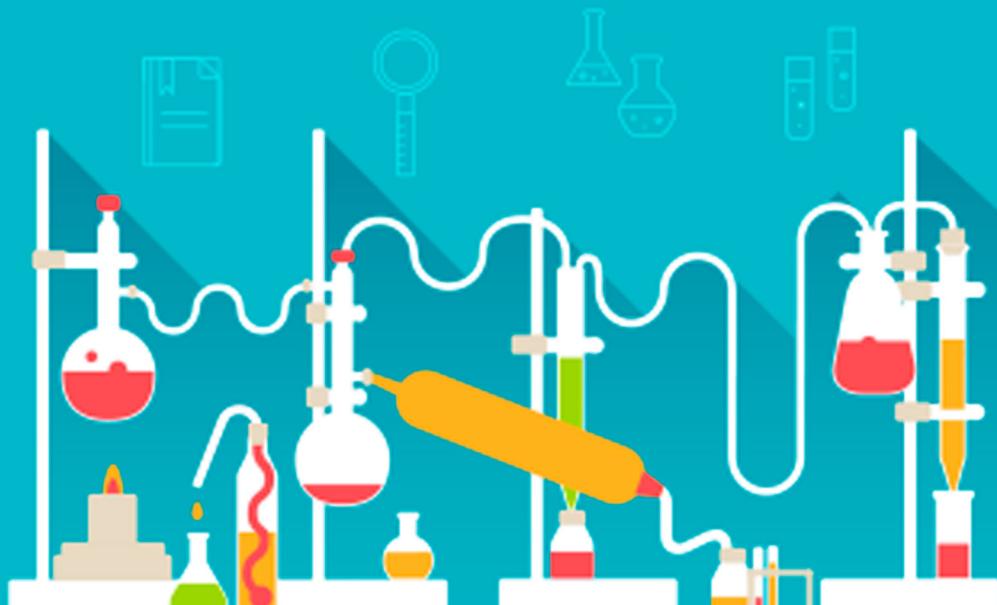
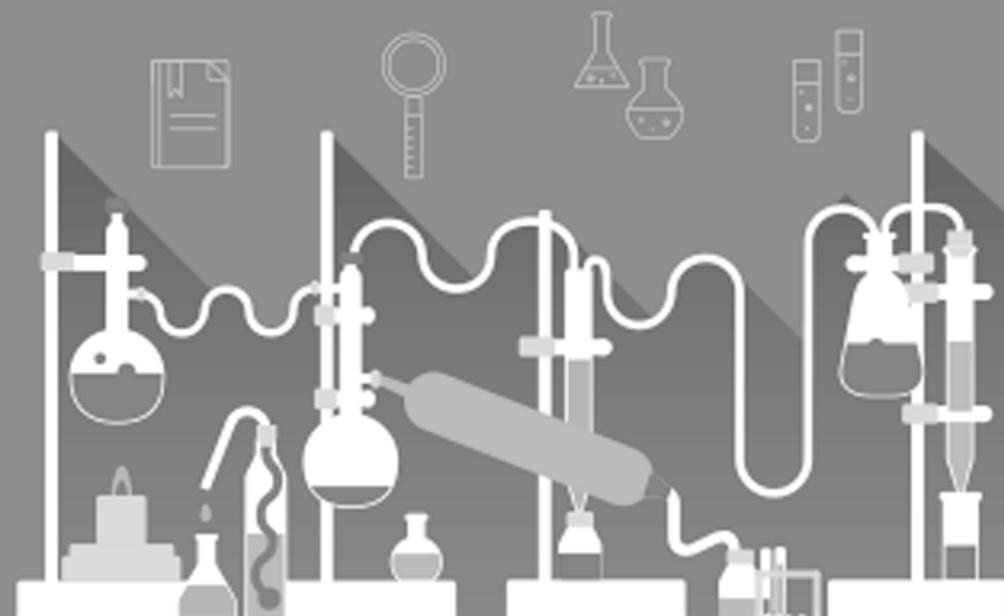


# A Química nas Áreas Natural, Tecnológica e Sustentável



Érica de Melo Azevedo  
(Organizadora)

# A Química nas Áreas Natural, Tecnológica e Sustentável



Érica de Melo Azevedo  
(Organizadora)

**Editora Chefe**

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Antonella Carvalho de Oliveira

**Assistentes Editoriais**

Natalia Oliveira

Bruno Oliveira

Flávia Roberta Barão

**Bibliotecário**

Maurício Amormino Júnior

**Projeto Gráfico e Diagramação**

Natália Sandrini de Azevedo

Camila Alves de Cremo

Karine de Lima Wisniewski

Luiza Alves Batista

Maria Alice Pinheiro

**Imagens da Capa**

Shutterstock

**Edição de Arte**

Luiza Alves Batista

**Revisão**

Os Autores

2020 by Atena Editora

Copyright © Atena Editora

Copyright do Texto © 2020 Os autores

Copyright da Edição © 2020 Atena Editora

Direitos para esta edição cedidos à Atena

Editora pelos autores.



