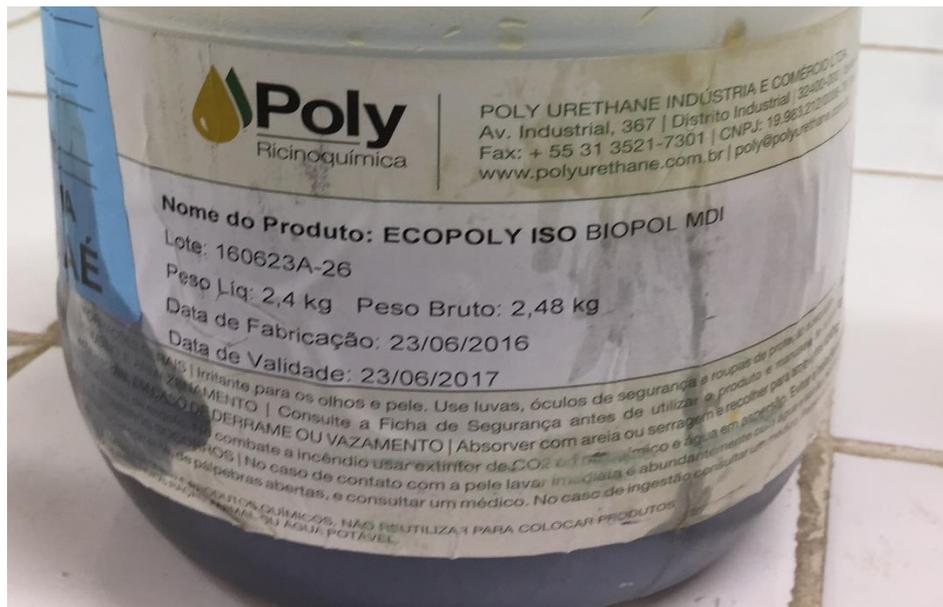
Figura 06 – Fibra de noz macadâmia in natura.



5.2. Reagentes

Para preparação dos biocompósitos foram utilizados os reagentes diisocianato e poliols fornecidos pela polyurethane, localizada em Belo Horizonte – MG (Figura 07).

Figura 07 – Diisocianato e o Poliols utilizado.

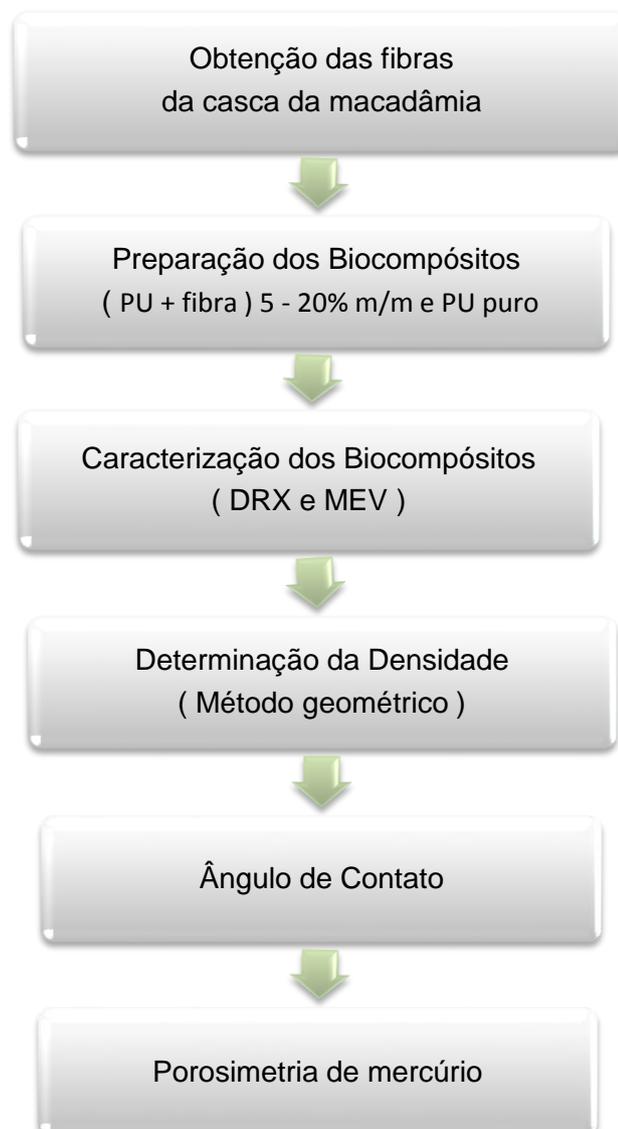


5.3. Metodologia

Os métodos desenvolvidos para atingir os objetivos desse trabalho foram realizados de acordo como o fluxograma da Figura 08, que descreve uma metodologia de todas as etapas envolvidas para preparação e caracterização do biocompósito PU + fibra da casca de noz macadâmia nas proporções de 5%, 10%, 15% e 20% e o PU puro.

As metodologias desenvolvidas para o cumprimento dos objetivos específicos nesse trabalho foram realizadas de acordo com os itens.

Figura 08 - Fluxograma esquemático da metodologia.



5.3.1. Obtenção das fibras de noz macadâmia

A fibra da casca de noz macadâmia foram lavadas e secas em estufa a 60°C até peso constante por 24h. Em seguida as fibras foram trituradas em um moinho granulador e peneirado com peneiras de 35 mesh. As fibras passantes na peneira foram utilizadas (Figura 09).

Figura 09 - Fibras trituradas e peneiradas.

Fonte: Adaptado de "ANDRADE 2015".



5.3.2. Preparação do Biocompósito

Os biocompósitos obtidos pela mistura em massa, do polioliol + diisocianato + fibras. A mistura foi feita em um recipiente, primeiramente foi misturado a fibra com o polioliol até homogeneizar e em seguida adicionou-se o pré-polímero, na relação 1:1 (polioliol / diisocianato) (Figura 09). Os materiais foram preparados nas seguintes proporções:

- 100% - PU puro
- 95% - PU + 5% de fibra
- 90% - PU + 10% de fibra
- 85% - PU + 15% de fibra
- 80% - PU + 20% de fibra

A tabela 01 apresenta a organização das amostras preparadas quanto a composição.

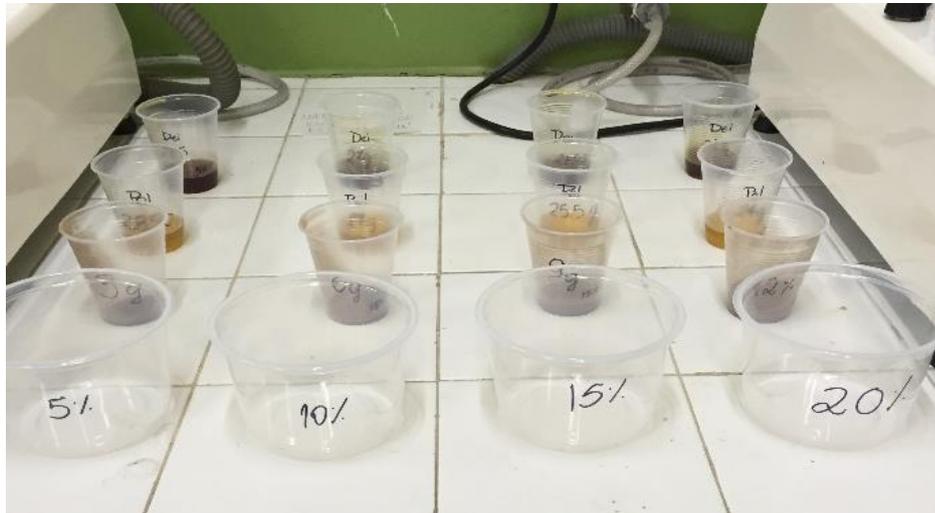
Tabela 01 – Quantidade utilizada de Polioliol e o Diisocianato com as porcentagens de 0%, 5%, 10%, 15% e 20% de fibra da casca de noz macadâmia.

Amostras (m/m)	Fibra (g)	Polioliol (g)	Diisocianato (g)
0%	-	30,1300	30,1300
5%	3,0365	28,5500	28,5152
10%	6,0847	27,0254	27,0115
15%	9,0148	25,4923	25,5591
20%	12,0996	24,0384	24,0262

5.3.2.1. Preparação dos corpos de prova nas dimensões

Os biocompósitos foram preparados nas proporções 0%, 5%, 10%, 15% e 20%, e cortados em forma de blocos com auxílio de um estilete, nas dimensões 40 x 40 x 10 mm.

Figura 10 – Representação esquemática da preparação dos biocompósitos em diferentes proporções 5%, 10%, 15% e 20%.



5.3.3. Caracterização dos materiais preparados

5.3.3.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As amostras do biocompósito preparados 5%, 10%, 15% e 20%, foram analisadas e as micrografias foram obtidas utilizando-se em um microscópio eletrônico de varredura HITACHI TM3000, em diferentes ampliações, disponível no Laboratório de Processamento de Materiais do Centro Universitário de Volta Redonda (UniFOA). As amostras foram metalizadas e fixadas na um suporte com auxílio de uma fita de carbono autocolante dupla face.

5.3.3.2. Difração de raios X

Os difratogramas de raios X dos biocompósitos foram obtidos em um difratômetro.

As fases presentes nas amostras do compósito foram identificadas por Difração de Raios X (DRX), marca Shimadzu e modelo XRD-6100, utilizando radiação Cu-K α com varredura entre 10 $^{\circ}$ e 80 $^{\circ}$, passo angular de 0,05 $^{\circ}$ e velocidade de 3 segundos

por ponto de contagem. Equipamento disponível no Laboratório de Materiais do Centro Universitário de Volta Redonda (UniFOA).

5.3.4. Determinação da densidade

5.3.4.1. Determinação da capacidade de sorção e da densidade pelo método geométrico

O cálculo da capacidade de sorção foi realizado com a imersão do corpo-de-prova em um recipiente com óleo por 3 minutos. O óleo utilizado foi o óleo de cozinha tradicional, pois é o principal objeto de sorção em água doce. Após a imersão do corpo de prova, os mesmos foram retirados e deixados escorrer em uma peneira por 1 minuto, o processo foi feito em triplicata. Em seguida foram realizadas três medições por amostra, utilizando balança de precisão (10^{-5} g), e cujos valores foram aplicados na Equação 2 de Ensaio de Sorção. O cálculo da densidade específica das amostras foi realizado pelo método geométrico aplicando a Equação 3.

Este processo foi realizado com três corpos de prova nas dimensões de 40 x 40 x 10 mm para cada um dos compósitos (5%, 10%, 15% e 20%) e para o PU puro.

$$CS(\%) = \frac{(M_f - M_i) \times 100}{M_i} \quad (2)$$

$$D = \frac{M_f}{V} \quad (3)$$

Sendo: CS é a capacidade de sorção do óleo (%); M_i é a massa das amostras secas (g) e M_f é a massa da amostra após imersão (g); V é o volume da amostra que é igual a $40\text{mm} \times 40\text{mm} \times 10\text{mm} = 16.000\text{mm}^3$.

Os ensaios foram todos realizados em triplicata, seguindo as normas da ASTM F716/726.

5.3.4.2. Ângulo de contato

As medições do ângulo de contato foram realizadas utilizando um Goniômetro Ramè-Hart 100-00. Este equipamento é constituído por uma plataforma móvel com parafusos de nivelamento onde a amostra é colocada, uma seringa capaz de produzir gotas com volumes da ordem de 0,2µl, um sistema de iluminação com fibra ótica, uma câmera CCD e um microcomputador que processa a imagem da gota captada pela câmera, através de um programa dedicado (RHI 2001 Imaging).

Para a investigação da molhabilidade dos filmes é medido o ângulo de contato para água deionizada, enquanto para determinação da energia de superfície, pelo método da média geométrica os líquidos usados são água deionizada e diiodometano [26].

5.3.4.3. Porosimetria de mercúrio

Para a determinação da distribuição e do volume total dos vazios (ou poros) dos biocompósitos, foram realizadas análises de porosimetria de mercúrio em um Porosímetro Automático de Mercúrio, marca Quanta Chrome, modelo Poremaster33GT do Laboratório de Caracterização de Compósitos da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá DMT/FEG/UNESP. Esse equipamento realiza medições do volume total de poros, quanto a distribuição de diâmetros na faixa de 950µm a 6,4 nm.

A pressão de intrusão de mercúrio foi feita em duas estações: estação de baixa pressão ($P = 50\text{psi}$ ou 345kPa) e estação de alta pressão ($P = 33000\text{psi}$ ou 228MPa). Foram analisadas cinco amostras (dimensões de 40mm x 40mm x 10mm) de cada laminado processado, que previamente foram analisadas por picnometria de helio para a determinação do volume real de cada amostra. A temperatura dos ensaios foi de 20°C.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Fibra de noz macadâmia

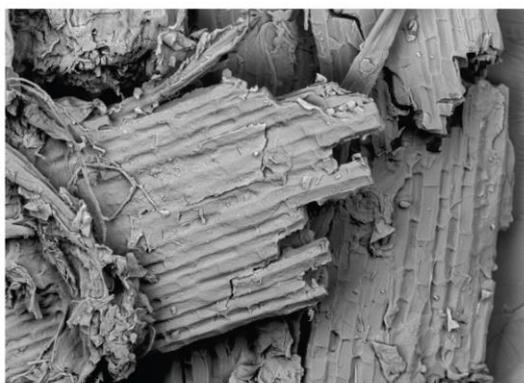
A Figura 11 apresenta a fibra da casca de noz macadâmia, com granulometria de 35 mesh, a fibra a fibra apresenta uma coloração marrom.

Figura 11 - Fibras trituradas e peneiradas 35 mesh.



A Figura 12 apresenta a microscopia eletrônica de varredura da fibra de noz macadâmia. A técnica de microscopia eletrônica de varredura tem o objetivo de determinar as características das fibras, quanto a morfologia e aspecto superficial.

