

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



GRAZIELE DE OLIVEIRA TOSTIS

**DESENVOLVIMENTO DE BIOCAMPÓSITO 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

VOLTA REDONDA

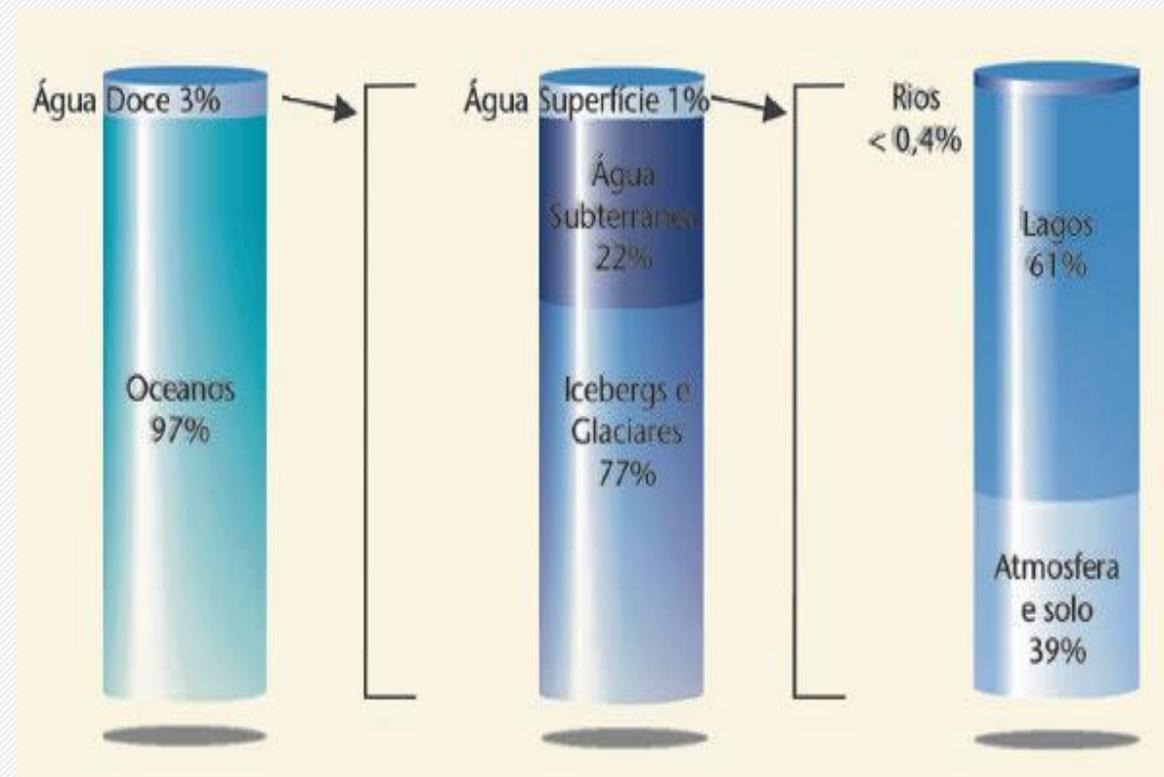
2017

➔ Introdução

Água:

- ▶ Divisão da água no mundo;
- ▶ Porcentagem de água disponível atualmente no mundo está caindo;
- ▶ Dividida e usada de maneira inadequada;
- ▶ Trazendo com isso vários problemas.

- ▶ ONU, estima-se que, 1,8 bilhões de pessoas viverão em zonas muito secas e dois terços da humanidade correrão o risco de em 2025 serem sujeitos a alguma restrição no acesso a água



➔ Introdução

- ▶ A poluição comprometer a saúde, segurança e o bem estar das populações;
- ▶ Óleo de cozinha na água;
- ▶ Base da cadeia alimentar aquática;
- ▶ Desequilíbrio ambiental;



➔ Introdução

➔ Objetivo:



- ▶ Desenvolvimento de material sorvente, para a limpeza em águas doces;
- ▶ Absorvendo óleos de cozinha para diminuir as impurezas;
- ▶ Proporcionando uma melhora no estado da água doce;
- ▶ Comparar a sorção do composto nas diferentes proporções com a adição da casca de noz macadâmia.



➔ Introdução

➔ Justificativa:

Despoluir rios é algo caro e inviável em longo prazo, com o desenvolvimento deste material sorvedor, além de melhorar a qualidade da água e aumentar a biodiversidade aquática.

Vantagem:

O custo da despoluição é menor do que a metade do que gastam estações de tratamento de águas residuais convencionais.





Revisão Bibliográfica



Materiais sorventes

- ▶ São matérias que se encharcam de líquido;
- ▶ A sorção é adsorção e/ou a absorção, e podem assim atuarem em conjunto ou separadamente;
- ▶ Classificação como naturais ou sintéticos. Os sintéticos como os polietilenos e poliuretanos;
- ▶ Alta capacidade de sorção;
- ▶ Depende de alguns fatores como área superficial, tipos de superfície porosa.

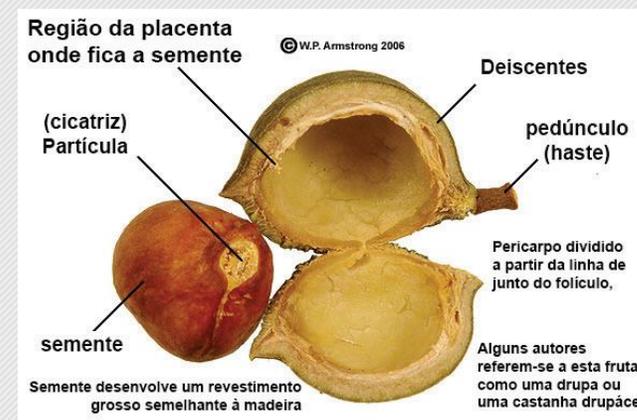
Revisão Bibliográfica

Fibras vegetais

- ▶ Com as condições climáticas extremamente favoráveis a agricultura, solos férteis e abundantes;
- ▶ Brasil deve aproveitar esse fator incentivando projetos cuja origem vegetal seja sua matéria-prima;
- ▶ Agregar valor a esses produtos.

Noz macadâmia

- ▶ Noz Macadâmia pode ser consumida *in natura* ou processada;
- ▶ Casca de noz macadâmia utilizada apenas na carvão ativo e corresponde a 77% do fruto;
- ▶ Fornecidas pela Tribeca, na Fazenda Santa Marta, em Piraí/RJ;
- ▶ Avaliação do potencial da fibra de macadâmia *in natura* e modificada com a matriz de PU + reforço da fibra.



Revisão Bibliográfica

Polímeros

Classificados de acordo com a sua origem:

- ▶ Grau de cristalinidade;
- ▶ Comportamento mecânico, o tipo de aplicação;
- ▶ Estrutura química;
- ▶ Características tecnológicas.



Poliuretano

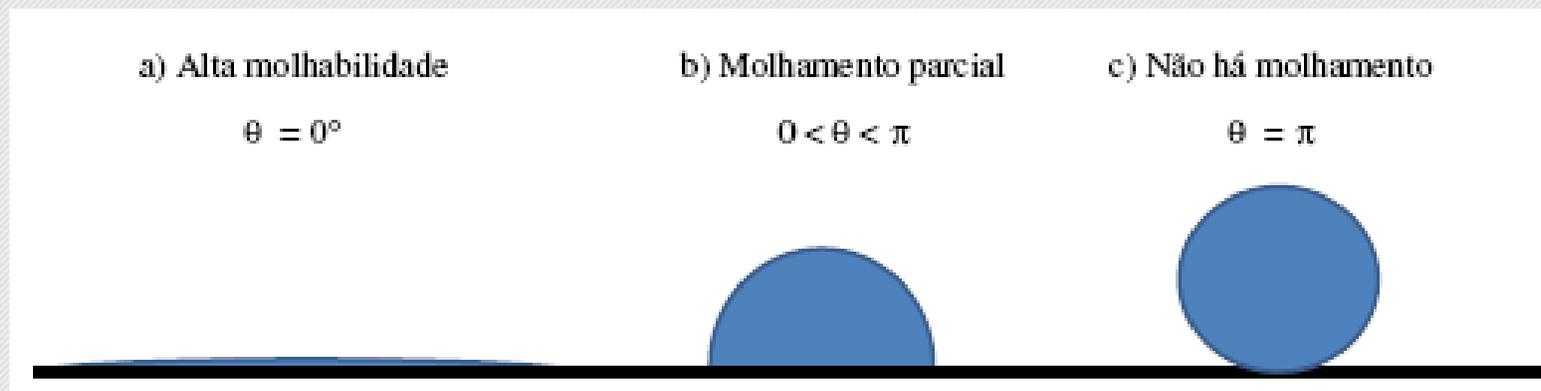
- ▶ Obtido na reação de um di-isocianato aromático com um pré-polímero, originando um produto sólido;
- ▶ Textura de espuma, que pode ser rígido ou flexível;
- ▶ Ele possui vantagens, como isolamento térmico e acústico, impermeabilidade e posteriormente na sorção de óleo;
- ▶ Devido a essa combinação de propriedades, estes materiais são utilizados com sucesso na sorção.