Todo o conteúdo deste livro está licenciado sob uma Licença de Atribuição Creative Commons. Atribuição 4.0 Internacional (CC BY 4.0).

O conteúdo dos artigos e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva dos autores, inclusive não representam necessariamente a posição oficial da Atena Editora. Permitido o download da obra e o compartilhamento desde que sejam atribuídos créditos aos autores, mas sem a possibilidade de alterá-la de nenhuma forma ou utilizá-la para fins comerciais.

A Atena Editora não se responsabiliza por eventuais mudanças ocorridas nos endereços convencionais ou eletrônicos citados nesta obra.

Todos os manuscritos foram previamente submetidos à avaliação cega pelos pares, membros do Conselho Editorial desta Editora, tendo sido aprovados para a publicação.

**Conselho Editorial**

**Ciências Humanas e Sociais Aplicadas**

Prof. Dr. Álvaro Augusto de Borba Barreto – Universidade Federal de Pelotas

Prof. Dr. Alexandre Jose Schumacher – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Paraná

Prof. Dr. Américo Junior Nunes da Silva – Universidade do Estado da Bahia

Prof. Dr. Antonio Carlos Frasson – Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof. Dr. Antonio Gasparetto Júnior – Instituto Federal do Sudeste de Minas Gerais

Prof. Dr. Antonio Isidro-Filho – Universidade de Brasília

Prof. Dr. Carlos Antonio de Souza Moraes – Universidade Federal Fluminense  
Profª Drª Cristina Gaio – Universidade de Lisboa  
Prof. Dr. Daniel Richard Sant'Ana – Universidade de Brasília  
Prof. Dr. Deyvison de Lima Oliveira – Universidade Federal de Rondônia  
Profª Drª Dilma Antunes Silva – Universidade Federal de São Paulo  
Prof. Dr. Edvaldo Antunes de Farias – Universidade Estácio de Sá  
Prof. Dr. Elson Ferreira Costa – Universidade do Estado do Pará  
Prof. Dr. Eloi Martins Senhora – Universidade Federal de Roraima  
Prof. Dr. Gustavo Henrique Cepolini Ferreira – Universidade Estadual de Montes Claros  
Profª Drª Ivone Goulart Lopes – Istituto Internazionale delle Figlie di Maria Ausiliatrice  
Prof. Dr. Jadson Correia de Oliveira – Universidade Católica do Salvador  
Prof. Dr. Julio Candido de Meirelles Junior – Universidade Federal Fluminense  
Profª Drª Lina Maria Gonçalves – Universidade Federal do Tocantins  
Prof. Dr. Luis Ricardo Fernandes da Costa – Universidade Estadual de Montes Claros  
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte  
Prof. Dr. Marcelo Pereira da Silva – Pontifícia Universidade Católica de Campinas  
Profª Drª Maria Luzia da Silva Santana – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul  
Profª Drª Paola Andressa Scortegagna – Universidade Estadual de Ponta Grossa  
Profª Drª Rita de Cássia da Silva Oliveira – Universidade Estadual de Ponta Grossa  
Prof. Dr. Rui Maia Diamantino – Universidade Salvador  
Prof. Dr. Urandi João Rodrigues Junior – Universidade Federal do Oeste do Pará  
Profª Drª Vanessa Bordin Viera – Universidade Federal de Campina Grande  
Prof. Dr. William Cleber Domingues Silva – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro  
Prof. Dr. Willian Douglas Guilherme – Universidade Federal do Tocantins

#### **Ciências Agrárias e Multidisciplinar**

Prof. Dr. Alexandre Igor Azevedo Pereira – Instituto Federal Goiano  
Profª Drª Carla Cristina Bauermann Brasil – Universidade Federal de Santa Maria  
Prof. Dr. Antonio Pasqualetto – Pontifícia Universidade Católica de Goiás  
Prof. Dr. Cleberton Correia Santos – Universidade Federal da Grande Dourados  
Profª Drª Daiane Garabeli Trojan – Universidade Norte do Paraná  
Profª Drª Diocléa Almeida Seabra Silva – Universidade Federal Rural da Amazônia  
Prof. Dr. Écio Souza Diniz – Universidade Federal de Viçosa  
Prof. Dr. Fábio Steiner – Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul  
Prof. Dr. Fágner Cavalcante Patrocínio dos Santos – Universidade Federal do Ceará  
Profª Drª Gírlene Santos de Souza – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia  
Prof. Dr. Jael Soares Batista – Universidade Federal Rural do Semi-Árido  
Prof. Dr. Júlio César Ribeiro – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro  
Profª Drª Lina Raquel Santos Araújo – Universidade Estadual do Ceará  
Prof. Dr. Pedro Manuel Villa – Universidade Federal de Viçosa  
Profª Drª Raissa Rachel Salustriano da Silva Matos – Universidade Federal do Maranhão  
Prof. Dr. Ronilson Freitas de Souza – Universidade do Estado do Pará  
Profª Drª Talita de Santos Matos – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro  
Prof. Dr. Tiago da Silva Teófilo – Universidade Federal Rural do Semi-Árido  
Prof. Dr. Valdemar Antonio Paffaro Junior – Universidade Federal de Alfenas