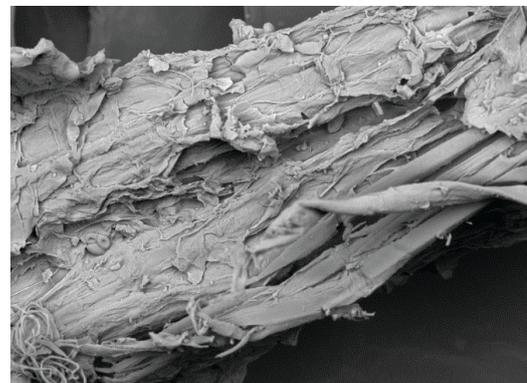
Figura 12 - MEV das fibras da casca de noz macadâmia in natura com ampliações de (A) 300X e (B) 500X.



EEL-USP
F in natura

HLSD4.7 x300 300 um

(A)



EEL-USP
F in natura

HLSD4.8 x500 200 um

(B)

Observando a figura 12 (A) e (B), podemos observar que as amostras das fibras in natura da casca de noz macadâmia apresenta uma superfície da fibra alongada e espiral, podemos observar que as fibras estão grudadas umas nas outras, esse fato associado a composição química, visto que as fibras vegetais são compostas por celulose, lignina, hemicelulose, cinzas e extrativos.

6.2. Biocompósito preparados nas proporções de 5%, 10%, 15% e 20%

A Figura 13 apresenta os biocompósitos preparados na proporção 1:1 (poliol/diisocianato) reforçado com 5%, 10%, 15% e 20% de fibras, a Figura 14 mostra com o poliuretano puro.

Figura 13 – Preparo das amostras com a obtenção dos biocompósitos.



Figura 14 – Obtenção do PU puro.



Figura 15 – Amostras dos biocompósitos preparados para análise nas quantidades de 5%, 10%, 15% e 20% de fibra da casca de noz macadâmia respectivamente.

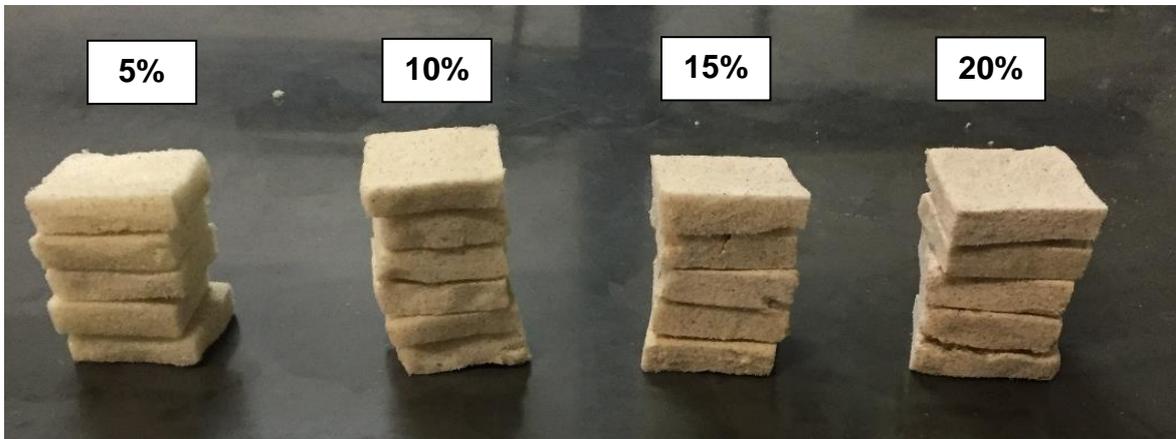
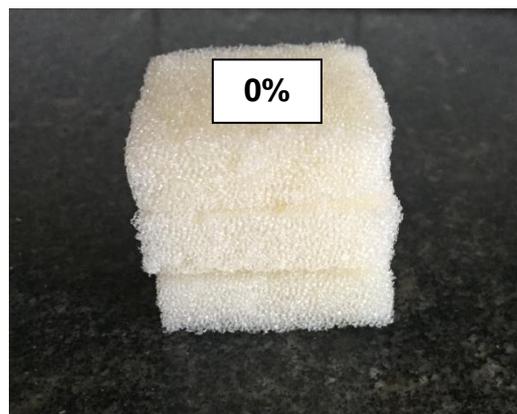


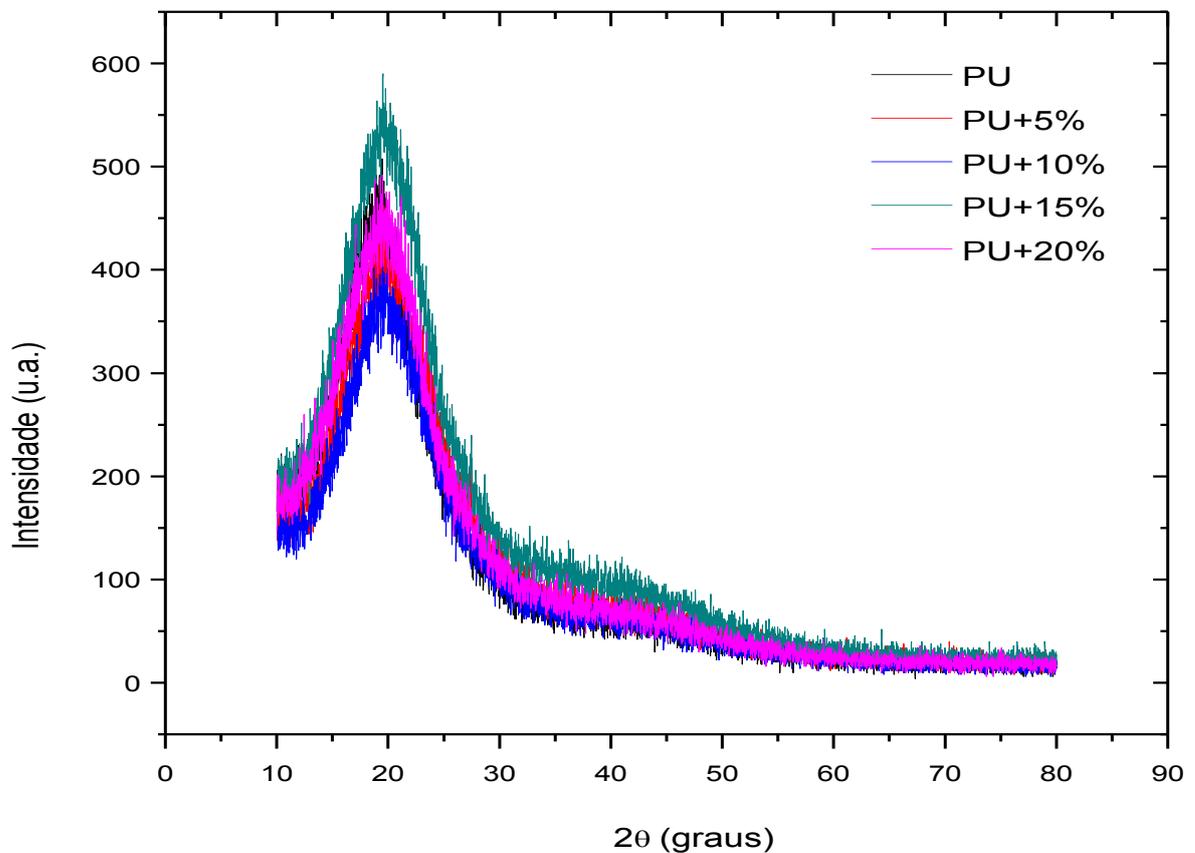
Figura 16 – Amostra do PU puro.



6.3. Difratoograma de raios X

A Figura 17 apresenta o difratograma de raios X dos biocompósitos preparados com 0%, 5%, 10%, 15% e 20% respectivamente.

Figura 17 - Difratoograma de raios X. Biocompósito PU + fibra da casca de noz macadâmia nas porcentagens de 0%, 5%, 10%, 15% e 20% de fibras da casca inseridas na matriz de PU.



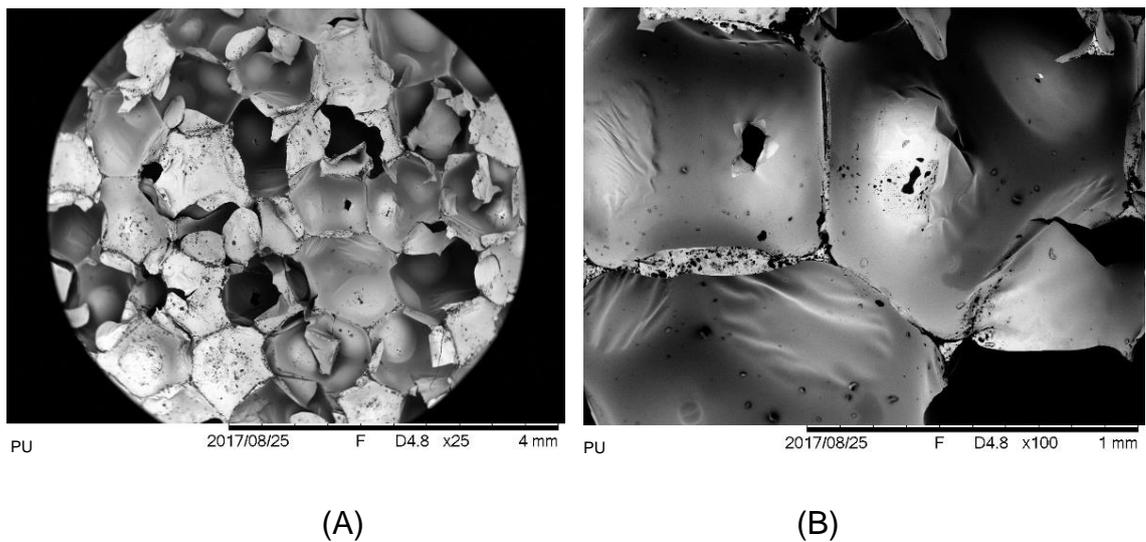
O difratograma de Raios X dos biocompósito PU + fibras da casca de noz macadâmia (Figura 17) apresenta comportamento típico de estrutura cristalina, o qual evidencia um pico bem definido referentes à fase cristalina dos materiais. Analisando o índice de cristalinidade obtida das fibras observou-se um valor inferior quando comparados a outras fibras, tais como, fibras do coco verde e fibras do bagaço de cana [27]. Esse fato aconteceu devido à presença de extrativos na superfície das fibras.

6.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos biocompósitos preparados

6.4.1. PU puro

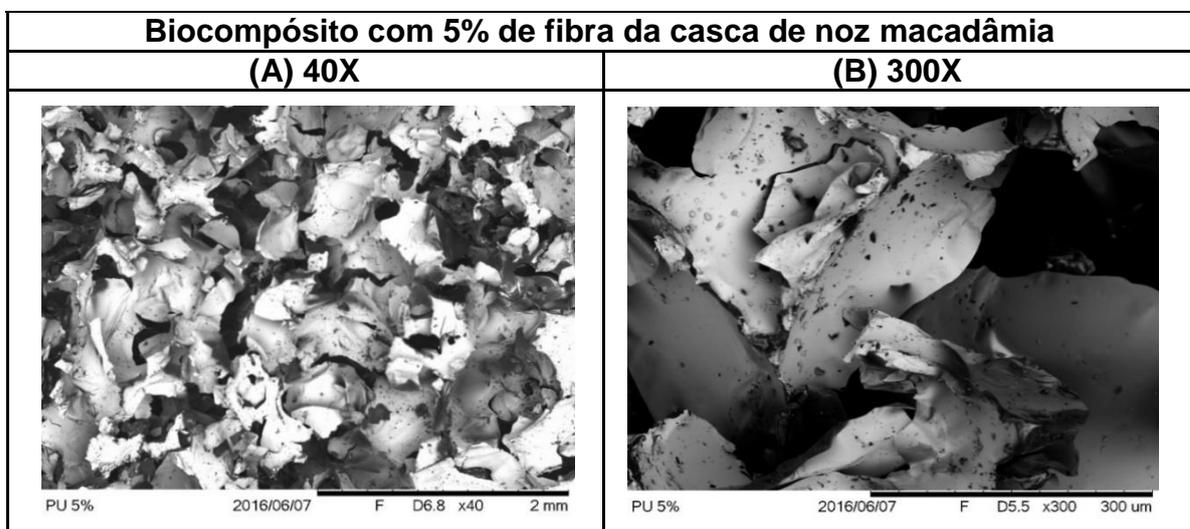
A técnica de microscopia eletrônica de varredura teve por objetivo determinar as características quanto o aspecto superficial. A Figura 18 apresenta as micrografias por MEV de amostras de poliuretanos. Observa-se uma superfície rugosa e contínua com poros.