➔ Revisão Bibliográfica

Métodos importantes para avaliação de sorventes:

➔ Ângulo de Contato

As gotas formadas durante o teste formam ângulo de contato com a superfície determinando a capacidade de molhamento.



➔ Porosimetria por intrusão de mercúrio

É a dimensão de poros do material analisado por meio da penetração sob pressão de um líquido não-molhante nos poros do material.



➔ Materiais e Métodos

➔ Fibra da casca de noz macadâmia

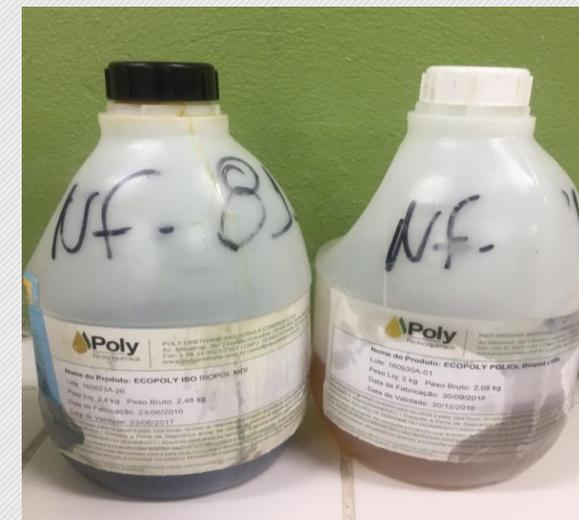
- ▶ Fibras foram lavadas, secas em estufa a 60°C até pesos constantes por 24h;
- ▶ Trituradas em moinho granulador;
- ▶ Peneiradas em peneiras de 10, 28 e 35 mesh;



➔ Materiais e Métodos

➔ Obtenção dos compósitos

- ▶ Peneira de 35 mesh;
- ▶ Pesado na balança de alta precisão da marca OHAUS (UERJ);
- ▶ Proporção de 1:1;



Amostras (m/m)	Fibra (g)	Poliol (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

➔ Materiais e Métodos

➔ Obtenção do compósito

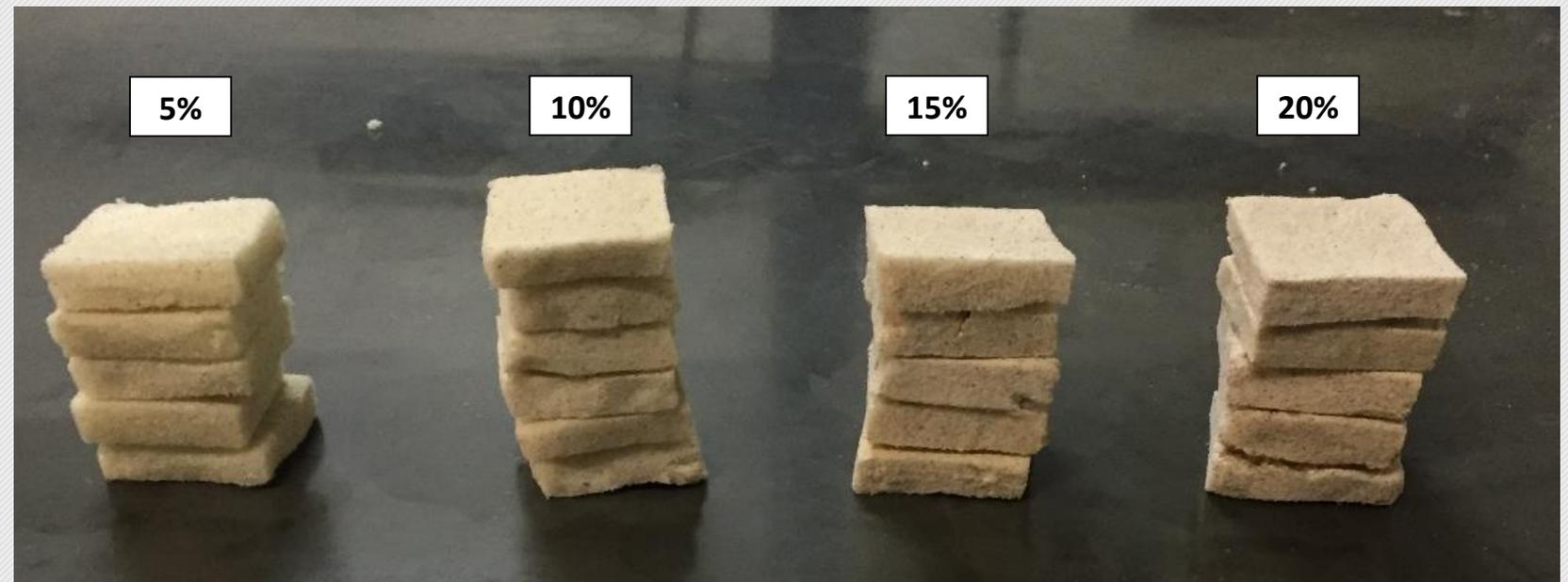
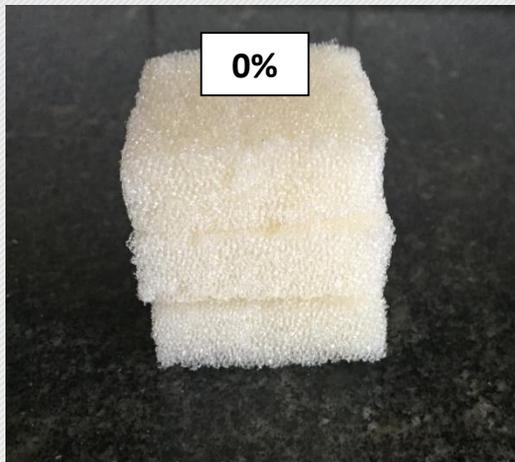
- ▶ Misturado em um recipiente a fibra com o polioli até homogeneizar, e logo acrescentado o pré-polímero;



➔ Materiais e Métodos

➔ Análise dos compósitos PU + Fibra da casca de noz macadâmia

- ▶ Para avaliar as propriedades físicas e morfológicas, no qual foram cortados em forma de blocos com o auxílio de um estilete nas dimensões 40x40x10mm.