**Ciências Biológicas e da Saúde**

Prof. Dr. André Ribeiro da Silva – Universidade de Brasília  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Anelise Levay Murari – Universidade Federal de Pelotas  
Prof. Dr. Benedito Rodrigues da Silva Neto – Universidade Federal de Goiás  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Débora Luana Ribeiro Pessoa – Universidade Federal do Maranhão  
Prof. Dr. Douglas Siqueira de Almeida Chaves -Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro  
Prof. Dr. Edson da Silva – Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Eleuza Rodrigues Machado – Faculdade Anhanguera de Brasília  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Elane Schwinden Prudêncio – Universidade Federal de Santa Catarina  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Eysler Gonçalves Maia Brasil – Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira  
Prof. Dr. Ferlando Lima Santos – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Gabriela Vieira do Amaral – Universidade de Vassouras  
Prof. Dr. Gianfábio Pimentel Franco – Universidade Federal de Santa Maria  
Prof. Dr. Helio Franklin Rodrigues de Almeida – Universidade Federal de Rondônia  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Iara Lúcia Tescarollo – Universidade São Francisco  
Prof. Dr. Igor Luiz Vieira de Lima Santos – Universidade Federal de Campina Grande  
Prof. Dr. Jefferson Thiago Souza – Universidade Estadual do Ceará  
Prof. Dr. Jesus Rodrigues Lemos – Universidade Federal do Piauí  
Prof. Dr. Jônatas de França Barros – Universidade Federal do Rio Grande do Norte  
Prof. Dr. José Max Barbosa de Oliveira Junior – Universidade Federal do Oeste do Pará  
Prof. Dr. Luís Paulo Souza e Souza – Universidade Federal do Amazonas  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Magnólia de Araújo Campos – Universidade Federal de Campina Grande  
Prof. Dr. Marcus Fernando da Silva Praxedes – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Mylena Andréa Oliveira Torres – Universidade Ceuma  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte  
Prof. Dr. Paulo Inada – Universidade Estadual de Maringá  
Prof. Dr. Rafael Henrique Silva – Hospital Universitário da Universidade Federal da Grande Dourados  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Regiane Luz Carvalho – Centro Universitário das Faculdades Associadas de Ensino  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Renata Mendes de Freitas – Universidade Federal de Juiz de Fora  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Vanessa Lima Gonçalves – Universidade Estadual de Ponta Grossa  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Vanessa Bordin Viera – Universidade Federal de Campina Grande

**Ciências Exatas e da Terra e Engenharias**

Prof. Dr. Adélio Alcino Sampaio Castro Machado – Universidade do Porto  
Prof. Dr. Alexandre Leite dos Santos Silva – Universidade Federal do Piauí  
Prof. Dr. Carlos Eduardo Sanches de Andrade – Universidade Federal de Goiás  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Carmen Lúcia Voigt – Universidade Norte do Paraná  
Prof. Dr. Douglas Gonçalves da Silva – Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia  
Prof. Dr. Elio Rufato Junior – Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Prof. Dr. Fabrício Menezes Ramos – Instituto Federal do Pará  
Prof<sup>a</sup> Dra. Jéssica Verger Nardeli – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho  
Prof. Dr. Juliano Carlo Rufino de Freitas – Universidade Federal de Campina Grande  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Luciana do Nascimento Mendes – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte  
Prof. Dr. Marcelo Marques – Universidade Estadual de Maringá

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Neiva Maria de Almeida – Universidade Federal da Paraíba  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte  
Prof. Dr. Takeshy Tachizawa – Faculdade de Campo Limpo Paulista

### **Linguística, Letras e Artes**

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Adriana Demite Stephani – Universidade Federal do Tocantins  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Angeli Rose do Nascimento – Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Carolina Fernandes da Silva Mandaji – Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Denise Rocha – Universidade Federal do Ceará  
Prof. Dr. Fabiano Tadeu Grazioli – Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões  
Prof. Dr. Gilmei Fleck – Universidade Estadual do Oeste do Paraná  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Keyla Christina Almeida Portela – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Paraná  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Miranilde Oliveira Neves – Instituto de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Sandra Regina Gardacho Pietrobon – Universidade Estadual do Centro-Oeste  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Sheila Marta Carregosa Rocha – Universidade do Estado da Bahia