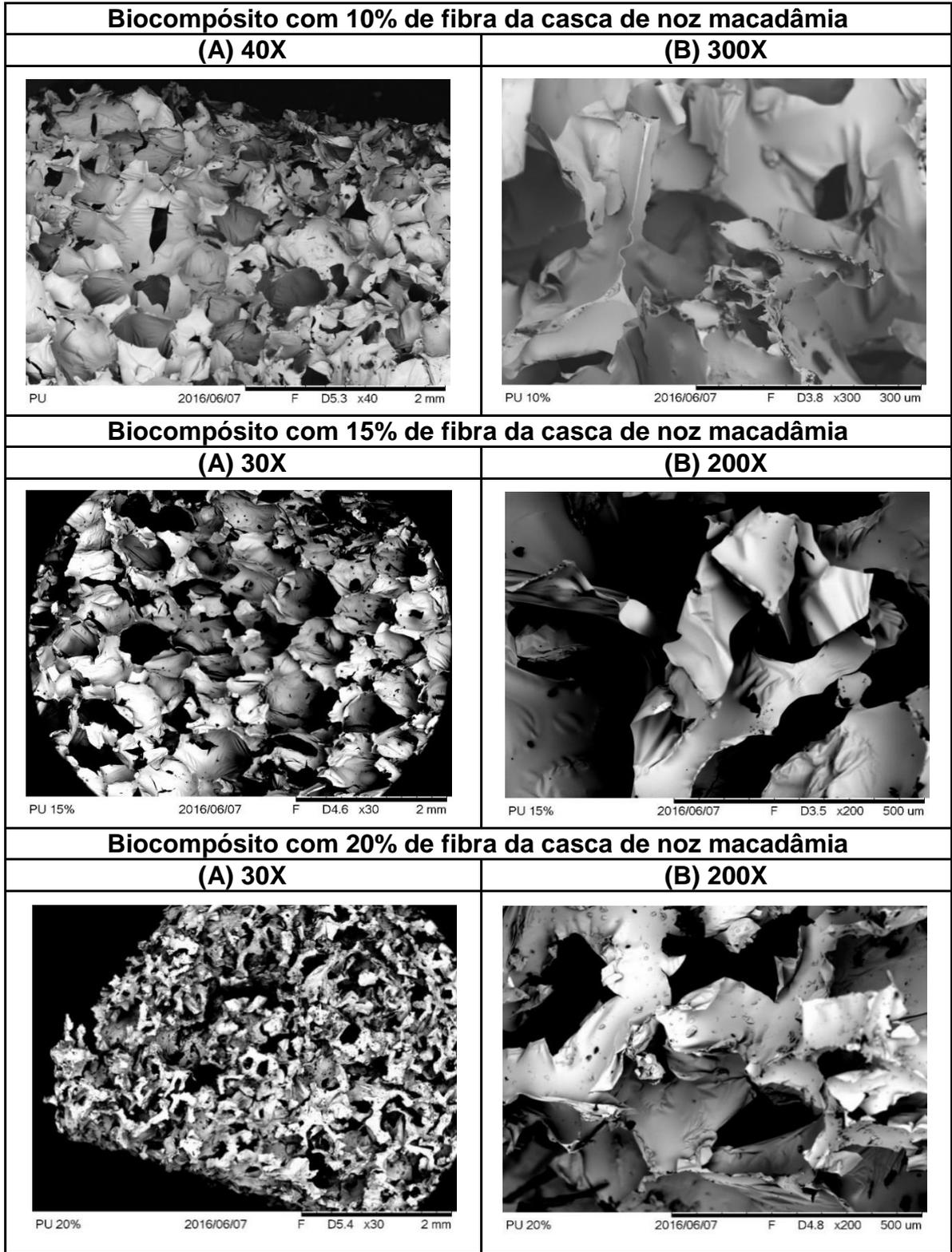
Figura 18 - MEV do PU puro com ampliações de (A) 25X e (B) 100X.



6.4.2. MEV dos biocompósitos preparados com a fibra da casca de noz macadâmia nas porcentagens de 5%, 10%, 15% e 20%

Figura 19 - MEV dos biocompósitos nas porcentagens de 5%, 10%, 15% e 20% com diferentes ampliações.





6.5. Determinação da Densidade

Os valores de densidade reais medidos e dispostos na Tabela 02 mostraram a capacidade de sorção do PU puro.

Tabela 02 – Capacidade de sorção do PU puro.

Amostra	Massa inicial (g)	Massa Final (g)	Densidade inicial (g/cm ³)	Densidade final (g/cm ³)	% Sorção	Desvio Padrão
0%	0,7349	2,2544	0,0459	0,1409	206,7628	12,165487
	0,7452	2,4411	0,0466	0,1526	227,5765	
	0,7368	2,2565	0,0461	0,1410	206,2568	

6.5.1. Densidade do biocompósito PU + fibra da casca de noz macadâmia

Os valores de densidade reais medidos e dispostos nas Tabelas 03, 04, 05 e 06, com as porcentagens de 5%, 10%, 15% e 20% de fibra da casca de noz macadâmia, mostraram resultados aproximados, porém o que obteve o melhor resultado foi o com 10% de inserção da fibra da casca de noz macadâmia.

Tabela 03 – Capacidade de sorção do biocompósito com 5% de fibra da casca de noz macadâmia.

Amostra (m/m)	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Densidade inicial (g/cm ³)	Densidade final (g/cm ³)	% Sorção	Desvio Padrão
5%	0,6396	1,8799	0,0400	0,1175	193,9181	10,98523
	0,6310	1,7671	0,0394	0,1104	180,0475	
	0,5743	1,5634	0,0359	0,0977	172,2271	

Tabela 04 – Capacidade de sorção do biocompósito com 10% de fibra da casca de noz macadâmia.

Amostra (m/m)	Massa inicial (g)	Massa Final (g)	Densidade inicial (g/cm ³)	Densidade final (g/cm ³)	% Sorção	Desvio Padrão
10%	0,5249	1,8258	0,0328	0,1141	247,8377	14,066827
	0,5656	1,992	0,0354	0,1245	252,1924	
	0,5269	1,7174	0,0329	0,1073	225,9442	

Tabela 05 – Capacidade de sorção do biocompósito com 15% de fibra da casca de noz macadâmia.

Amostra (m/m)	Massa inicial (g)	Massa Final (g)	Densidade inicial (g/cm ³)	Densidade final (g/cm ³)	% Sorção	Desvio Padrão
15%	0,8772	2,6062	0,0548	0,1629	197,1044	10,342582
	0,7045	2,1389	0,0440	0,1337	203,6054	
	0,9741	2,7601	0,0609	0,1725	183,3487	

Tabela 06 – Capacidade de sorção do biocompósito com 20% de fibra da casca de noz macadâmia.

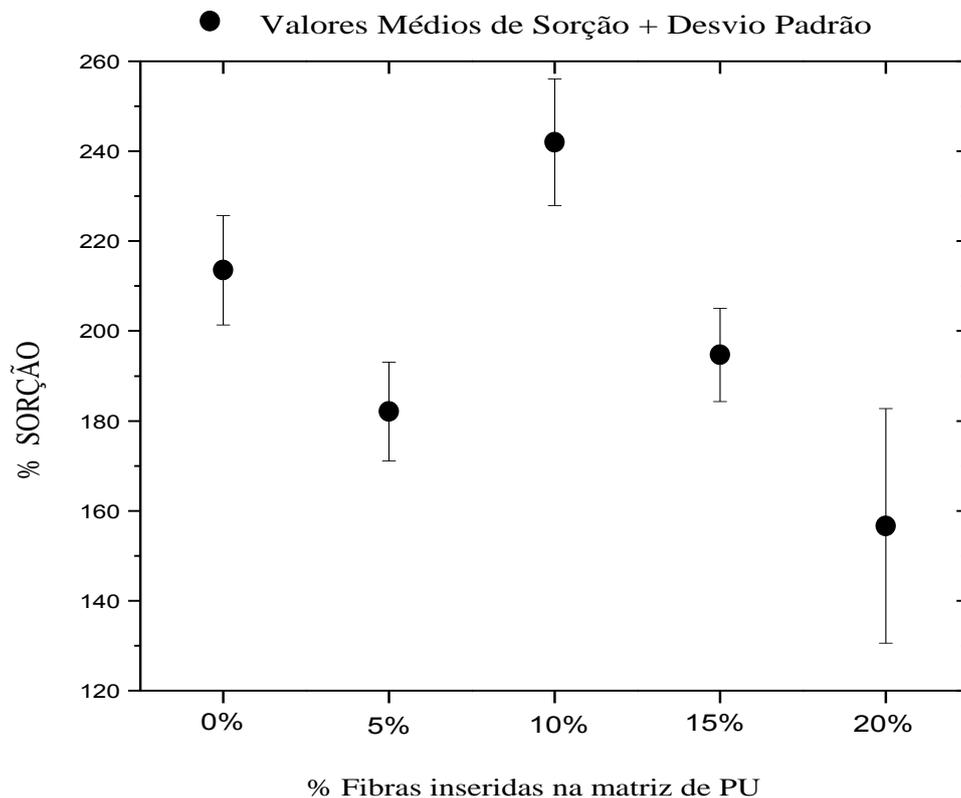
Amostra (m/m)	Massa inicial (g)	Massa Final (g)	Densidade inicial (g/cm ³)	Densidade final (g/cm ³)	% Sorção	Desvio Padrão
20%	1,2032	2,7256	0,0752	0,1704	126,5293	26,097845
	0,9936	2,7085	0,0621	0,1693	172,5946	
	1,1517	3,119	0,0720	0,1949	170,8171	

Através destas tabelas acima foi obtido à média da sorção e densidade de cada porcentagem Tabela 07:

Tabela 07 – Média da capacidade de sorção dos biocompósitos com 0%, 5%, 10%, 15% e 20% de fibra da casca de noz macadâmia.

Amostra (m/m)	Massa inicial (g)	Massa Final (g)	Densidade inicial (g/cm ³)	Densidade final (g/cm ³)	% Sorção
0%	0,7390	2,3173	0,0462	0,1448	213,5320
5%	0,6150	1,7368	0,0337	0,1086	182,0642
10%	0,5391	1,8451	0,0337	0,1153	241,9914
15%	0,8519	2,5017	0,0532	0,1564	194,6862
20%	1,1162	2,851	0,0698	0,1782	156,6470

Figura 20 - Porcentagem de sorção em função da biocomposição 0%, 5%, 10%, 15% e 20% de fibra da casca de noz macadâmia.



6.6. Determinação do ângulo de contato

O ângulo de contato dos biocompósitos PU + fibra da casca de noz macadâmia nas porcentagens de 5%, 10%, 15% e 20% de fibras da casca inseridas na matriz de PU e do PU puro mostram na Tabela 08 a média do ângulo entre o líquido e a superfície com um comportamento de molhabilidade parcial ($0 < \theta < \Pi$). A molhabilidade de uma superfície está relacionada ao balanço das forças eletrostáticas entre moléculas do líquido e da superfície. Quando grupos polares como C-O, C=O, (C=O)-O, por exemplo, estão presentes na superfície e o líquido usado também é polar, como a água, prevalece à atração eletrostática. Neste caso, a atração entre o oxigênio da superfície e o hidrogênio da água é maior que a repulsão entre os átomos de oxigênio. (superfície / líquido). Portanto, quanto maior a proporção de oxigênio na superfície mais hidrofílica ela será [27].

Tabela 08 - Ângulo de contato dos biocompósitos PU + fibra da casca de noz macadâmia nas porcentagens de 5%, 10%, 15% e 20% de fibras e PU puro.

Ângulo de Contato

Materiais	Médias dos ângulos	Desvio padrão
PU puro	93,57	± 14,0197
PU + 5% Fibra Noz.	89,68	± 12,9479
PU + 10% Fibra Noz.	98,69	± 9,9561
PU + 15% Fibra Noz.	94,94	± 11,8488
PU + 20% Fibra Noz.	98,17	± 11,3415

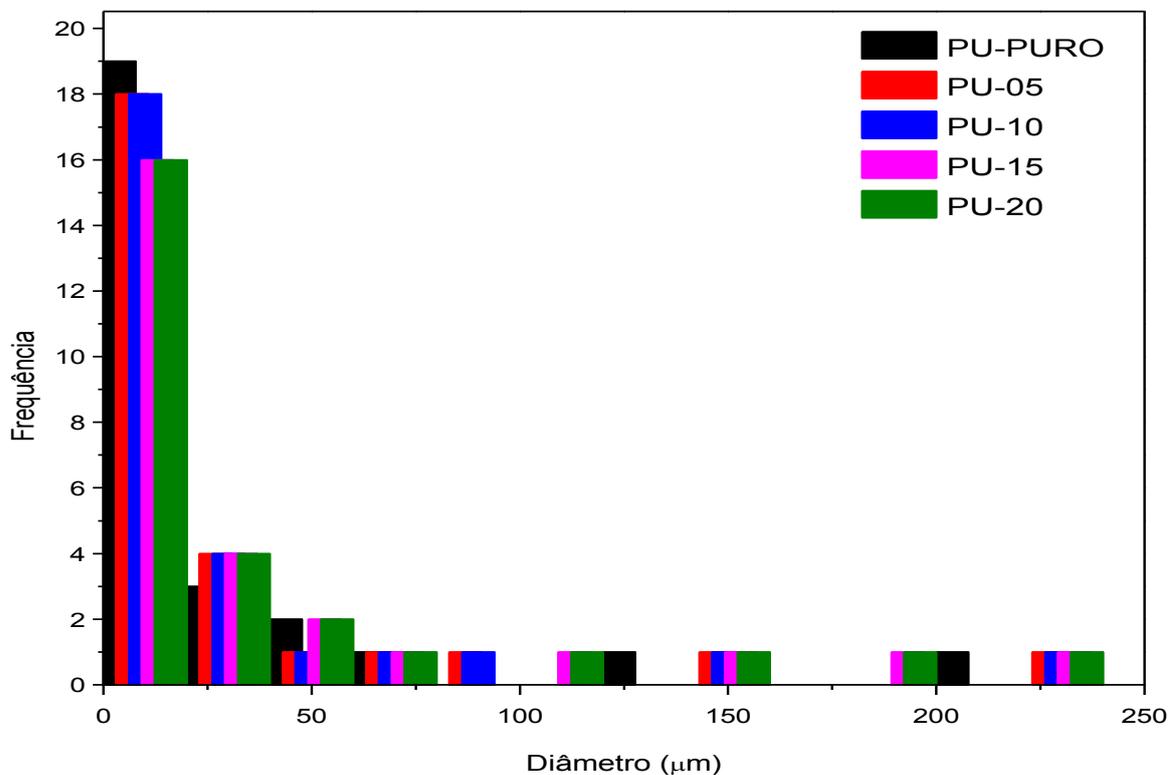
6.7. Determinação da porosimetria de mercúrio

Este ensaio foi realizado em cinco corpos de prova, amostra de PU + fibra da casca de noz macadâmia nas porcentagens de 5%, 10%, 15% e 20% de fibras e PU puro. Dessa forma temos a tensão superficial do mercúrio (Hg) de 480 egr/cm² e ângulo de contato de 140°.

A Figura 21 apresenta os histogramas que contêm a relação entre o volume de mercúrio no interior do corpo de prova e o volume dos poros para todas as amostras.

Os histogramas mostram o quanto de volume específico (cm^3/g) de mercúrio (Hg) passam pelos poros no qual é determinado pelos diferentes tamanhos de diâmetros.

Figura 21 – Histograma do biocompósito PU + fibra da casca de noz macadâmia nas porcentagens 0%, 5%, 10%, 15% e 20% de fibras da casca inseridas na matriz de PU.



É possível observar na distribuição do histograma do PU puro que há mais intrusão de mercúrio nos poros de diâmetros em torno de $5\mu\text{m}$ e o restante são praticamente proporcionais.

A distribuição do histograma do PU + fibra da casca de noz macadâmia na porcentagem 5%, há variações de intrusão de mercúrio nos poros de diâmetros em torno de $5\mu\text{m}$, $20\mu\text{m}$ e $200\mu\text{m}$.