➔ Materiais e Métodos



➔ Determinação da capacidade de sorção e da densidade pelo método geométrico

- ▶ Imersão óleo de cozinha tradicional; (75mL) por 20min.
- ▶ Três amostra avaliadas;
- ▶ Pesado na balança de alta precisão da marca OHAUS (UERJ);
- ▶ Valores foram aplicados na Equação de Ensaio de Sorção;
- ▶ Densidade específica das amostras na segunda Equação

Norma
ASTM F 716/726

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

CS é a capacidade de sorção do óleo (%)

$$D = \frac{M_f}{V}$$

D é a densidade (g/cm³)

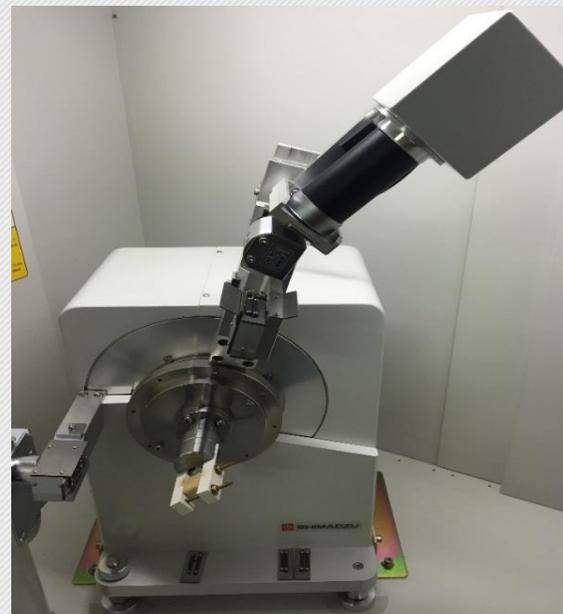
➔ Materiais e Métodos

➔ Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Difratoograma de Raios X

- ▶ Marca HITACHI e modelo TM3000, em diferentes ampliações



- ▶ Marca Shimadzu e modelo XRD-6100



Radiação
 10° e 80°

Passo Angular
 $0,05^\circ$

3s por contagem

➔ Materiais e Métodos

➔ Porosimetria por intrusão de mercúrio

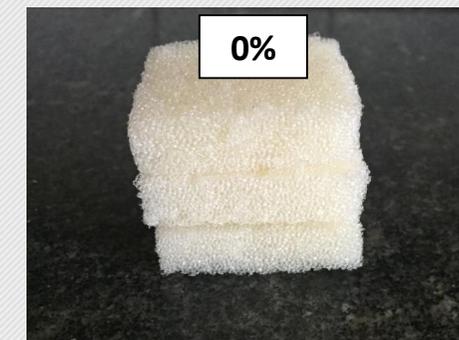
- ▶ Porosímetro Automático de Mercúrio, marca Quantachrome, modelo Poremaster33GT (UNESP);
- ▶ Volume total de poros;
- ▶ Distribuição de diâmetros na faixa de 950 μm a 6,4 nm.

Resultados e Discussão

➔ **Determinação da densidade**

➔ Capacidade de sorção do compósito com 0% de fibra da casca de noz macadâmia

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	



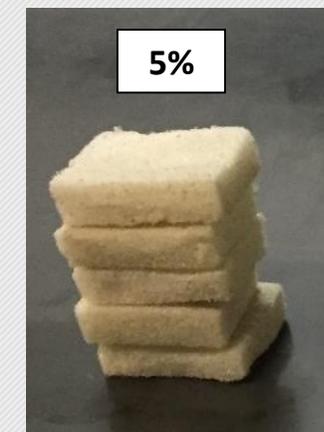
Resultados e Discussão

Determinação da densidade

PU + fibra da casca de noz macadâmia

Capacidade de sorção do compósito 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	



Capacidade de sorção do compósito 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	



Resultados e Discussão

Capacidade de sorção do compósito 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	



Capacidade de sorção do compósito 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	





Resultados e Discussão

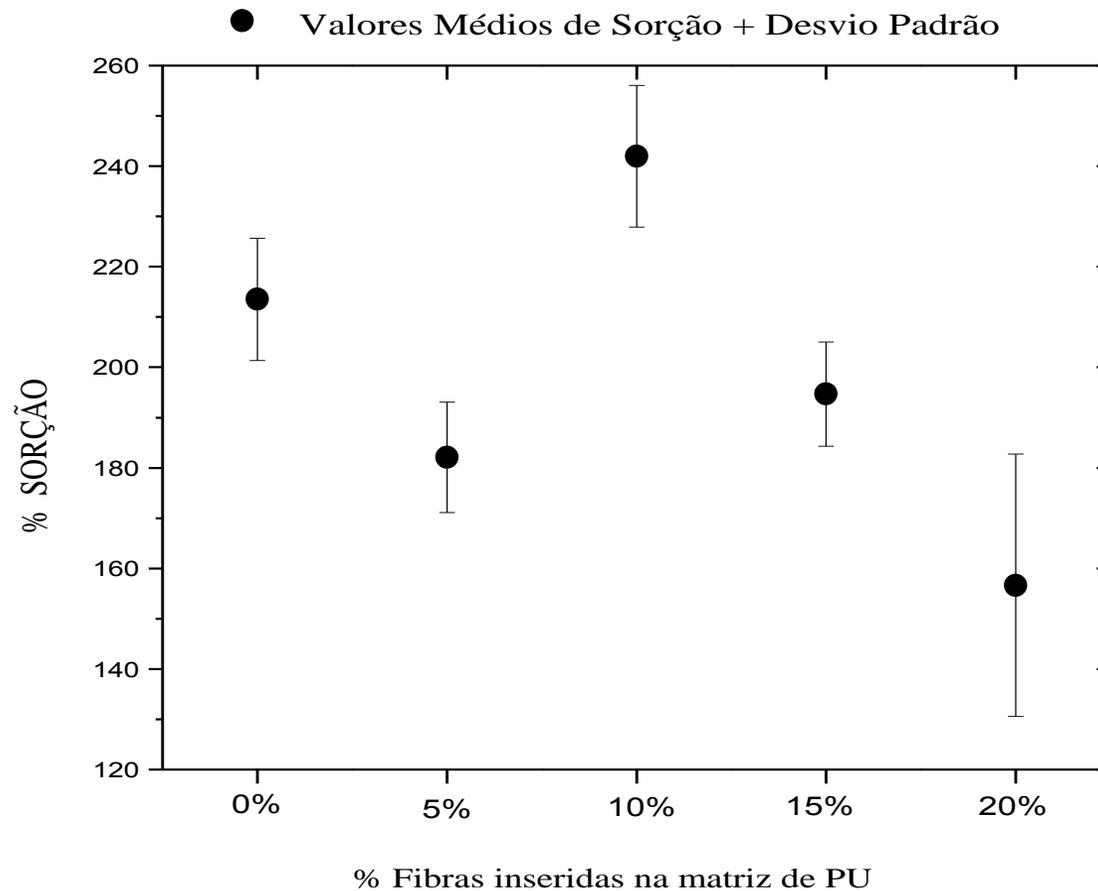
Média da capacidade de sorção do compósito com 0%, 5%, 10%, 15% e 20% de fibra da casca de noz macadâmia.

Amostra (m/m)	Massa inicial (g)	Massa Final (g)	Densidade inicial (g/cm³)	Densidade final (g/cm³)	% 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



Resultados e Discussão

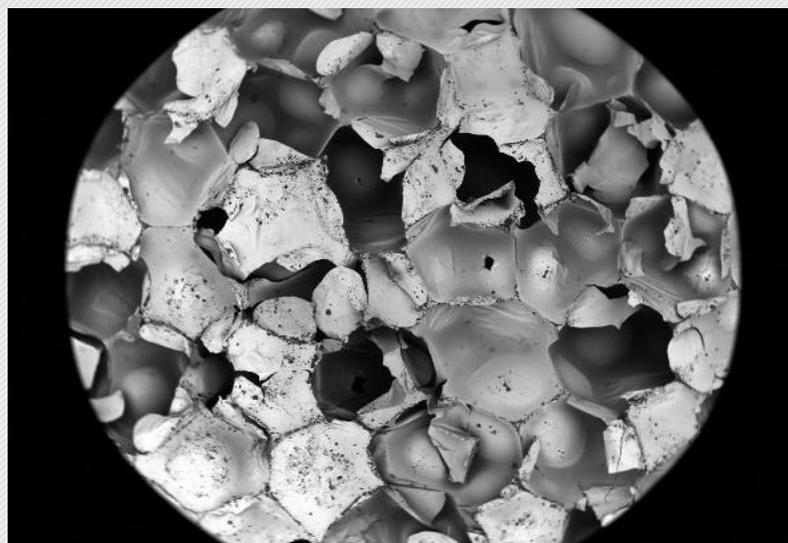
Porcentagem de sorção em função da composição 0%, 5%, 10%, 15% e 20% de fibra da casca de noz macadâmia.