### **Conselho Técnico Científico**

Prof. Me. Abrão Carvalho Nogueira – Universidade Federal do Espírito Santo  
Prof. Me. Adalberto Zorzo – Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza  
Prof. Me. Adalto Moreira Braz – Universidade Federal de Goiás  
Prof. Dr. Adaylson Wagner Sousa de Vasconcelos – Ordem dos Advogados do Brasil/Seccional Paraíba  
Prof. Dr. Adilson Tadeu Basquerote Silva – Universidade para o Desenvolvimento do Alto Vale do Itajaí  
Prof. Me. Alessandro Teixeira Ribeiro – Centro Universitário Internacional  
Prof. Me. André Flávio Gonçalves Silva – Universidade Federal do Maranhão  
Prof<sup>a</sup> Ma. Anne Karynne da Silva Barbosa – Universidade Federal do Maranhão  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Andreza Lopes – Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento Acadêmico  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Andrezza Miguel da Silva – Faculdade da Amazônia  
Prof. Dr. Antonio Hot Pereira de Faria – Polícia Militar de Minas Gerais  
Prof. Me. Armando Dias Duarte – Universidade Federal de Pernambuco  
Prof<sup>a</sup> Ma. Bianca Camargo Martins – UniCesumar  
Prof<sup>a</sup> Ma. Carolina Shimomura Nanya – Universidade Federal de São Carlos  
Prof. Me. Carlos Antônio dos Santos – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro  
Prof. Ma. Cláudia de Araújo Marques – Faculdade de Música do Espírito Santo  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Cláudia Taís Siqueira Cagliari – Centro Universitário Dinâmica das Cataratas  
Prof. Me. Clécio Danilo Dias da Silva – Universidade Federal do Rio Grande do Norte  
Prof. Me. Daniel da Silva Miranda – Universidade Federal do Pará  
Prof<sup>a</sup> Ma. Daniela da Silva Rodrigues – Universidade de Brasília  
Prof<sup>a</sup> Ma. Daniela Remião de Macedo – Universidade de Lisboa  
Prof<sup>a</sup> Ma. Dayane de Melo Barros – Universidade Federal de Pernambuco  
Prof. Me. Douglas Santos Mezacas – Universidade Estadual de Goiás  
Prof. Me. Edevaldo de Castro Monteiro – Embrapa Agrobiologia  
Prof. Me. Eduardo Gomes de Oliveira – Faculdades Unificadas Doctum de Cataguases  
Prof. Me. Eduardo Henrique Ferreira – Faculdade Pitágoras de Londrina

- Prof. Dr. Edwaldo Costa – Marinha do Brasil  
Prof. Me. Eiel Constantino da Silva – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita  
Prof. Me. Ernane Rosa Martins – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás  
Prof. Me. Euvaldo de Sousa Costa Junior – Prefeitura Municipal de São João do Piauí  
Prof<sup>a</sup> Ma. Fabiana Coelho Couto Rocha Corrêa – Centro Universitário Estácio Juiz de Fora  
Prof. Dr. Fabiano Lemos Pereira – Prefeitura Municipal de Macaé  
Prof. Me. Felipe da Costa Negrão – Universidade Federal do Amazonas  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Germana Ponce de Leon Ramírez – Centro Universitário Adventista de São Paulo  
Prof. Me. Gevair Campos – Instituto Mineiro de Agropecuária  
Prof. Dr. Guilherme Renato Gomes – Universidade Norte do Paraná  
Prof. Me. Gustavo Krah – Universidade do Oeste de Santa Catarina  
Prof. Me. Helton Rangel Coutinho Junior – Tribunal de Justiça do Estado do Rio de Janeiro  
Prof<sup>a</sup> Ma. Isabelle Cerqueira Sousa – Universidade de Fortaleza  
Prof<sup>a</sup> Ma. Jaqueline Oliveira Rezende – Universidade Federal de Uberlândia  
Prof. Me. Javier Antonio Albornoz – University of Miami and Miami Dade College  
Prof. Me. Jhonatan da Silva Lima – Universidade Federal do Pará  
Prof. Dr. José Carlos da Silva Mendes – Instituto de Psicologia Cognitiva, Desenvolvimento Humano e Social  
Prof. Me. Jose Elyton Batista dos Santos – Universidade Federal de Sergipe  
Prof. Me. José Luiz Leonardo de Araujo Pimenta – Instituto Nacional de Investigación Agropecuaria Uruguay  
Prof. Me. José Messias Ribeiro Júnior – Instituto Federal de Educação Tecnológica de Pernambuco  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Juliana Santana de Curcio – Universidade Federal de Goiás  
Prof<sup>a</sup> Ma. Juliana Thaisa Rodrigues Pacheco – Universidade Estadual de Ponta Grossa  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Kamilly Souza do Vale – Núcleo de Pesquisas Fenomenológicas/UFPA  
Prof. Dr. Kárpio Márcio de Siqueira – Universidade do Estado da Bahia  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Karina de Araújo Dias – Prefeitura Municipal de Florianópolis  
Prof. Dr. Lázaro Castro Silva Nascimento – Laboratório de Fenomenologia & Subjetividade/UFPR  
Prof. Me. Leonardo Tullio – Universidade Estadual de Ponta Grossa  
Prof<sup>a</sup> Ma. Lilian Coelho de Freitas – Instituto Federal do Pará  
Prof<sup>a</sup> Ma. Liliani Aparecida Sereno Fontes de Medeiros – Consórcio CEDERJ  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Lívia do Carmo Silva – Universidade Federal de Goiás  
Prof. Dr. Lucio Marques Vieira Souza – Secretaria de Estado da Educação, do Esporte e da Cultura de Sergipe  
Prof. Me. Luis Henrique Almeida Castro – Universidade Federal da Grande Dourados  
Prof. Dr. Luan Vinicius Bernardelli – Universidade Estadual do Paraná  
Prof. Dr. Michel da Costa – Universidade Metropolitana de Santos  
Prof. Dr. Marcelo Máximo Purificação – Fundação Integrada Municipal de Ensino Superior  
Prof. Me. Marcos Aurelio Alves e Silva – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo  
Prof<sup>a</sup> Ma. Maria Elanny Damasceno Silva – Universidade Federal do Ceará  
Prof<sup>a</sup> Ma. Marileila Marques Toledo – Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri  
Prof. Me. Ricardo Sérgio da Silva – Universidade Federal de Pernambuco  
Prof<sup>a</sup> Ma. Renata Luciane Polsaque Young Blood – UniSecal