Na distribuição do histograma do PU + fibra da casca de noz macadâmia na porcentagem 10%, há mais intrusão de mercúrio nos poros de diâmetros em tornos de $50\mu\text{m}$ à $200\mu\text{m}$ no qual representa os maiores tamanhos de diâmetros.

Conforme a distribuição do histograma do PU + fibra da casca de noz macadâmia na porcentagem 15%, que há mais intrusão de mercúrio nos poros de diâmetros em tornos de $20\mu\text{m}$ e o restante são praticamente proporcionais.

Observa-se que na distribuição do histograma do PU + fibra da casca de noz macadâmia na porcentagem 20%, há mais intrusão de mercúrio nos poros de diâmetros em tornos de $20\mu\text{m}$ e no qual se mantém proporcional até $200\mu\text{m}$ e estes representam os maiores tamanhos de diâmetros.

Tabela 09 – Porosidade das amostras.

Características das Amostras Analisadas	PU puro	PU + 5% Fibra Noz.	PU + 10% Fibra Noz.	PU + 15% Fibra Noz.	PU + 20% Fibra Noz.
Volume da amostra [cc]	0.4491	0.5587	0.1136	0.2359	0.3837
Limite de pressão de enchim. nas interpartículas [PSIA]	500000	500000	500000	500000	500000
Limite de porosidade de enchimento nos poros [nm]	42664438	42664438	42664438	42664438	42664438
Volume introduzido interpartícula [cc]	0.3257	0.4883	0.6076	0.5855	0.5779
Porosidade total interpartícula [%]	69921	873.972	5348609	2482086	1506127
Volume introduzido intrapartícula [cc]	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Porosidade total intrapartícula [%]	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Volume total introduzido [cc]	0.3257	0.4883	0.6076	0.5855	0.5779
Porosidade total [%]	725286	873972	5348609	2482086	1506127
Densidade do hélio [g/cc]	20000	20000	20000	20000	20000
Porosidade teórica [%]	969829	973510	866197	828317	926244

A partir do resultado das técnicas de mercúrio e picnometria por hélio, em cinco corpos de provas de massas diferentes, constatou-se que a técnica de intrusão de mercúrio é eficiente e em conjunto com outras técnicas também apresenta dados com menor dispersão.

Como método de evidenciar a porosidade em um material, faz-se necessário o uso de comparação de dados entre amostras. Sendo notável a diferença entre as massas dos corpos de prova, a amostra PU + 10% Fibra noz macadâmia apresentou um volume de mercúrio introduzido maior, em relação à das outras amostras.

7. CONCLUSÕES

Pode se concluir que é possível preparar o biocompósito a partir da fibra de noz macadâmia in natura na granulometria de 35mesh, utilizando uma mistura de 1:1 com o polioliol e o diisocianato.

A melhor biocomposição para sorver impurezas derivados de óleos de cozinha, foi o biocompósito proposto e desenvolvido neste trabalho com 10% de fibra adicionada a uma matriz com 90% de PU. E os testes de sorção do PU com a adição da fibra de noz macadâmia realmente teve o poder de absorção melhor quando comparado ao PU puro.

Os resultados obtidos mostraram que o teor de fibra influenciou na capacidade de sorção, nas estruturas morfológicas dos biocompósitos. Os resultados de sorção foram de 213%, 183%, 242%, 195% e 157% para as composições com 0%, 5%, 10%, 15% e 20% de fibra respectivamente

Os difratogramas do compósito em todas as amostras e porcentagens de composição mostram que o material é amorfo em sua maior parte com uma região de pico em torno de 20°.

As micrografias dos biocompósitos mostram a distribuição do reforço natural dentro da matriz de poliuretano, onde pode se observar uma superfície rugosa e contínua com poros.

Na porosimetria de mercúrio é notável a diferença entre as massas dos corpos de prova, a amostra PU + 10% de fibra noz macadâmia apresentou um volume de mercúrio introduzido maior, em relação à das outras amostras.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Fazer novos testes com diferentes proporções de adição de fibras e com diferentes granulometrias;
- Fazer a imersão dos biocompósitos com variações de tempo de sorção;

REFERÊNCIAS

- [1] - WAGNER, Winicius de Lima et al. Instrumento de motivação à melhoria de desempenho ambiental no uso de água, 2014.
- [2] - DA SILVA, Onildo Araujo. Planejamento territorial e gestão de recursos hídricos: a água enquanto ativo ecosocial. Revista Recursos Hídricos, v. 36, n. 2, p. 57-64, 2015.
- [3] - TOMASONI, Marco Antônio; DE SIQUEIRA PINTO, Josefa Eliane; DA SILVA, Heraldo Peixoto. A questão dos recursos hídricos e as perspectivas para o Brasil. GeoTextos, v. 5, n. 2, 2010.
- [4] - WATANABE, Giselle; KAWAMURA, Maria Regina Dubeux. Uma abordagem temática para a questão da água. Encontro de pesquisa em ensino de física, v. 10, 2009.
- [5] - TUNDISI, José Galizia. Recursos hídricos no futuro: problemas e soluções. Estudos avançados, v. 22, n. 63, p. 7-16, 2008.
- [6] - MEIRA, Ileanne Alves; SILVA, Taís Campos; FORTUNA, Jorge Luiz. Pesquisa de coliformes em água de cozinhas e bebedouros de creches da rede municipal de ensino de teixeira de freitas-ba. Ciência & Tecnologia, v. 8, n. esp., 2016.
- [7] - FONSECA, André Azevedo da. Água de uma fonte só: a magnitude do problema em uma experiência concreta. BOAS, Sérgio Vilas. Formação &

informação ambiental: jornalismo para iniciados e leigos. São Paulo: Summus, 2004.

- [8]** - HUSSEIN, M.; AMER, A. A.; SAWSAN, I. I. Heavy oil spill cleanup using low grade raw cotton fibers: trial for practical application. *Journal of Petroleum Technology and Alternative Fuels*, v. 2, n. 8, p. 132-140, 2011.

- [9]** - SOUZA, D. de P. et al. Environmental and socioeconomic analysis of producing biodiesel from used cooking oil in Rio de Janeiro: the case of the Copacabana district. *Journal of Industrial Ecology*, v. 16, n. 4, p. 655-664, 2012.

- [10]** - MONTEIRO, Aline Guimarães. Metodologia de avaliação de custos ambientais provocados por vazamento de óleo: o estudo de caso do complexo REDUC-DTSE. Rio de Janeiro, RJ. Tese de doutorado em Planejamento Energético e Ambiental. Programa de Pós-graduação em Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2003.

- [11]** - BOTELHO, Alexandre Luiz Santos. "Desenvolvimento de Flakes para Sorção de Petróleo a partir da reciclagem de sacolas plásticas."; mestrado profissional em materiais, 2013.

- [12]** - LOPES, Mariana Lara; FONSECA, Vanessa Vasconcelos. Estudo do manejo dos resíduos de um restaurante institucional da região Sul Fluminense. *Interbio*, v. 7, n. 1, p. 47-53, 2013.

- [13]** - DO MONTE, Elvis Francisco et al. Impacto ambiental causado pelo descarte de óleo; Estudo de caso da percepção dos moradores de Maranguape I,

Paulista–PE| Environmental impact of oil disposal; Case study of the perception of the residents of Maranguape I Paulista–PE. *Revista Geama*, v. 2, n. 1, p. 41-55, 2016.

- [14] - DA SILVA GUILARDUCI, Viviane Vasques et al. Avaliação do bagaço de cana natural e modificado como potencial sorvente de óleo vegetal. *Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável*, v. 11, n. 4, p. 129-134, 2016.
- [15] - FERREIRA, Tatiana Ribeiro. Sorção de petróleo por fibras vegetais. 2009. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.
- [16] - ZHU, Qing; PAN, Qinmin; LIU, Fatang. Facile removal and collection of oils from water surfaces through superhydrophobic and superoleophilic sponges. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 115, n. 35, p. 17464-17470, 2011.
- [17] - MAGALHÃES, Dulce. Síntese, caracterização e aplicação de sílica mesoporosa esférica como adsorvente. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 2011.
- [18] - CURBELO, FD da S. Estudo da remoção de óleo em águas produzidas na indústria de petróleo, por adsorção em coluna utilizando a vermiculita expandida e hidrofobizada. Natal, Universidade Federal do Rio Grande do Norte–UFRN, Tese de Mestrado, 2002.
- [19] - MARIN, Fábio R. et al. Intensificação sustentável da agricultura brasileira: cenários para 2050. *Revista de Política Agrícola*, v. 25, n. 3, p. 108-124, 2016.

- [20] - LEITE, Liliane Samara Ferreira et al. Preparação e caracterização de compósitos de acetato de celulose e nanocristais de celulose. 2015.
- [21] - MARABEZI, Karen. Estudo sistemático das reações envolvidas na determinação dos teores de Lignina e Holocelulose em amostras de Bagaço e Palha de Cana-de-Açúcar, 2009. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- [22] - ROCHA, Angela Machado et al. Aproveitamento de fibra de coco para fins energéticos: revisão e perspectivas. Anais do, 2015.
- [23] - DE PAULA, Ramon Gouvea et al. Potencial de sorção do bagaço da cana-de-açúcar na contenção e remoção de derramamento de petróleo e derivados. Engevista, v. 19, n. 1, p. 122-131, 2017.
- [24] - DIERBERGER, João Ernesto. "Noz macadamia. Uma nova opção para a fruticultura brasileira.", 1985.
- [25] - TRIBECA, 2014. Empresa que produz e beneficia noz macadâmia. Disponível em: <<http://www.tribeca.agr.br>>. Acesso em: 28 mar. 2015.
- [26] - DE PAOLI, Marco Aurelio. Degradação e estabilização de polímeros. São Paulo: Artliber, 2009.
- [27] - DOS MATERIAIS, Disciplina de Ciências. Pedro Miguel Martins da Costa Almeida (CIV) Nº 12149 Victor Hugo da Silva Magalhães (INF) Nº 12470

Universidade Fernando Pessoa (UFP) Faculdade de Ciências e Tecnologia
Disciplina de Ciências dos Materiais.

- [28] - CANDIAN, Livia Matheus. Estudo do polietileno de alta densidade reciclado para uso em elementos estruturais. São Carlos, 2007.

- [29] - MELO, Pamela Thais Sousa. Preparo e caracterização de filmes nanoestruturados à base de pectina e polpas de frutas com potencial uso como embalagens alimentícias. 2016.

- [30] - SIMÕES, Douglas Naue. Influência do óxido de zinco como aditivo antimicrobiano nas propriedades de compostos termoplásticos a base de SEBS/PP. 2016.

- [31] - COSTA, Larissa Alves de Sousa. Desenvolvimento de bioprodutos a partir da glicerina residual do biodiesel: goma xantana em escala de biorreator e filmes flexíveis reforçados com nanowhiskers, 2016.

- [32] - SILVA, José Clementino da. Desenvolvimento histórico, científico e tecnológico dos polímeros, 2014.

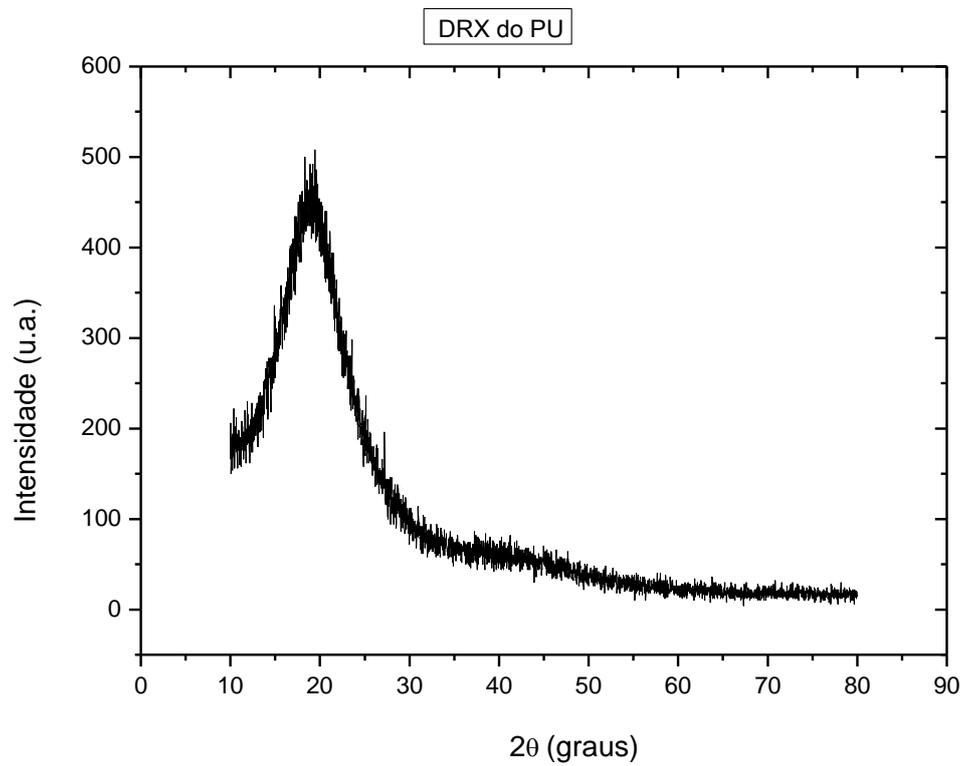
- [33] - BHERING, Valdir Paulo Carvalhal Costa; BARBOSA, Luís Gustavo Pradel. Análise experimental do polipropileno em ensaio de tração à diferentes taxas de deformação e temperaturas. 2017.

- [34] - RODRIGUES, Paula Cristina. Síntese, caracterização e correlações estrutura/propriedade de redes mistas de polianilina/poliuretano com arquitetura molecular pré-desenhada. 2004.