Resultados e Discussão

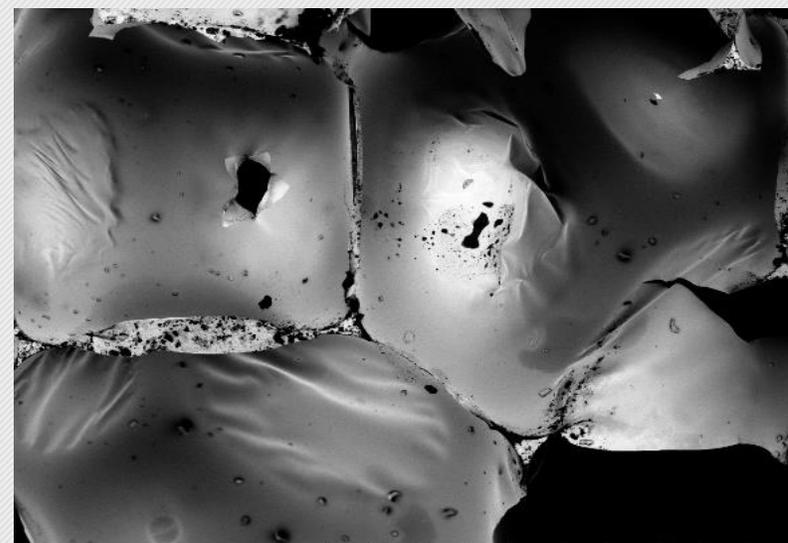
Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

- ▶ Amostra do PU puro
- ▶ Distribuição do reforço natural dentro da matriz de poliuretano.



PP 2017/08/25 F D4.8 x25 4 mm

(A) 25X



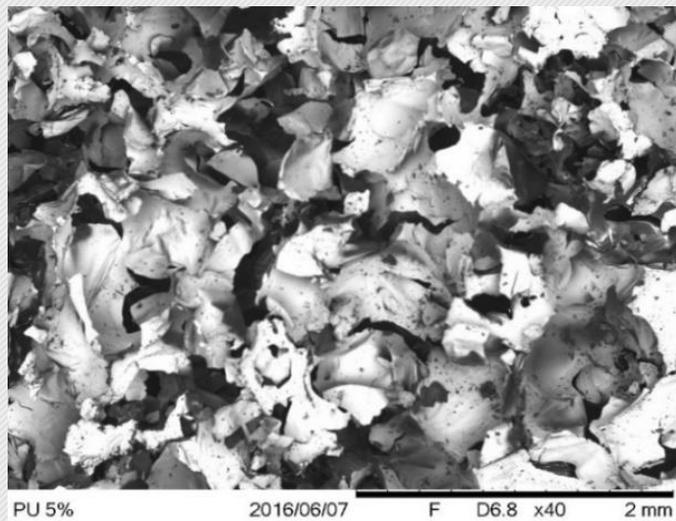
PP 2017/08/25 F D4.8 x100 1 mm

(C) 100X

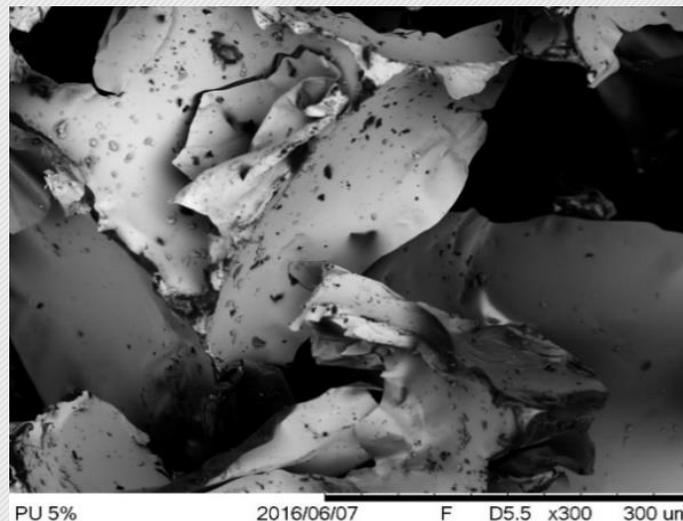
Resultados e Discussão

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

- ▶ Amostra com 5% de fibra da casca de noz macadâmia
- ▶ Distribuição do reforço natural dentro da matriz de poliuretano.
- ▶ Fibras distribuídas aleatoriamente
- ▶ Compósito não distribuí de maneira homogênea