Prof. Me. Robson Lucas Soares da Silva – Universidade Federal da Paraíba  
Prof. Me. Sebastião André Barbosa Junior – Universidade Federal Rural de Pernambuco  
Profª Ma. Silene Ribeiro Miranda Barbosa – Consultoria Brasileira de Ensino, Pesquisa e Extensão  
Profª Ma. Solange Aparecida de Souza Monteiro – Instituto Federal de São Paulo  
Prof. Me. Tallys Newton Fernandes de Matos – Faculdade Regional Jaguariúna  
Profª Ma. Thatianny Jasmine Castro Martins de Carvalho – Universidade Federal do Piauí  
Prof. Me. Tiago Silvio Dedoné – Colégio ECEL Positivo  
Prof. Dr. Welleson Feitosa Gazel – Universidade Paulista

## A química nas áreas natural, tecnológica e sustentável

**Editora Chefe:** Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira  
**Bibliotecário:** Maurício Amormino Júnior  
**Diagramação:** Camila Alves de Cremo  
**Edição de Arte:** Luiza Alves Batista  
**Revisão:** Os Autores  
**Organizadora:** Érica de Melo Azevedo

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) (eDOC BRASIL, Belo Horizonte/MG)	
Q6	A química nas áreas natural, tecnológica e sustentável 1 [recurso eletrônico] / Organizadora Érica de Melo Azevedo. – Ponta Grossa, PR: Atena, 2020.  Formato: PDF Requisitos de sistemas: Adobe Acrobat Reader Modo de acesso: World Wide Web Inclui bibliografia ISBN 978-65-5706-385-9 DOI 10.22533/at.ed.859201709  1. Química – Pesquisa – Brasil. 2. Tecnologia. 3. Sustentabilidade. I. Azevedo, Érica de Melo.
Elaborado por Maurício Amormino Júnior – CRB6/2422	

**Atena Editora**  
Ponta Grossa – Paraná – Brasil  
Telefone: +55 (42) 3323-5493  
[www.atenaeditora.com.br](http://www.atenaeditora.com.br)  
contato@atenaeditora.com.br

## **APRESENTAÇÃO**

A Coleção “A Química nas Áreas Natural, Tecnológica e Sustentável” apresenta artigos de pesquisa na área de química e que envolvem conceitos de sustentabilidade, tecnologia, ensino e ciências naturais. A obra contém 69 artigos, que estão distribuídos em 3 volumes. No volume 1 são apresentados 29 capítulos sobre aplicações e desenvolvimentos de materiais adsorventes sustentáveis e polímeros biodegradáveis; o volume 2 reúne 20 capítulos sobre o desenvolvimento de materiais alternativos para tratamento de água e efluentes e propostas didáticas para ensino das temáticas em questão. No volume 3 estão compilados 20 capítulos que incluem artigos sobre óleos essenciais, produtos naturais e diferentes tipos de combustíveis.

Os objetivos principais da presente coleção são apresentar aos leitores diferentes aspectos das aplicações e pesquisas de química e de suas áreas correlatas no desenvolvimento de tecnologias e materiais que promovam a sustentabilidade e o ensino de química de forma transversal e lúdica.

Os artigos constituintes da coleção podem ser utilizados para o desenvolvimento de projetos de pesquisa, para o ensino dos temas abordados e até mesmo para a atualização do estado da arte nas áreas de adsorventes, polímeros, análise e tratamento de água e efluentes, propostas didáticas para ensino de química, óleos essenciais, produtos naturais e combustíveis.

Após esta apresentação, convido os leitores a apreciarem e consultarem, sempre que necessário, a coleção “A Química nas áreas natural, tecnológica e Sustentável”. Desejo uma excelente leitura!