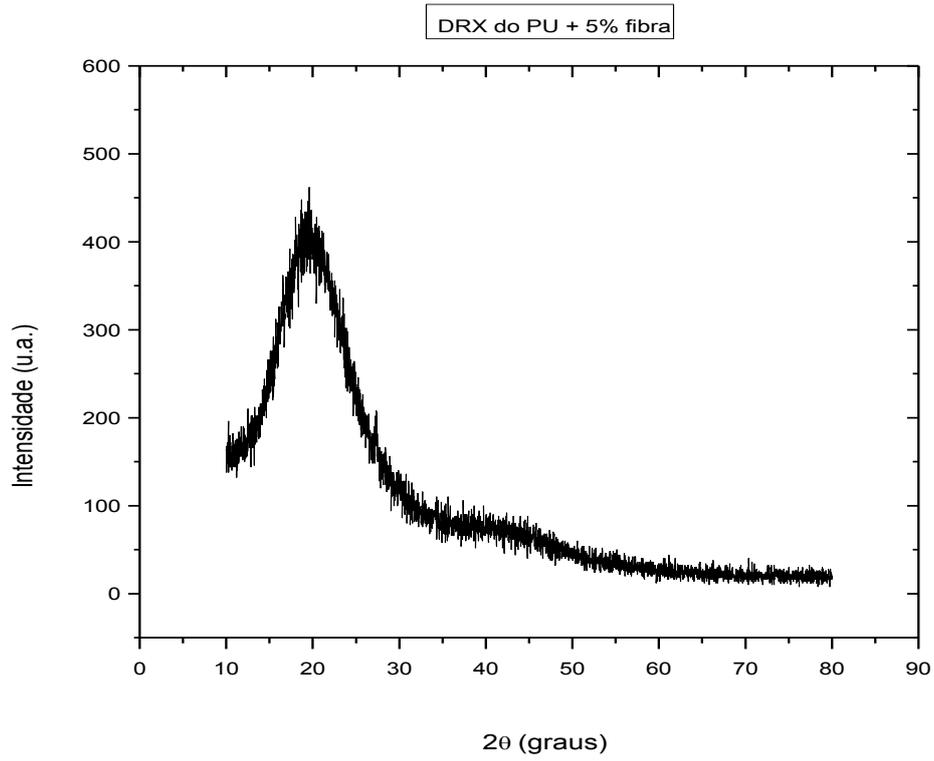
- [35] - CABRAL, Emanuelli Lourenço et al. Desenvolvimento de membranas de poliuretano com rapamicina e seu potencial uso em regeneração vascular. 2016.
- [36] - KLOSS, Juliana Regina. Síntese e caracterização de poliuretanos biodegradáveis f base de poli (E-caprolactona) diol. 2007.
- [37] - IOST, Cristina AR; RAETANO, Carlos Gilberto. Tensão superficial dinâmica e ângulo de contato de soluções aquosas com surfatantes em superfícies artificiais e naturais. Engenharia Agrícola, p. 670-680, 2010.
- [38] - RANGEL, R. C. C. Aplicação da eletrocapilaridade na manipulação de microgota. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Materiais, Universidade Estadual Paulista, Sorocaba – SP, 2008.
- [39] - MONTORO, Sérgio Roberto. Influência dos parâmetros de processamento por RTM no volume de vazios em compósitos carbono/epóxi. Guaratinguetá, 2014.
- [40] - ANDRADE, L. S. et al. Resistência ao impacto dos compósitos PP reforçados com fibras de noz macadâmia.

ANEXO I

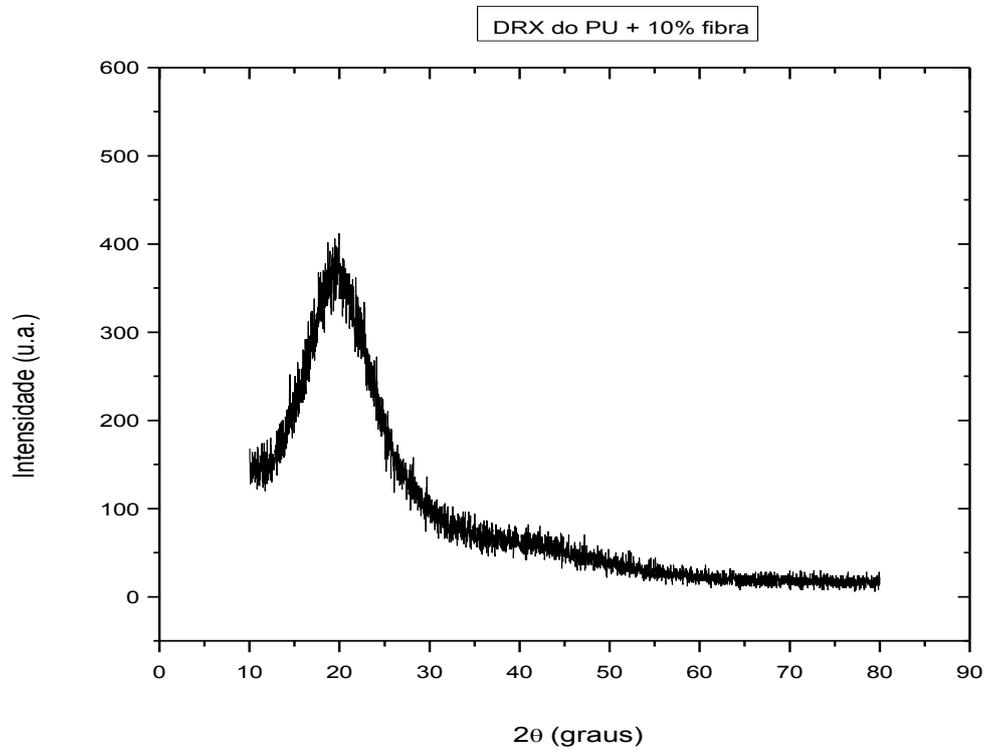
Difratograma de raios X. Biocompósito PU + fibra da casca de noz macadâmia nas porcentagens de (A) 0% (B) 5%, (C) 10%, (D) 15% e (E) 20% de fibras da casca inseridas na matriz de PU.



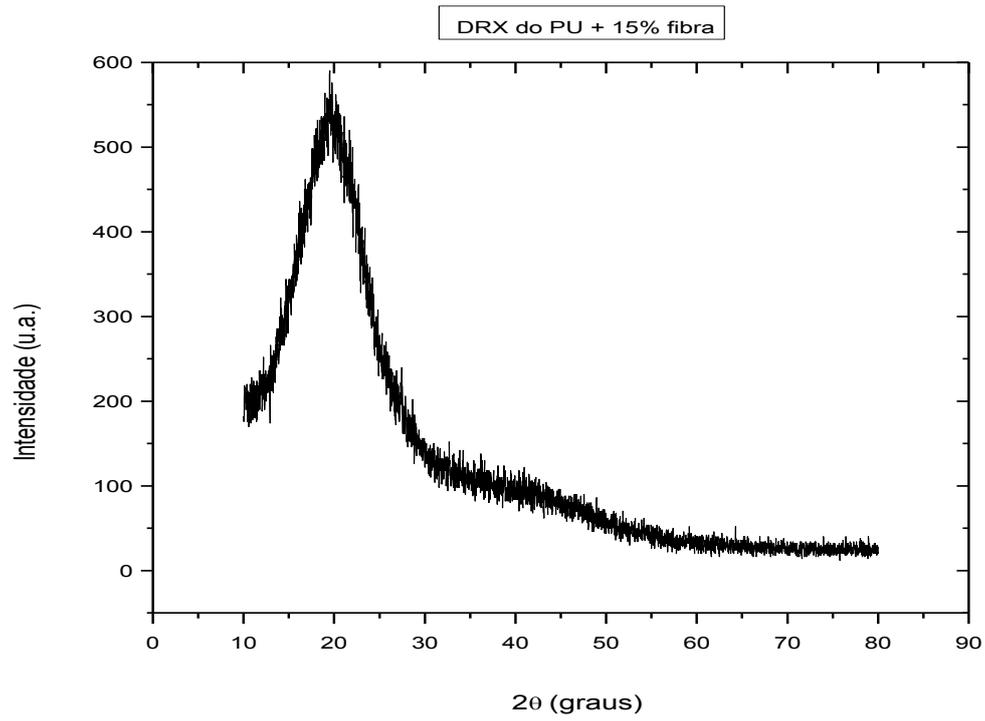
(A)



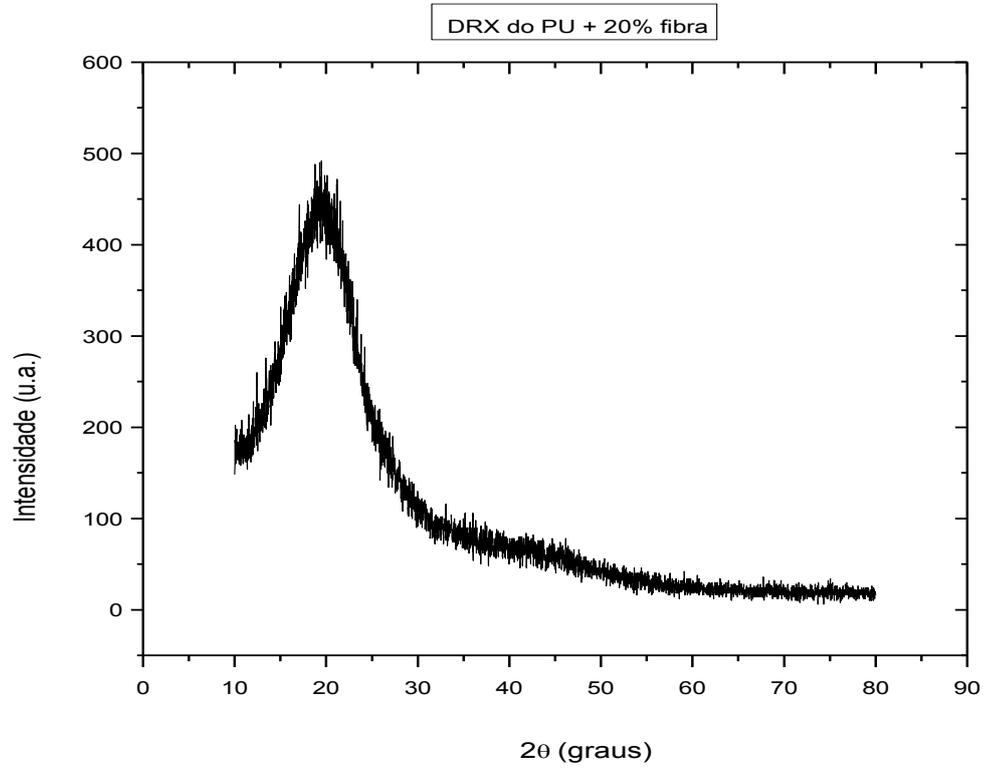
(B)



(C)



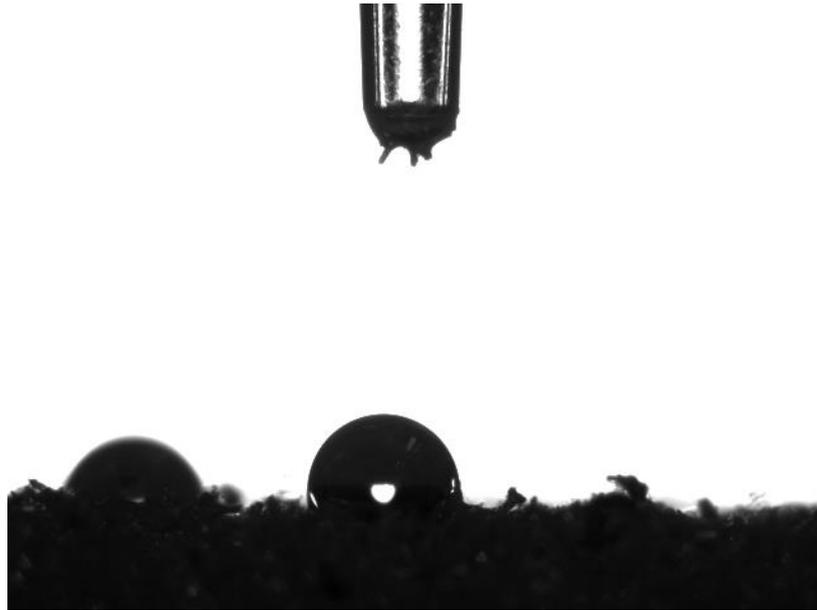
(D)



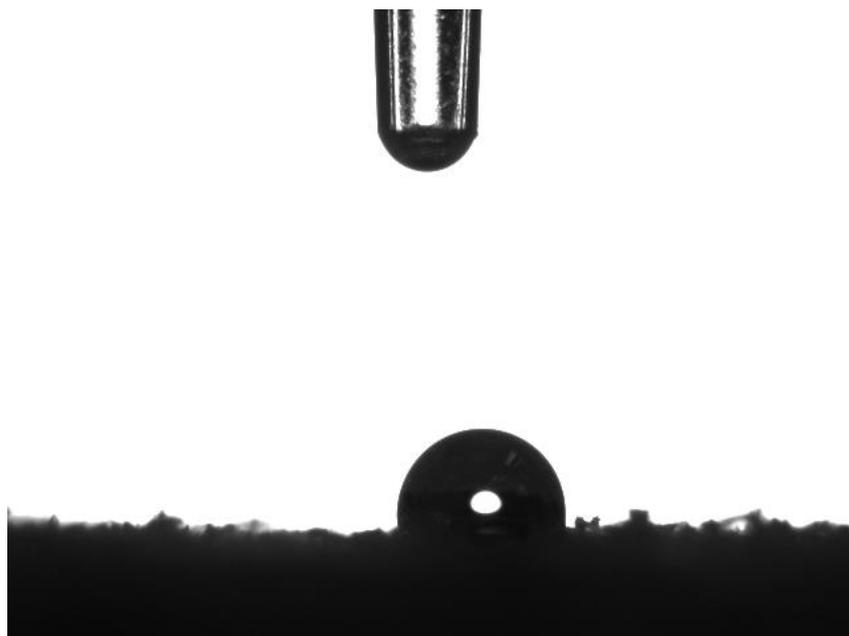
(E)

ANEXO II

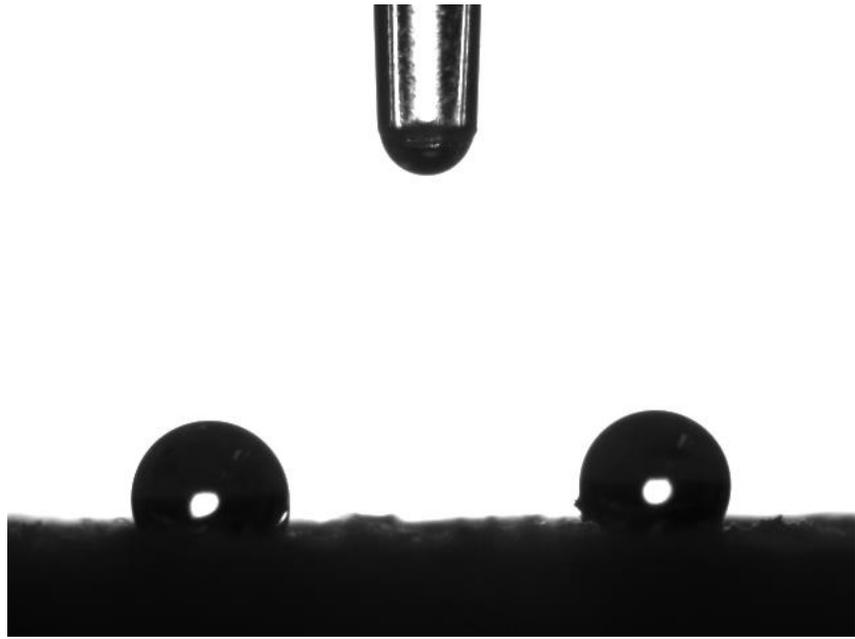
Ângulo de contato. Biocompósito PU + fibra da casca de noz macadâmia nas porcentagens de (A) 5%, (B) 10%, (C) 15% e (D) 20% de fibras da casca inseridas na matriz de PU.