(A) 40X



(C) 300X

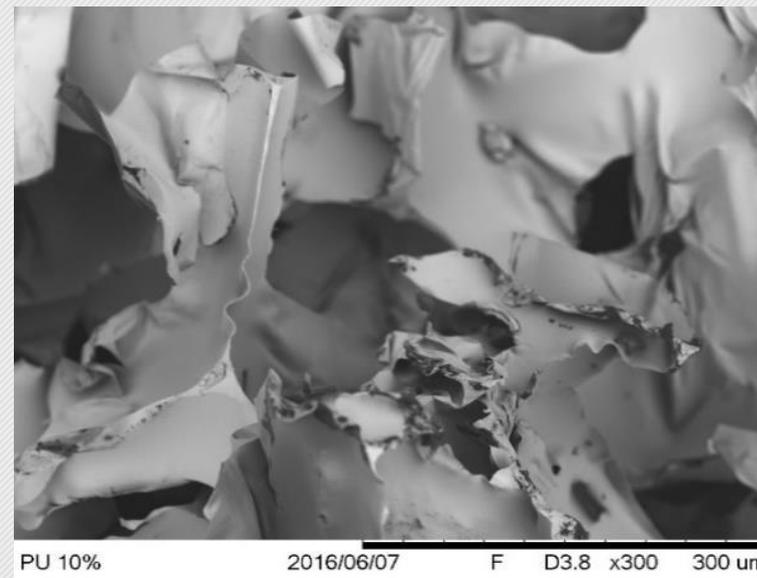
Resultados e Discussão

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

- Amostra com 10% de fibra da casca de noz macadâmia



(A) 40X

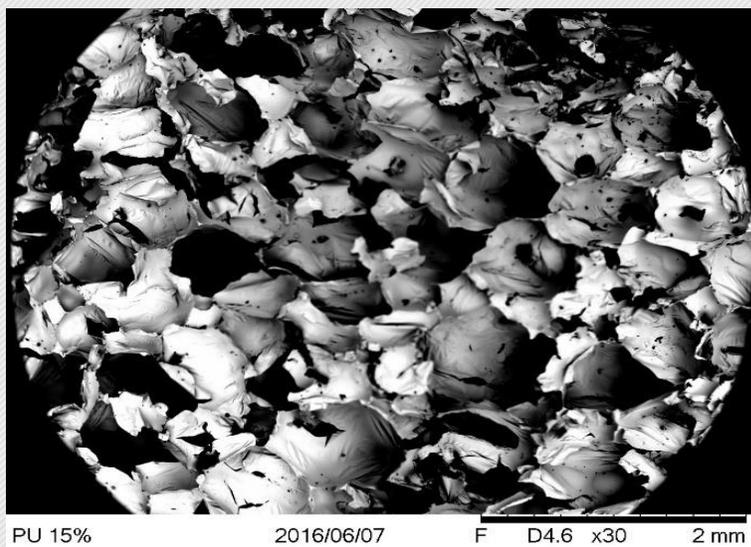


(C) 300X

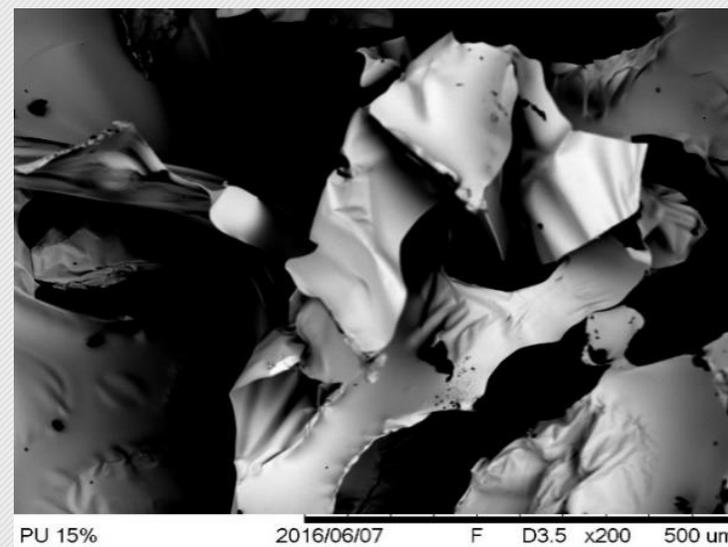
Resultados e Discussão

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

- Amostra com 15% de fibra da casca de noz macadâmia



(A) 30X

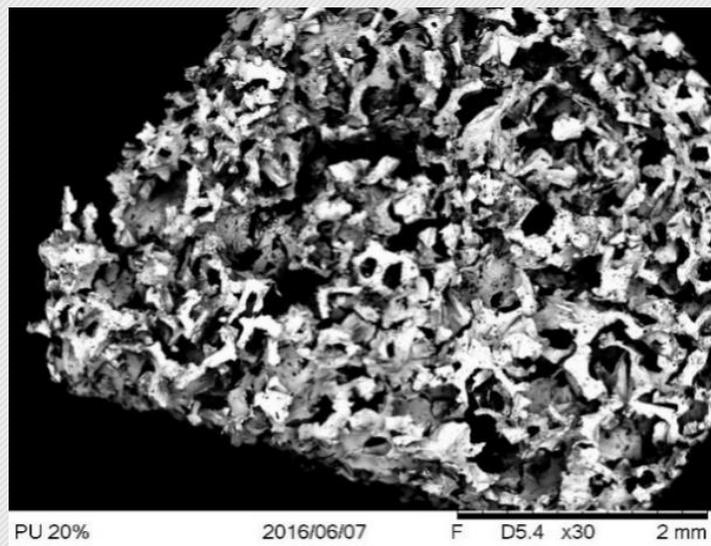


(C) 200X

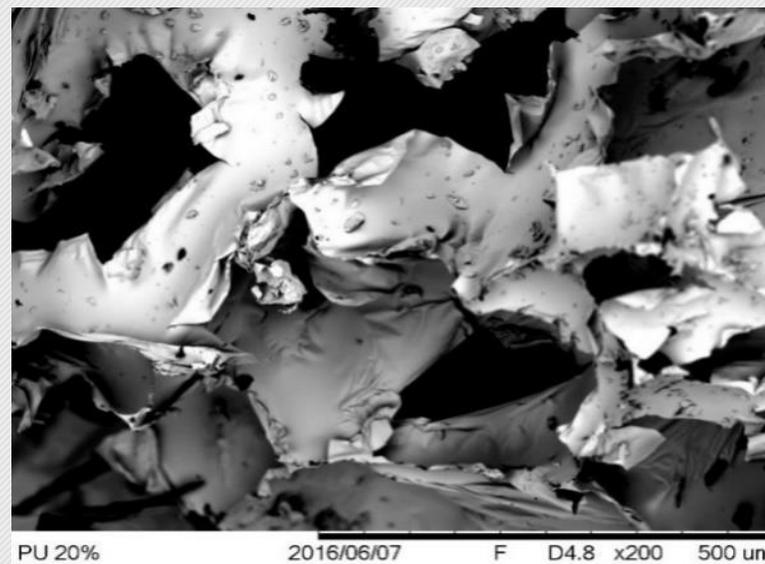
Resultados e Discussão

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

- Amostra com 20% de fibra da casca de noz macadâmia



(A) 30X

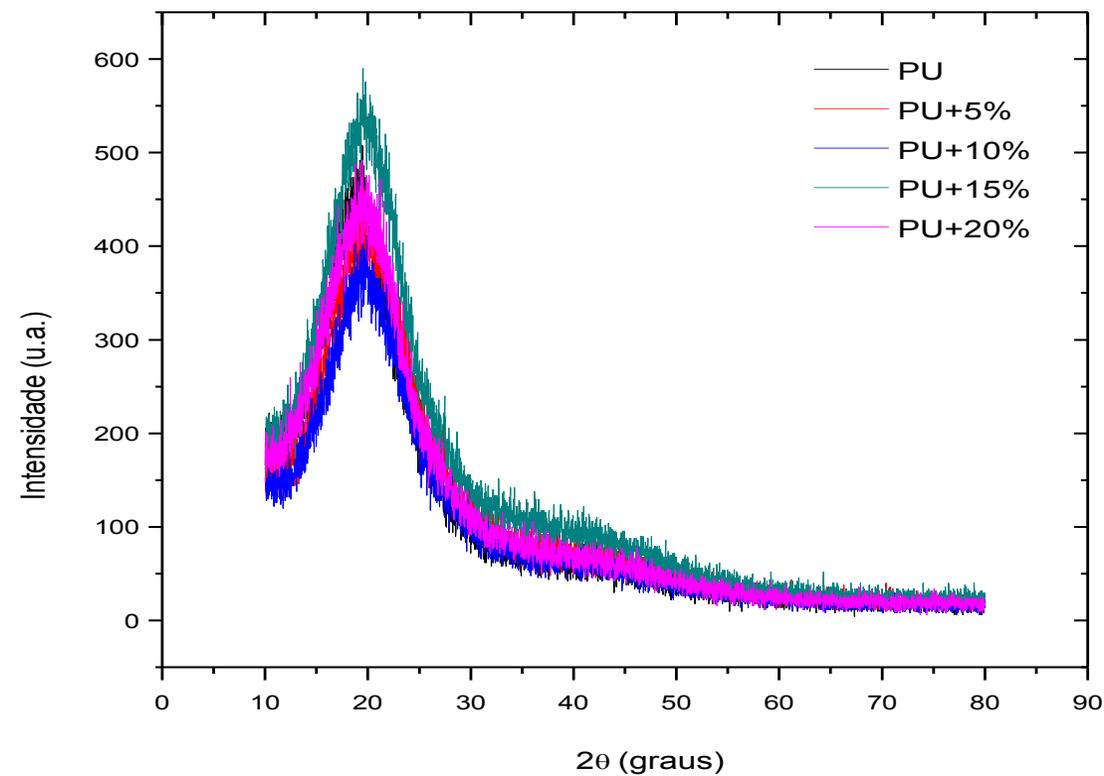


(C) 200X

Resultados e Discussão

Difratograma de raios X

- ▶ Amostra do PU puro
- ▶ Material é amorfo em sua maior parte;
- ▶ Elevações bem definidos referentes ao material cristalino;



Resultados e Discussão

Determinação do ângulo de contato

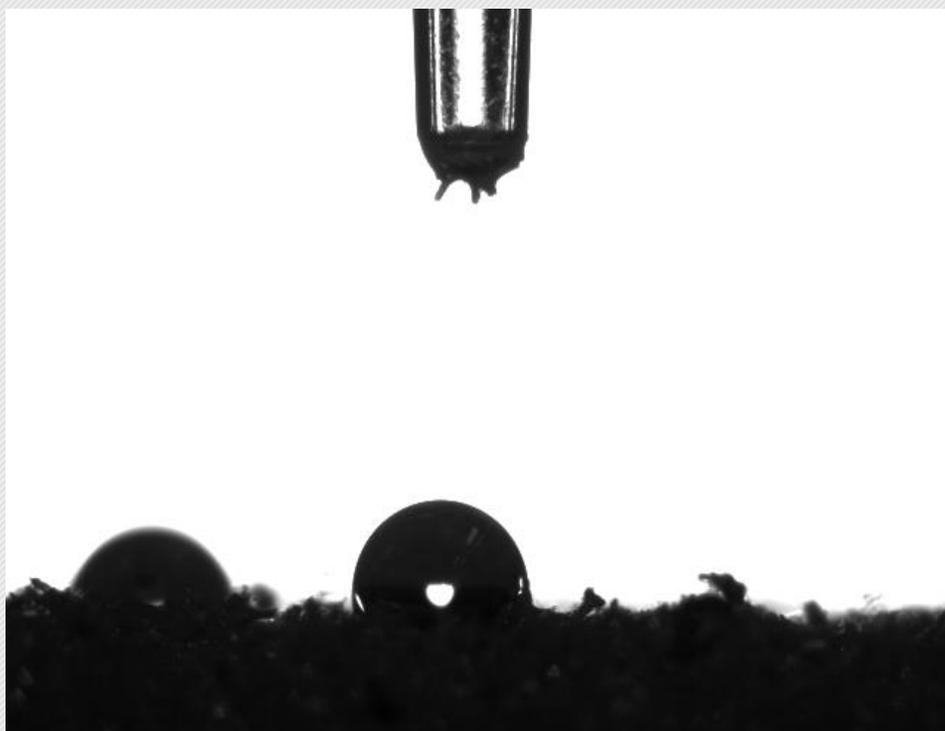
Ângulo de contato dos compósitos PU + fibra da casca de noz macadâmia nas porcentagens de 5%, 10%, 15% e 20% de fibras e PU puro