Érica de Melo Azevedo

## **SUMÁRIO**

### **CAPÍTULO 1..... 1**

ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO EMPREGANDO BAGAÇO DE UVA (*VITIS LABRUSCA*) IN NATURA E MODIFICADO COMO ADSORVENTE

Júlia Cristina Diel

Isaac dos Santos Nunes

Dinalva Schein

Joseane Sarmento Lazarotto

Vitória de Lima Brombillia

Carolina Smaniotti Fronza

**DOI 10.22533/at.ed.8592017091**

### **CAPÍTULO 2..... 14**

ADSORÇÃO DE CONTAMINANTE ORGÂNICO EM ÁGUA POR RESÍDUO AGROINDUSTRIAL TRATADO SIMULTANEAMENTE COM ÁCIDO E ULTRASSOM

Matias Schadeck Netto

Carlos Heitor Fernandez Cervo

Jivago Schumacher de Oliveira

Edson Luiz Foletto

Evandro Stoffels Mallmann

Osvaldo Chiavone-Filho

Guilherme Luiz Dotto

**DOI 10.22533/at.ed.8592017092**

### **CAPÍTULO 3..... 24**

ADSORÇÃO DE ÍONS CÁDMIO POR DERIVADOS CARBOXIMETILADOS E SULFATADOS DE QUITOSANA

João Lucas Isidio de Oliveira Almeida

Micaele Ferreira Lima

Shirley Abel Barboza Coelho

Emanuela Feitoza da Costa

Flavia Oliveira Monteiro da Silva Abreu

Carlos Emanuel de Carvalho Magalhães

**DOI 10.22533/at.ed.8592017093**

### **CAPÍTULO 4..... 32**

AGGLOMERATED BOARDS EVALUATION WITH WASTE OF POLYURETHANE SKIN AND NON-HALOGENATED FLAME RETARDANTS

Aguinaldo Oliveira Machado

Joceli Duarte

Maria Fernanda de Oliveira

Ana Maria Coulon Grisa

Mara Zeni Andrade

**DOI 10.22533/at.ed.8592017094**

### **CAPÍTULO 5..... 43**

POLIURETANOS BIODEGRADÁVEIS: UMA ABORDAGEM DOS ELEMENTOS

## ENVOLVIDOS NO PROCESSO DE SÍNTSE

Amanda Furtado Luna  
Andressa Lima Delfino  
Glenda Kélvia Ferreira Bezerra  
Domingos Rodrigues da Silva Filho  
Fernando da Silva Reis  
José Milton Elias de Matos

**DOI 10.22533/at.ed.8592017095**

## CAPÍTULO 6..... 56

### CARACTERIZAÇÃO DA *PHORMIUM TENAX* PARA USO COMO REFORÇO EM COMPÓSITO DE POLIPROPILENO

Fábio Furtado  
Thais Helena Sydenstricker Flores-Sahagun  
Talita Szlapak Franco  
Harrison Lourenço Corrêa

**DOI 10.22533/at.ed.8592017096**

## CAPÍTULO 7..... 67

### CARACTERIZAÇÃO DO HIDROGEL À BASE DE POLIACRILATO DE AMÔNIO E A SUA UTILIZAÇÃO NA ADUBAÇÃO POTÁSSICA DO TOMATEIRO

Ivonet Oliveira Barcellos  
Raíssa dos Santos Conceição  
Ana Lúcia Bertarelo Zeni

**DOI 10.22533/at.ed.8592017097**

## CAPÍTULO 8..... 80

### PREPARAÇÃO E MEDIDAÇĀO DE PROPRIEDADES TÉRMICAS DO COMPÓSITO EPÓXI - PZT

Victor Ciro Solano Reynoso  
Edinilton Moraes Cavalcante

**DOI 10.22533/at.ed.8592017098**

## CAPÍTULO 9..... 91

### CULTIVO DE *Aspergillus niger* EM ESTADO SÓLIDO EM BIORREATOR DE LEITO EMPACOTADO SEGUIDO DE EXTRAÇÃO DE ENZIMAS POR PERCOLAÇÃO

Fernanda Perpétua Casciatori  
Natalia Alvarez Rodrigues  
Samuel Pratavieira de Oliveira  
Eric Takashi Katayama

**DOI 10.22533/at.ed.8592017099**

## CAPÍTULO 10..... 104

### EFEITO DA TEMPERATURA NA ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO USANDO BAGAÇO DE MALTE *IN NATURA*

Renata Cândido Araújo de Lima  
Kevyn Zapelão  
Andréia Anschau

**CAPÍTULO 11.....113**

**EFEITO DAS CONDIÇÕES DE REPROCESSAMENTO NA DEGRADAÇÃO DO POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE**

Lisete Cristina Scienza

Amanda Vecila Cheffer de Araújo

Hariel Marçal Kops Hubert

Vinícius Martins

Luis Henrique Alves Cândido

Ademir José Zattera

**DOI 10.22533/at.ed.85920170911**

**CAPÍTULO 12.....124**

**ENCAPSULAMENTO DE ZEÓLITA FERTILIZANTE UTILIZANDO BIOPOLÍMERO**

Suzana Frighetto Ferrarini

Beatriz Bonetti

Marta Eliza Hammerschmitt

Camila Fensterseifer Galli

Marçal José Rodrigues Pires

**DOI 10.22533/at.ed.85920170912**

**CAPÍTULO 13.....135**

**ENVELHECIMENTO NATURAL: COMPARAÇÃO DE TECIDOS DE POLIETILENO DE ULTRA ALTA MASSA MOLAR APLICADOS EM PROTEÇÃO BALÍSTICA**