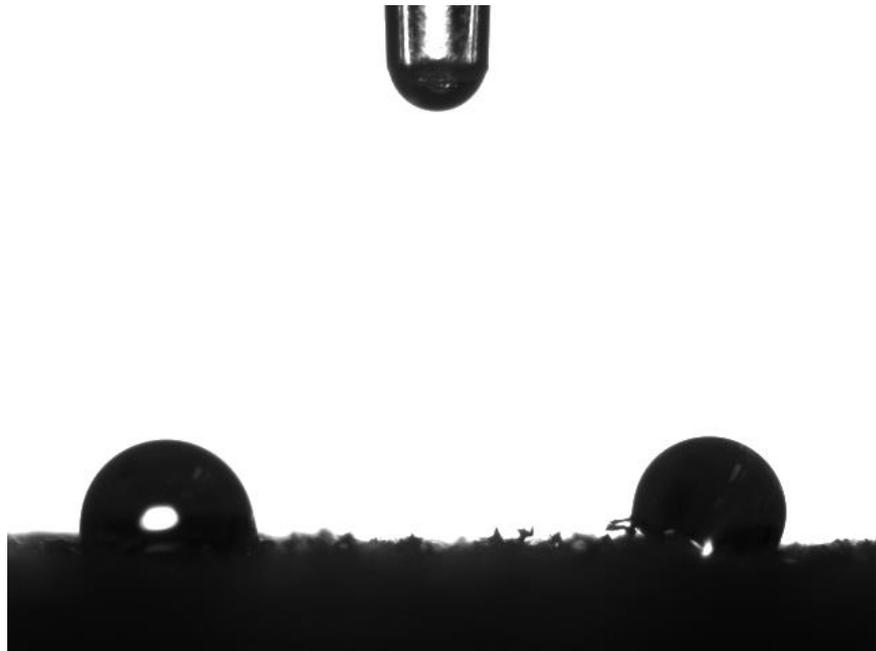
(A)



(B)



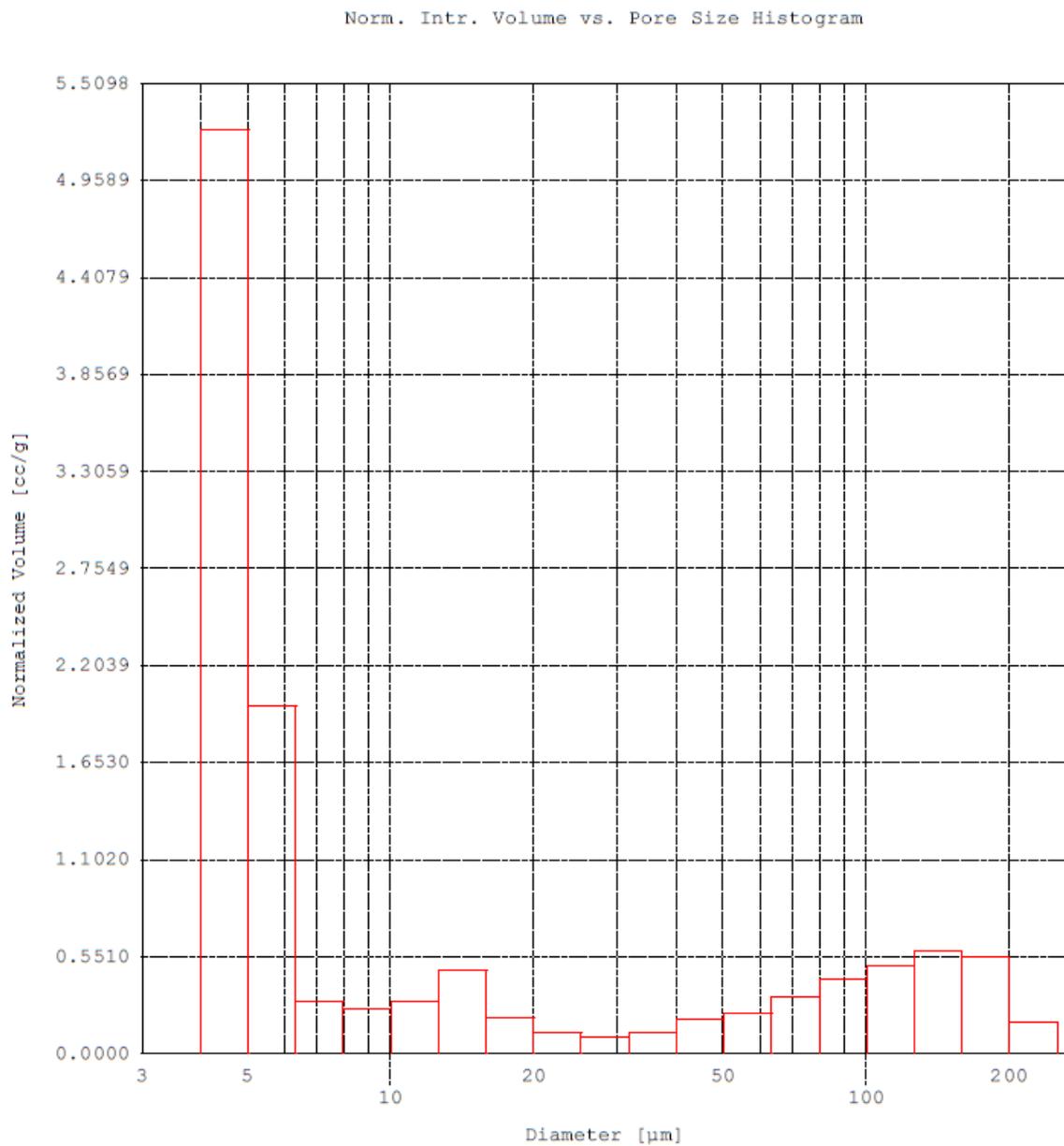
(C)



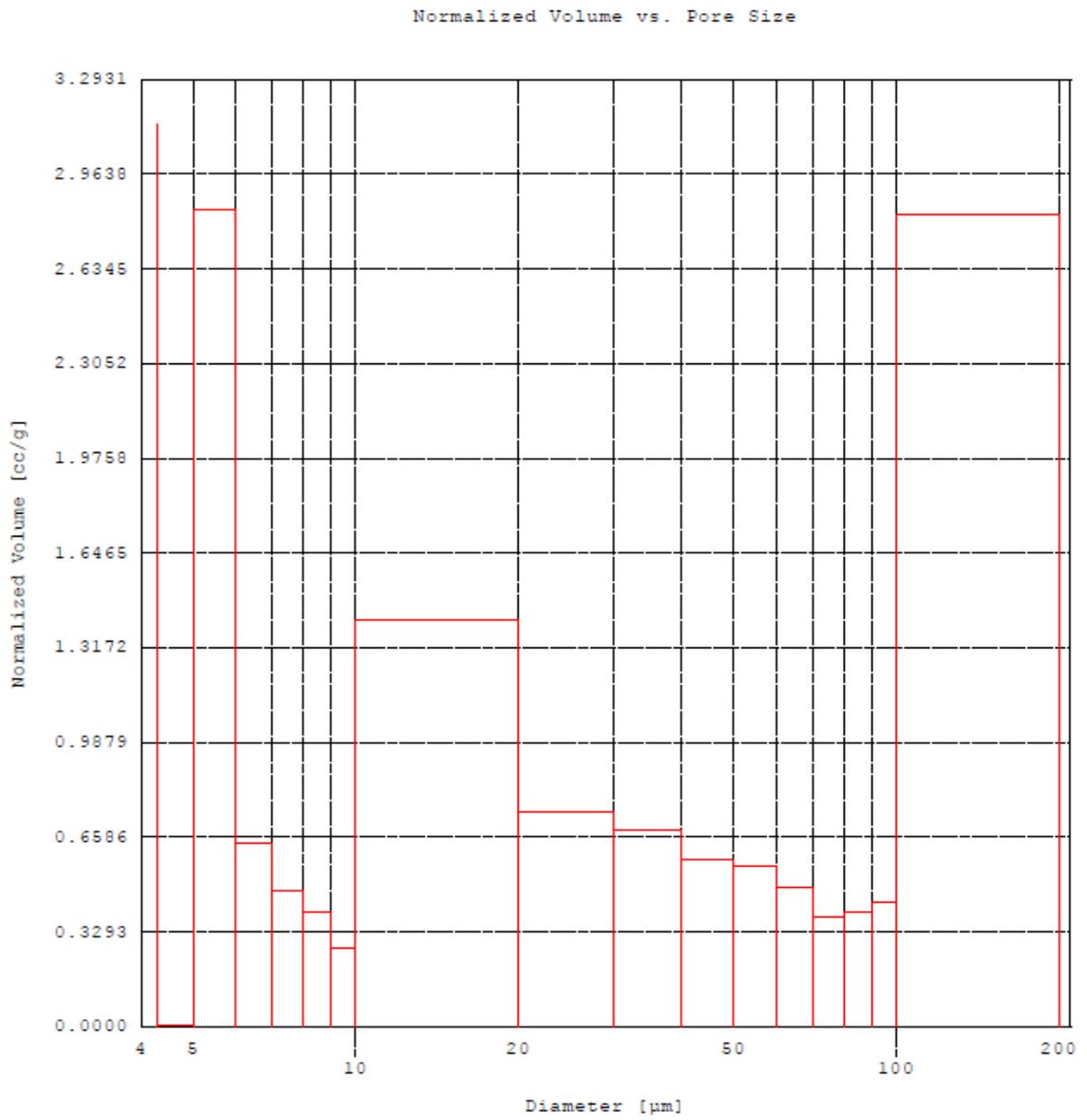
(D)

ANEXO III

Histograma gerado pelo QuantachromePoremaster 8.0. (A) Amostra de PU puro, (B) Amostra de PU + fibra da casca de noz macadâmia na porcentagem 5%, (C) Amostra de PU + fibra da casca de noz macadâmia na porcentagem 10%, (D) Amostra de PU + fibra da casca de noz macadâmia na porcentagem 15% e (E) Amostra de PU + fibra da casca de noz macadâmia na porcentagem 20%.

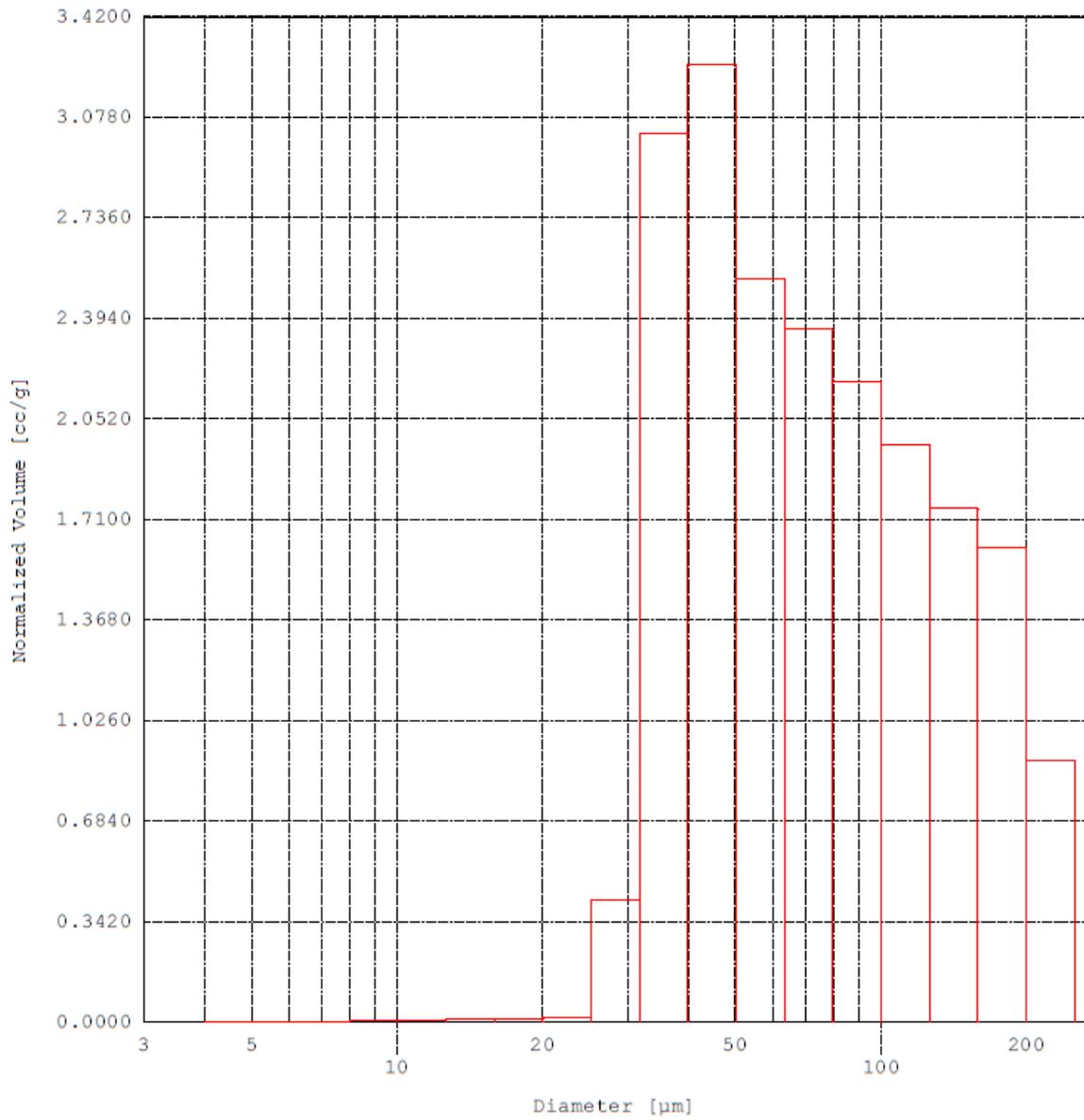


(A)