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

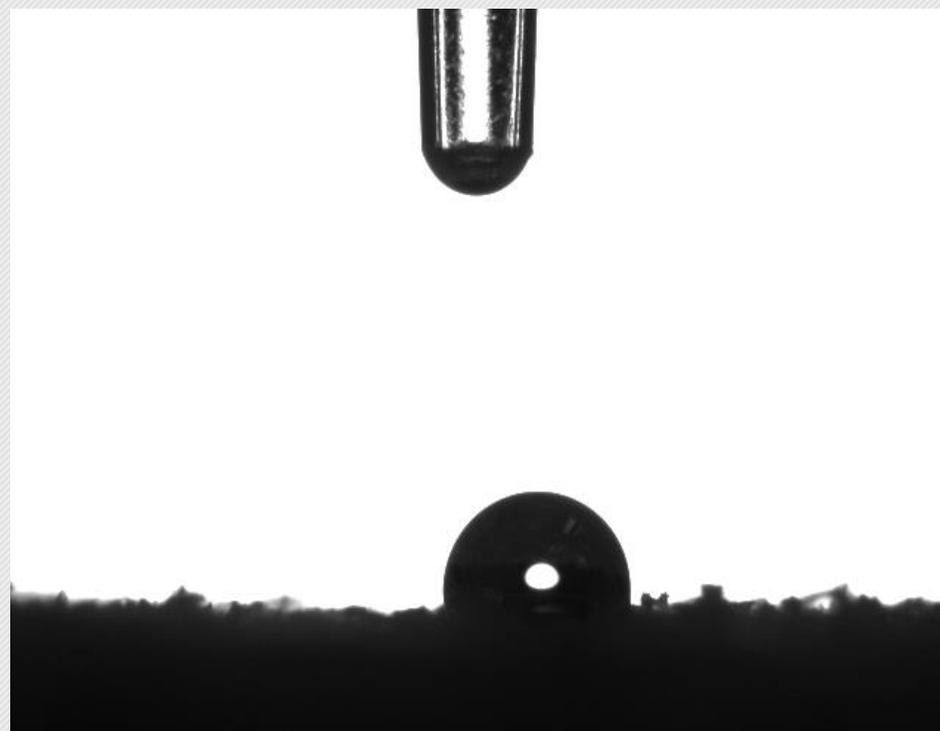
→ Resultados e Discussão

→ Determinação do ângulo de contato

- ▶ Amostra com 5% de fibra da casca de noz macadâmia.



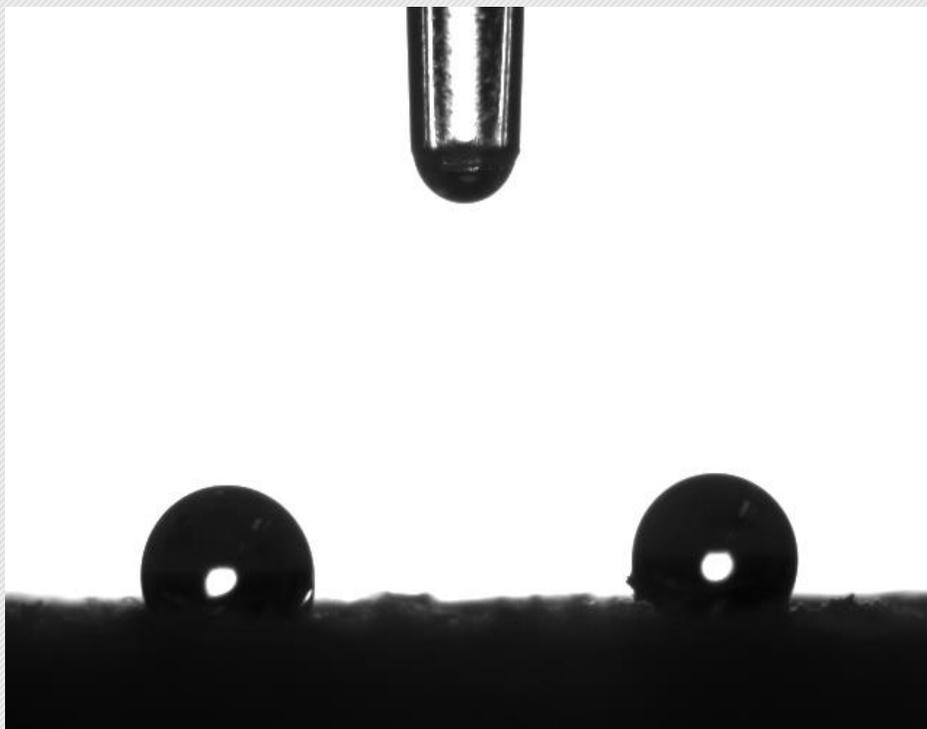
- ▶ Amostra com 10% de fibra da casca de noz macadâmia.



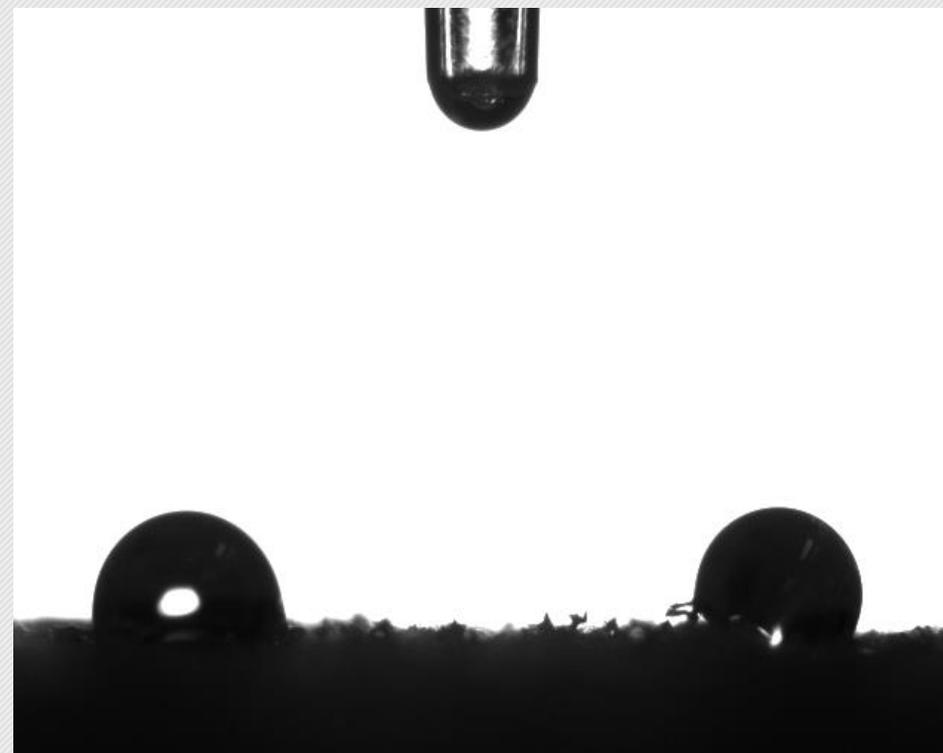
Resultados e Discussão

Determinação do ângulo de contato

- ▶ Amostra com 15% de fibra da casca de noz macadâmia.



- ▶ Amostra com 20% de fibra da casca de noz macadâmia.