Vitor Hugo Cordeiro Konarzewski

Ruth Marlene Campomanes Santana

Edson Luiz Fancisquetti

**DOI 10.22533/at.ed.85920170913**

**CAPÍTULO 14.....149**

**ESTUDO DA PRODUÇÃO DE PISOS DE BORRACHA SBR, E DE SILICONE, UTILIZANDO A BORRACHA DE SILICONE RECICLADA COMO CARGA**

Miriam Lucia Chiquetto Machado

Blendá de Assunção Cardoso Gaspar

Nilson Casimiro Pereira

Max Filipe Silva Gonçalves

Cícera Soares Pereira

**DOI 10.22533/at.ed.85920170914**

**CAPÍTULO 15.....162**

**SUporte HíBRIDO CONTENDo  $Fe_3O_4$  E QUITOSANA PARA IMOBILIZAÇÃO DA PAPAÍNA**

Aurileide Maria Bispo Frazão Soares

Lizia Maria Oliveira Gonçalves

Samuel de Macêdo Rocha

Wallonilson Veras Rodrigues

Anderson Fernando Magalhães dos Santos

Anderson Nogueira Mendes  
Welter Cantanhêde da Silva  
**DOI 10.22533/at.ed.85920170915**

**CAPÍTULO 16..... 177**

INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE PÓS-CURA NO COMPORTAMENTO MECÂNICO DO COMPÓSITO POLIMÉRICO NANOSTRUTURADO REFORÇADO COM ÓXIDO DE GRAFENO

Marivaldo Batista dos Santos Junior  
Erica Cristina Almeida  
Alan Santos Oliveira  
Vaneide Gomes

**DOI 10.22533/at.ed.85920170916**

**CAPÍTULO 17..... 184**

AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO UTILIZANDO FIBRA DO MESOCARPO DO COCO *IN NATURA* E PRÉ-TRATADA COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO ALCALINO

Isabela Nogueira Marques Ribeiro  
Geovanna Miranda Teixeira  
Emanuel Souza e Souza  
Êmile dos Santos Araujo  
Luciene Santos de Carvalho  
Luiz Antônio Magalhães Pontes  
Leila Maria Aguilera Campos

**DOI 10.22533/at.ed.85920170917**

**CAPÍTULO 18..... 197**

MÉTODOS DE SÍNTSE E A CLASSIFICAÇÃO DOS POLIANIDRIDOS BIODEGRADÁVEIS

Jairo dos Santos Trindade  
Vanessa Karen Ferreira dos Santos Guimarães  
José Milton Elias de Matos

**DOI 10.22533/at.ed.85920170918**

**CAPÍTULO 19..... 209**

O USO DA BORRACHA DE PNEUS EM LIGANTES ASFÁLTICOS

Matheus Borges Lopes

**DOI 10.22533/at.ed.85920170919**

**CAPÍTULO 20..... 212**

OBTENÇÃO DE CARVÃO ATIVADO DE CASCA DE SOJA E APLICAÇÕES EM PROCESSOS DE ADSORÇÃO

Roberta Sorhaia Samayara Sousa Rocha de França  
Letícia Pinto  
Andréia Anschau

**DOI 10.22533/at.ed.85920170920**

**CAPÍTULO 21..... 224**

PARTÍCULAS DE P(BA-CO-MMA)/PMMA CONTENDO ÁCIDO ITACÔNICO OBTIDAS ATRAVÉS DA COPOLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO

Leonardo Zborowski

Daniela Beirão Porto

Jesus Roberto Taparelli

Lucia Helena Innocentini Mei

Diego de Holanda Saboya Souza

**DOI 10.22533/at.ed.85920170921**

**CAPÍTULO 22..... 236**

PECTINA: UM SUBPRODUTO VALIOSO DA INDÚSTRIA CITRÍCOLA

Camila Souza da Mata Losque

Patrícia Reis Pinto

**DOI 10.22533/at.ed.85920170922**

**CAPÍTULO 23..... 247**

PROJETO DE CERTIFICAÇÃO PARA PLÁSTICOS RECICLADOS NA INDÚSTRIA AUTOMOTIVA: DE REFUGO A RECURSO

Ormene Carvalho Coutinho Dorneles

Daniel Coutinho Dorneles

**DOI 10.22533/at.ed.85920170923**

**CAPÍTULO 24..... 258**

PROPRIEDADES DE COMPÓSITOS FABRICADOS COM RESÍDUO INDUSTRIAL, PROJETO E PROSPECÇÃO DE CUSTO DE PRODUÇÃO DE MOBILIÁRIO URBANO COM CONCEITO DE ECONOMIA CIRCULAR