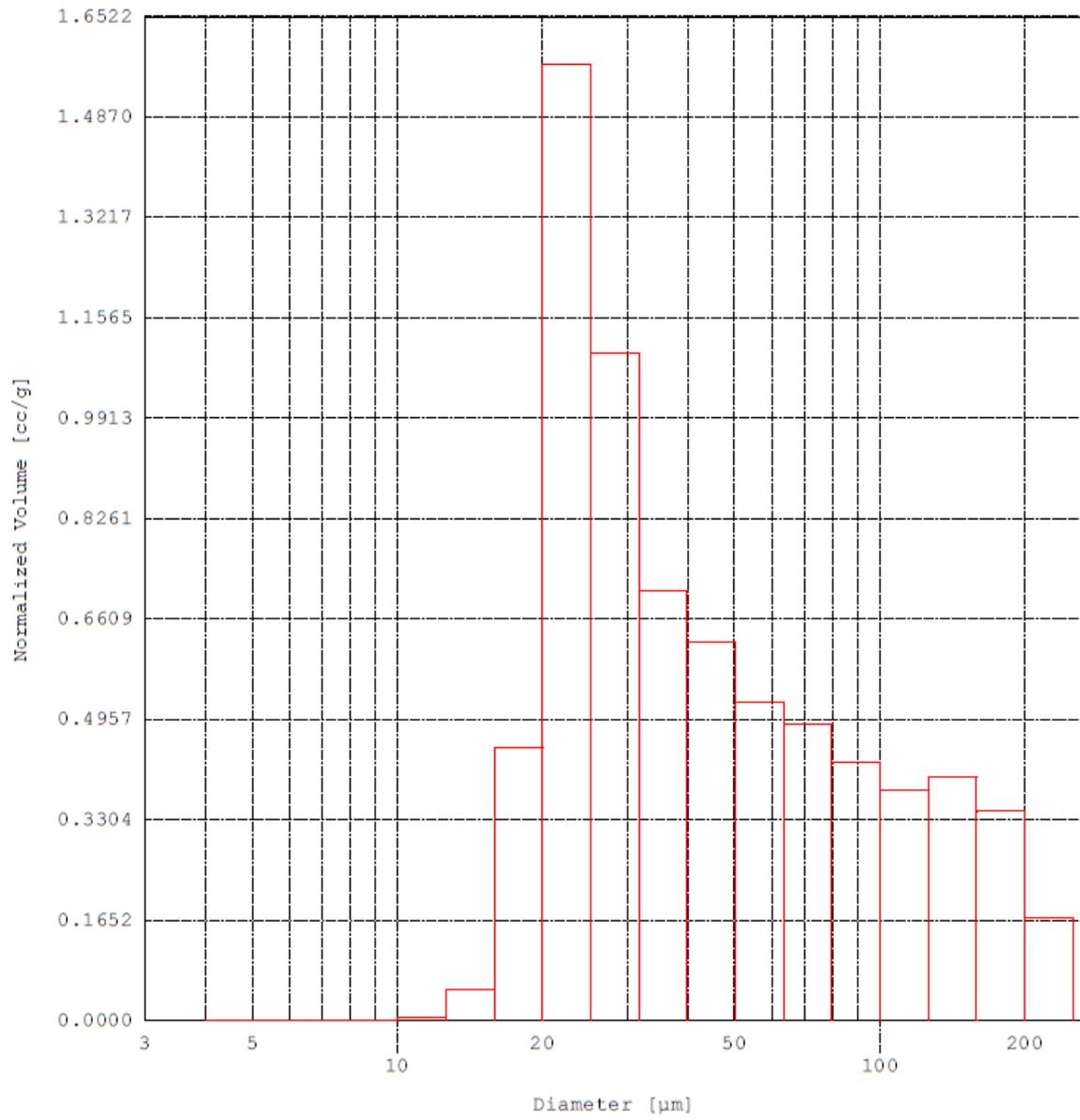
(B)

Norm. Intr. Volume vs. Pore Size Histogram



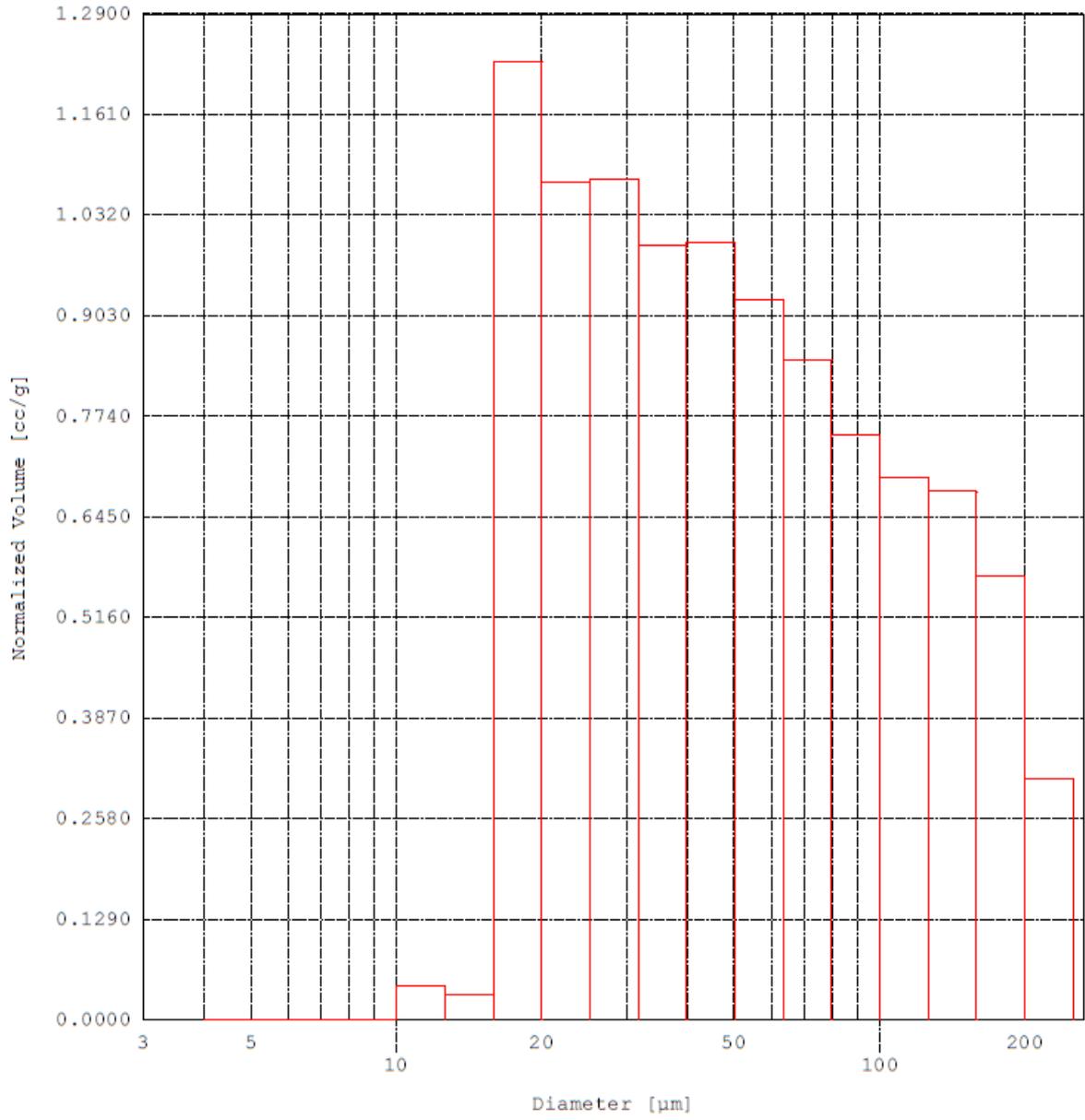
(c)

Norm. Intr. Volume vs. Pore Size Histogram



(D)

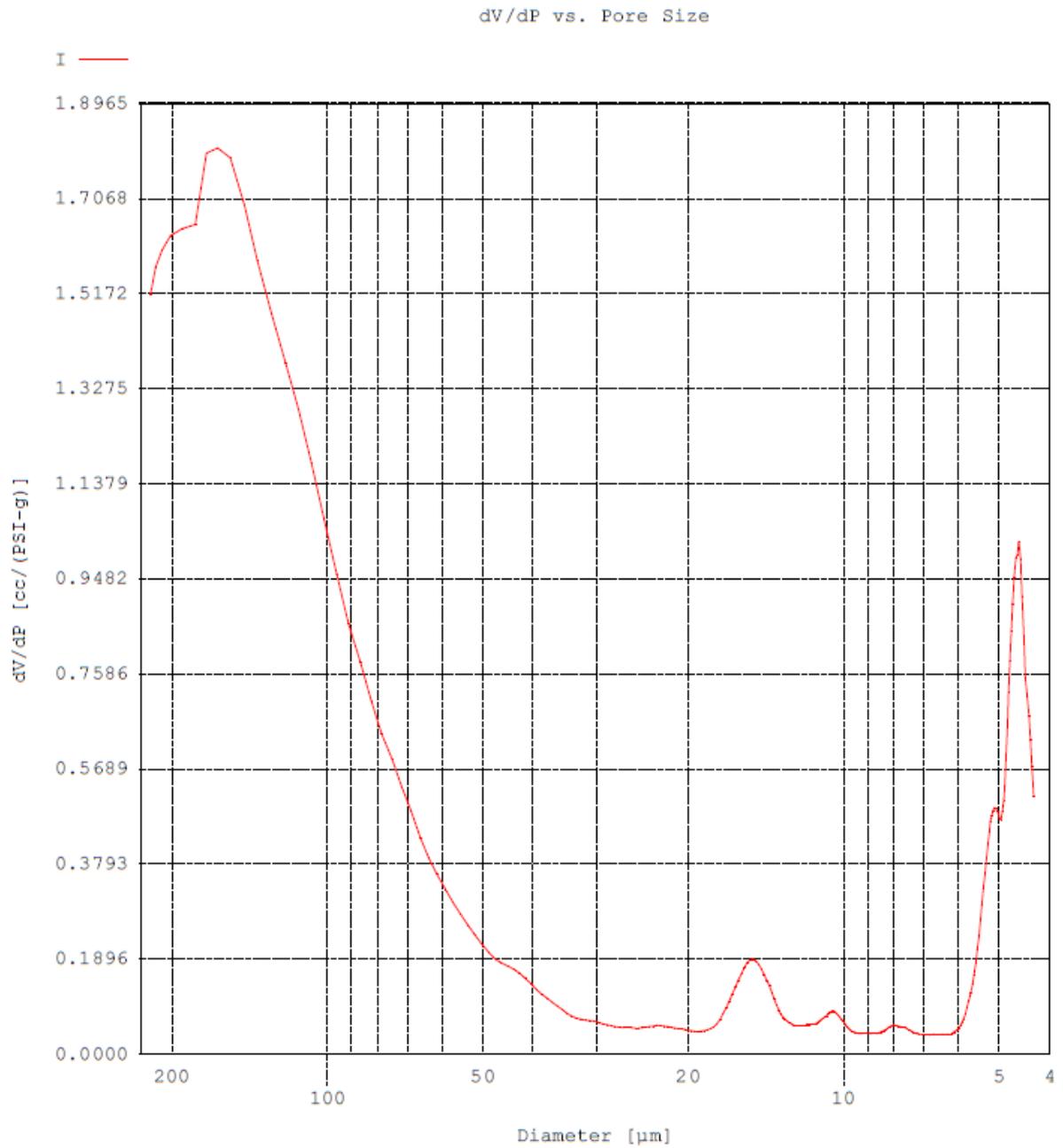
Norm. Intr. Volume vs. Pore Size Histogram