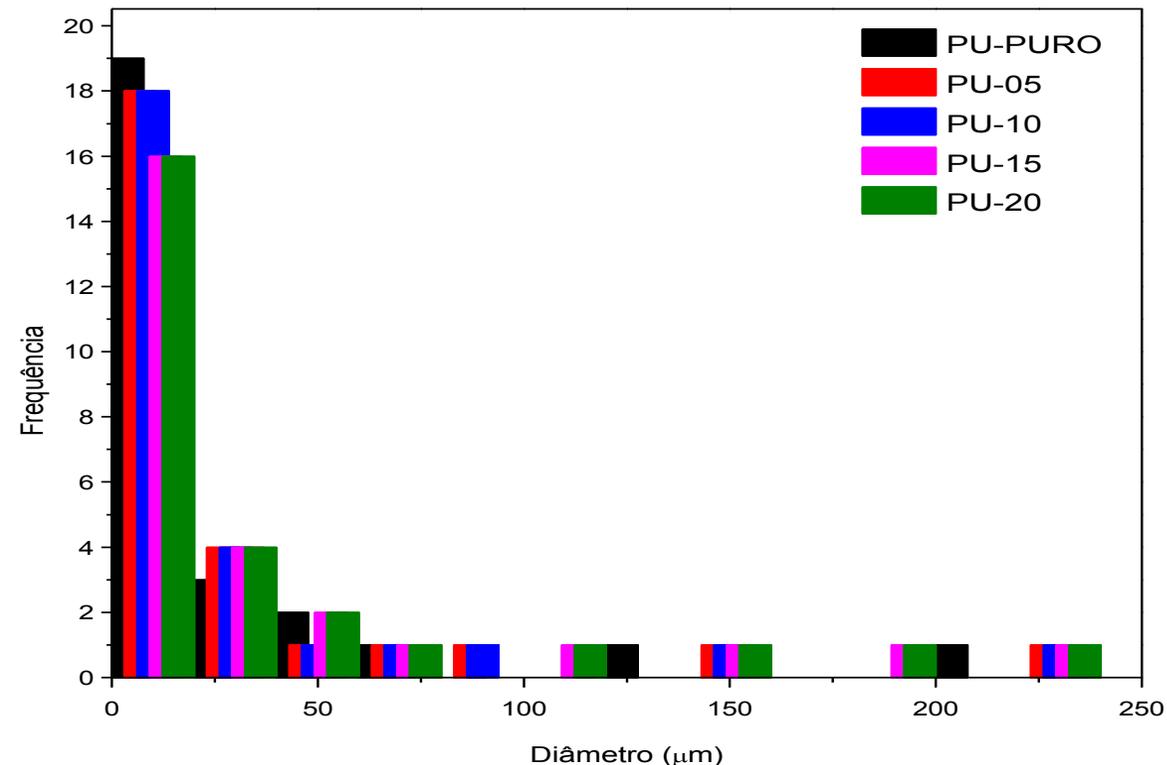


Resultados e Discussão

Determinação da porosimetria por intrusão de mercúrio

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.

Ao lado mostra o 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.



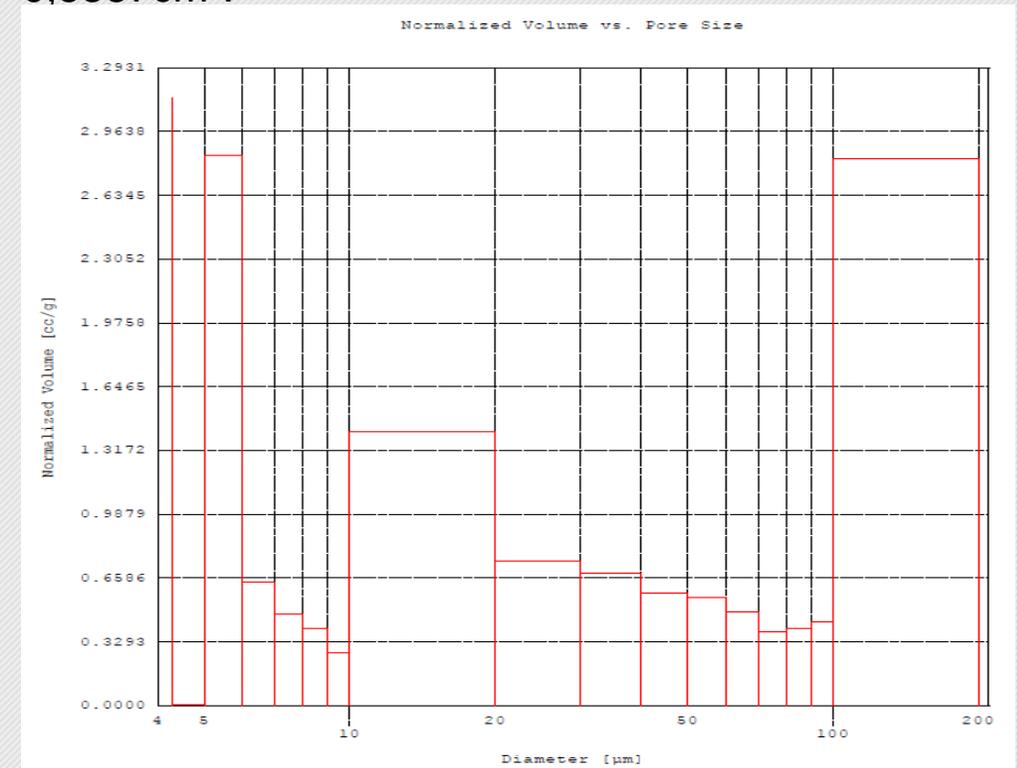
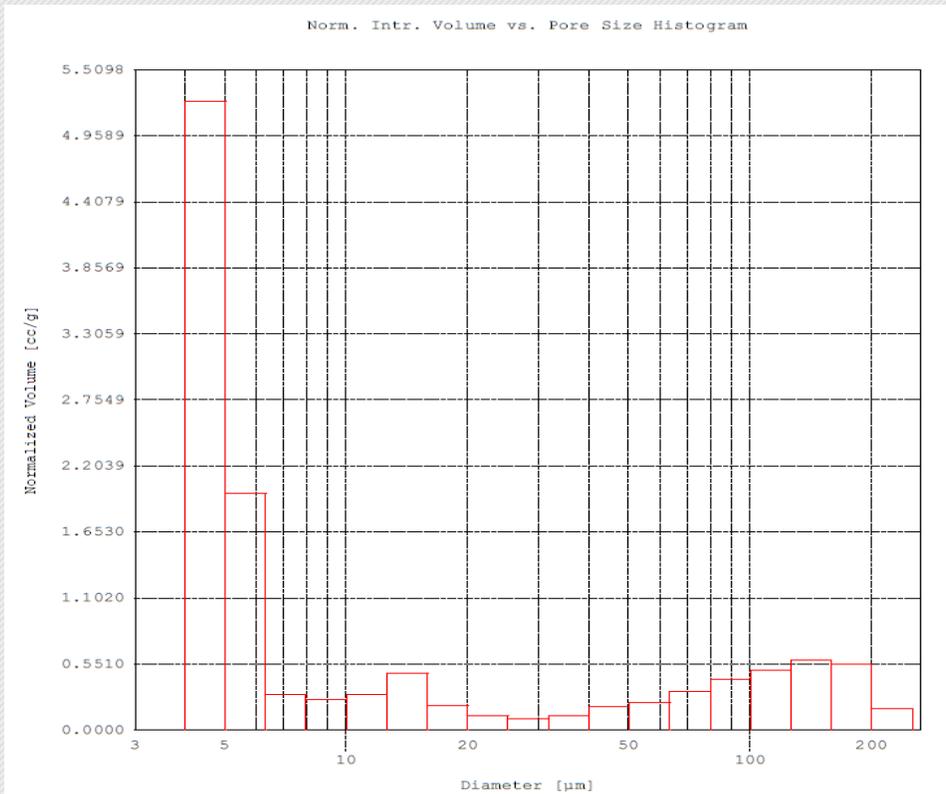
Resultados e Discussão

Determinação da porosimetria por intrusão de mercúrio

Histogramas: Tensão superficial do mercúrio (Hg) de 480 erg/cm²
Ângulo de contato de 140°

- Amostra de PU puro com massa 0,0271g e volume 0,4491 cm³.