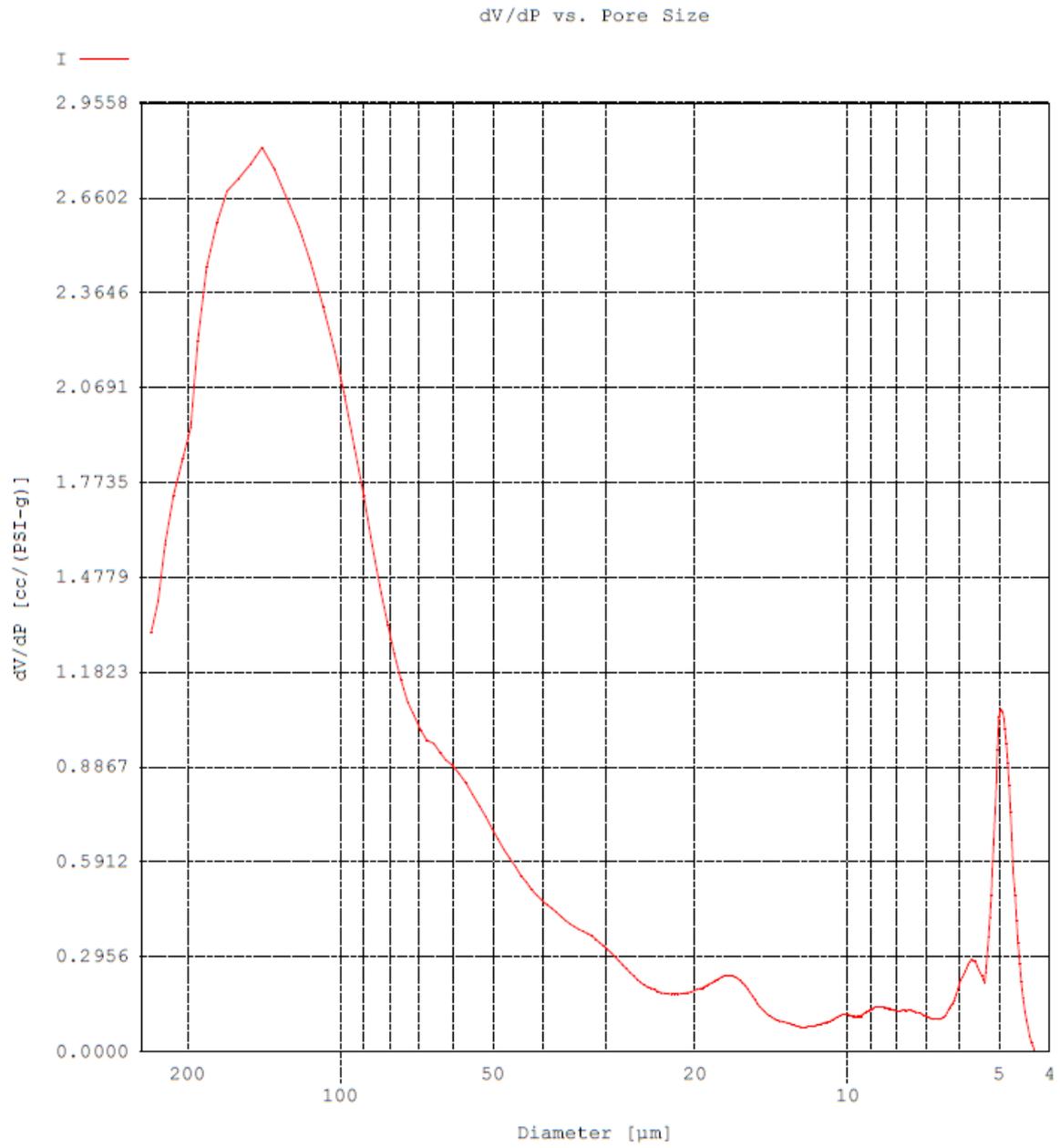
(E)

ANEXO IV

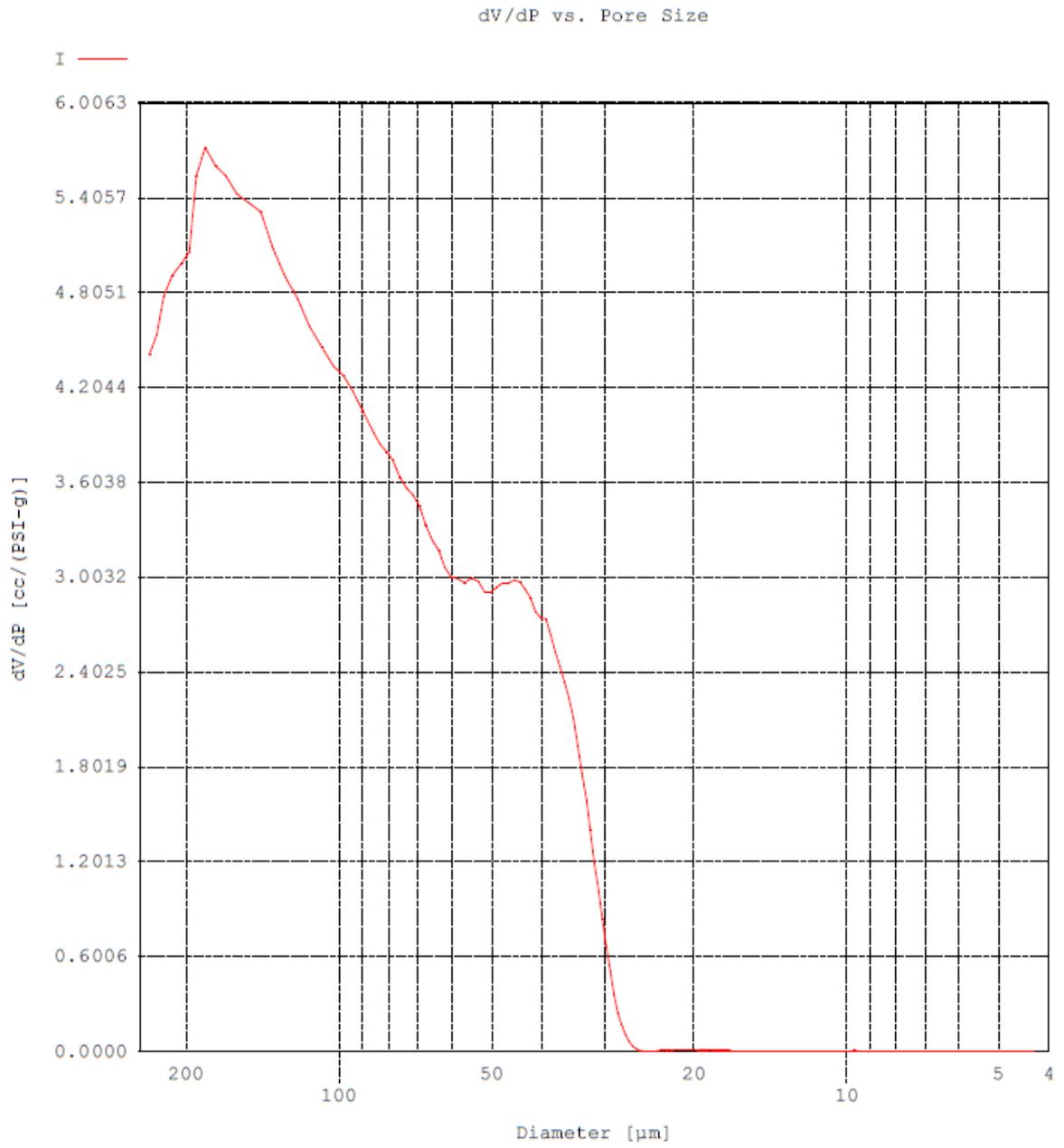
Gráfico gerado pelo Quantachrome Poremaster 8.0. Biocompósito PU + fibra da casca de noz macadâmia nas porcentagens (A) 0% (B) 5%, (C) 10%, (D) 15% e (E) 20% de fibras da casca inseridas na matriz de PU.



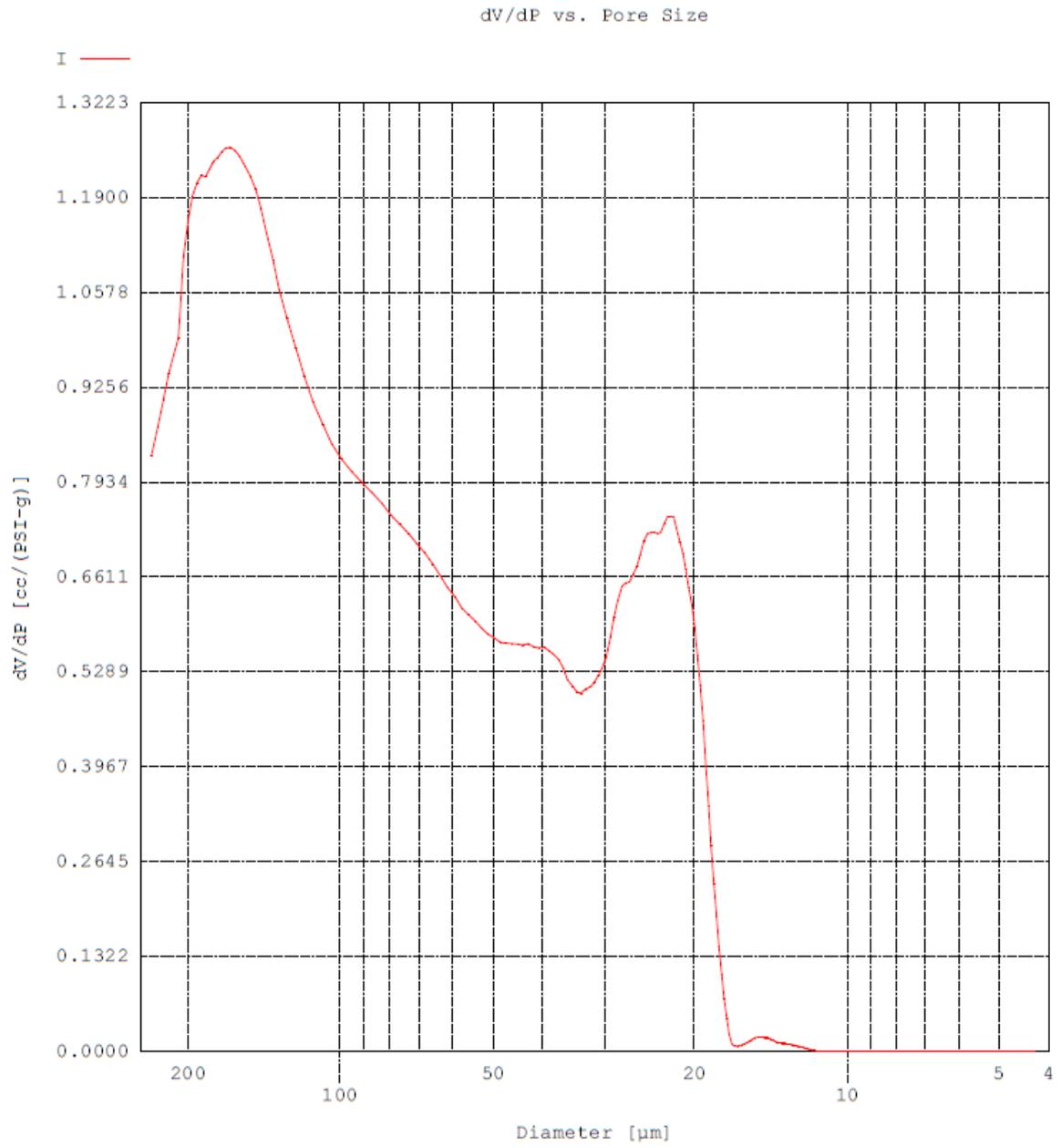
(A)



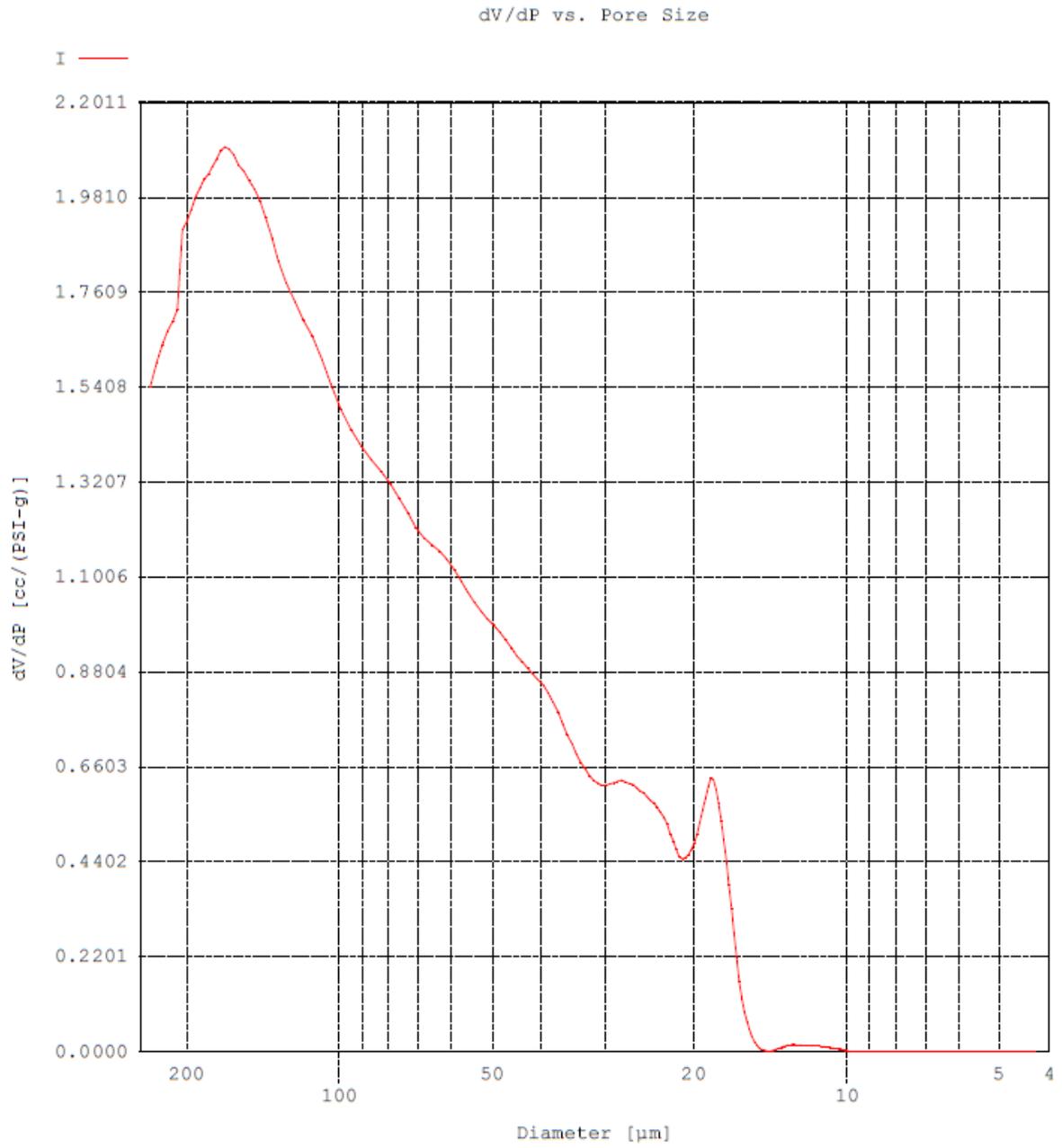
(B)



(C)



(D)



(E)