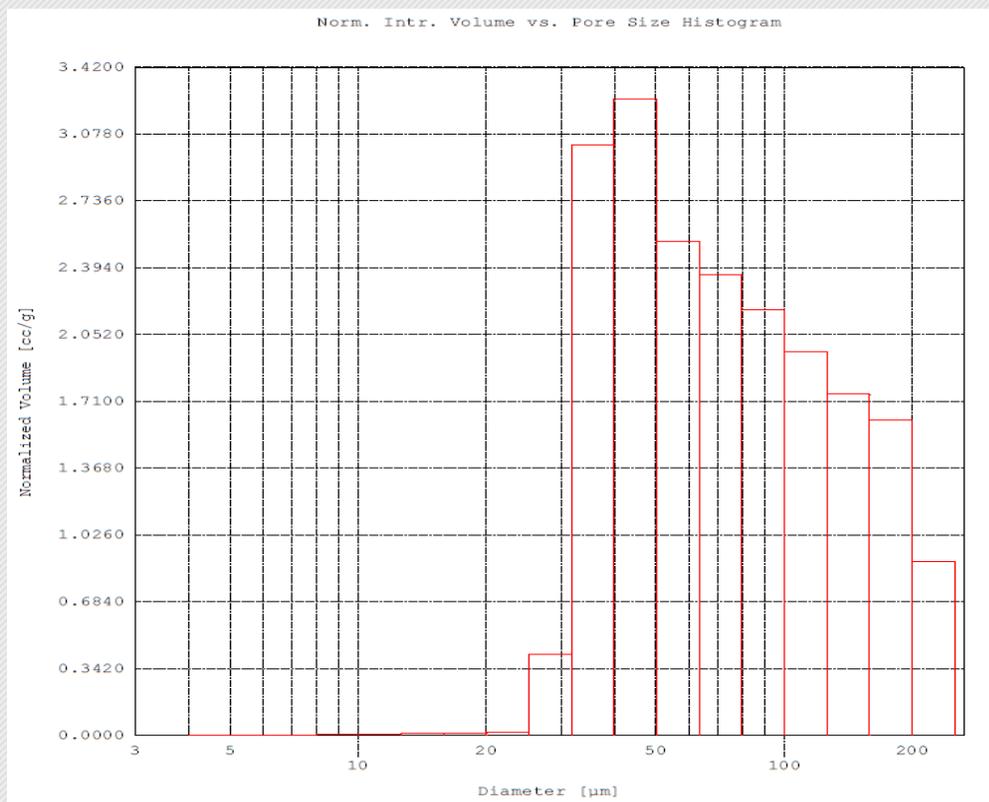
- Amostra de PU + fibra da casca de noz macadâmia na porcentagem 5% com massa 0,0296g e volume 0,5587cm³.



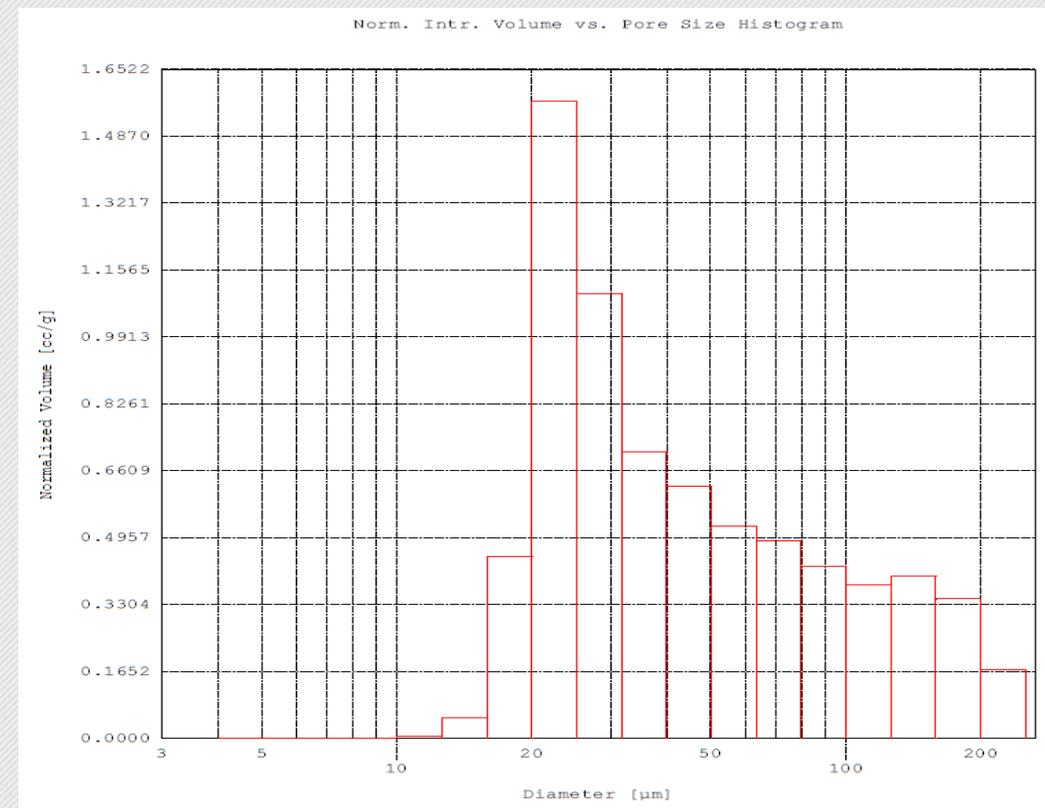
Resultados e Discussão

Determinação da porosimetria por intrusão de mercúrio

- Amostra de PU + fibra da casca de noz macadâmia na porcentagem 10% com massa 0,0304g e volume 0,1136cm³.



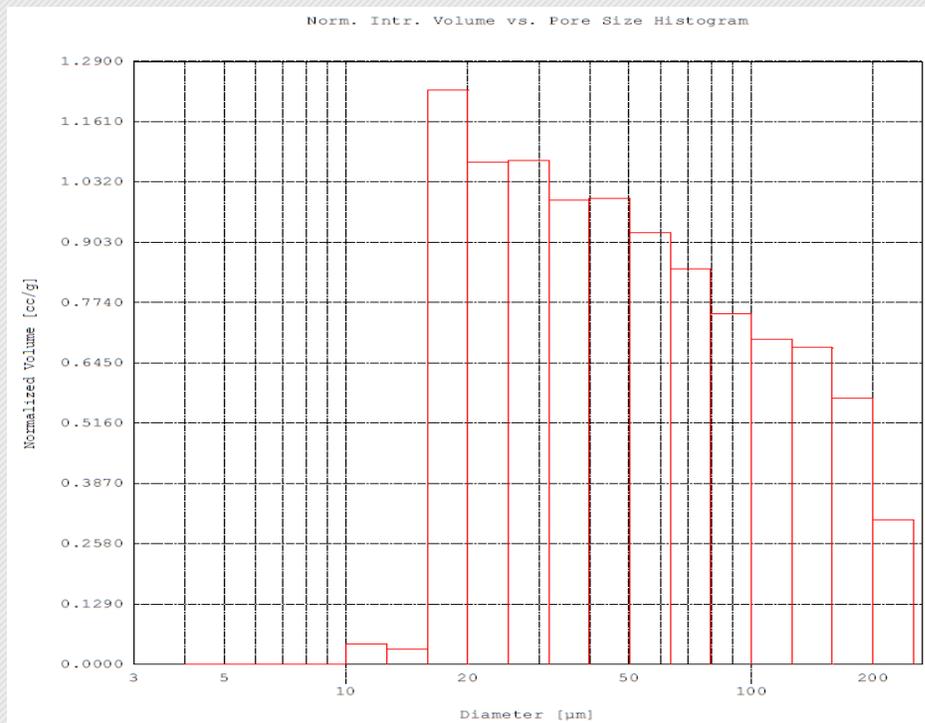
- Amostra de PU + fibra da casca de noz macadâmia na porcentagem 15% com massa 0,0810g e volume 0,2359cm³.



Resultados e Discussão

Determinação da porosimetria por intrusão de mercúrio

- Amostra de PU + fibra da casca de noz macadâmia na porcentagem 20% com massa 0,0566g e volume 0,3837cm³.



Resultados e Discussão

Determinação da porosimetria por intrusão de mercúrio

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

Conclusões



Conclui-se que o polímero de melhor composição para sorver impurezas derivados de óleos de cozinha em água doce foi o compósito proposto e desenvolvido neste trabalho é a composição de 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.

Trabalhos Futuros

- ▶ Fazer novos testes com diferentes proporções de adição de fibras e com diferentes granulometrias;
- ▶ Fazer a imersão dos compósitos com variações de tempos de sorção;

Trabalhos Futuros

- ▶ Fazer novos testes com diferentes proporções de adição de fibras e com diferentes granulometrias;
- ▶ Fazer a imersão dos compósitos com variações de tempos de sorção;