Fernanda Pereira de Castro Negreiros

Paula Bertolini Sanvezzo

Marcia Cristina Branciforti

**DOI 10.22533/at.ed.85920170924**

**CAPÍTULO 25..... 277**

PROPRIEDADES DE ESPUMAS DE POLI(URETANO-CO-ISOCIANURATO) BASEADAS EM DIFERENTES DIÓIS

Thiago do Carmo Rufino

José Giaretta

**DOI 10.22533/at.ed.85920170925**

**CAPÍTULO 26..... 292**

SÍNTese e CARACTERIZAÇÃO DE SÍLICA MESOPOROSA E SEU POTENCIAL USO COMO ADSORVENTE NA DESCONTAMINAÇÃO DE EFLuentes

Cezar Augusto Moreira

Matheus Devanir Custódio

Jéssica de Lara Andrade

Angélica Gonçalves Oliveira

Edgardo Alfonso Gómez Pineda

Ana Adelina Winkler Hechenleitner

Daniela Martins Fernandes de Oliveira

**DOI 10.22533/at.ed.85920170926**

**CAPÍTULO 27..... 307**

USO DOS POLÍMEROS NA LIBERAÇÃO CONTROLADA DE MEDICAMENTOS  
PARA O TRATAMENTO DO CÂNCER

Ingrid Ribeiro

Wanyr Romero Ferreira

Aline Pereira Leite Nunes

**DOI 10.22533/at.ed.85920170927**

**CAPÍTULO 28..... 315**

INFLUÊNCIA DO HÍBRIDO NANOARGILA COM ÓLEOS ESSENCEIADS NA BLENDA  
DE PEBD/ATP

Marilia Cheis Farina

Rafaela Reis Ferreira

Anderson Maia

Rondes Ferreira da Silva Torin

**DOI 10.22533/at.ed.85920170928**

**CAPÍTULO 29..... 322**

EFEITO DA HOMOGENEIZAÇÃO À ALTA PRESSÃO NA ESTABILIZAÇÃO DE  
EMULSÕES OBTIDAS POR SISTEMAS DE BIOPOLÍMEROES WPC:ALG

Kivia Mislaine Albano

Vania Regina Nicoletti

**DOI 10.22533/at.ed.85920170929**

**SOBRE A ORGANIZADORA..... 333**

**ÍNDICE REMISSIVO..... 334**

# CAPÍTULO 1

## ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO EMPREGANDO BAGAÇO DE UVA (*VITIS LABRUSCA*) IN NATURA E MODIFICADO COMO ADSORVENTE

Data de aceite: 01/09/2020

Data de submissão: 03/06/2020

**Júlia Cristina Diel**

Universidade Federal de Santa Maria  
Santa Maria, RS

<http://lattes.cnpq.br/1589964271174213>

**Isaac dos Santos Nunes**

Universidade Regional Integrada do Alto  
Uruguai e das Missões  
Santo Ângelo, RS

<http://lattes.cnpq.br/6592130971504394>

**Dinalva Schein**

Universidade Federal de Santa Maria  
Santa Maria, RS

<http://lattes.cnpq.br/8537370885641182>

**Joseane Sarmento Lazarotto**

Universidade Federal de Santa Maria  
Santa Maria, RS

<http://lattes.cnpq.br/6165900692541530>

**Vitória de Lima Brombillia**

Universidade Federal de Santa Maria  
Santa Maria, RS

<http://lattes.cnpq.br/8240310154106612>

**Carolina Smaniotti Fronza**

Universidade Federal de Santa Maria  
Santa Maria, RS

<http://lattes.cnpq.br/9662495827820486>

fomenta pesquisas para o desenvolvimento de técnicas eficazes aplicadas ao tratamento de efluentes, destacando-se a adsorção ao demonstrar resultados promissores, principalmente quando atrelada ao emprego de resíduos agroindustriais como biomassas adsorventes. O presente trabalho objetivou avaliar por meio de isotermas de adsorção a capacidade adsorvente de bagaço de uva proveniente de fermentação vinícola artesanal em condição *in natura* (BUN) e modificada (BUM) para remoção do corante azul de metileno (AM), por conta do alto potencial residual do processamento vinícola no estado e pela representatividade do setor têxtil na economia do país. A partir dos tempos de equilíbrio obtidos mediante as cinéticas de adsorção, as isotermas foram construídas variando-se dosagens adsorventes de 0,1, 0,3 e 0,5 g, para as concentrações de 20 e 60 mg L<sup>-1</sup> de AM, realizando-se ajuste aos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips. O modelo de Langmuir apresentou predominância para o BUN, enquanto o modelo de Sips prevaleceu para o BUM com valores próximos a unidade, condição em que esse modelo se reduz à equação de Langmuir. Por fim, a análise conjunta dos resultados permitiu concluir que o bagaço de uva pode ser empregado como um adsorvente efetivo na remoção de AM.

**PALAVRAS - CHAVE:** Adsorção, bagaço de uva, azul de metileno, isotermas.

**RESUMO:** A presença de contaminantes orgânicos e inorgânicos no meio ambiente

## ADSORPTION OF METHYLENE BLUE USING GRAPE MARC (*VITIS LABRUSCA*) IN NATURA AND MODIFIED AS ADSORBENT

**ABSTRACT:** The presence of organic and inorganic contaminants in the environment promotes research for the development of effective techniques applied to the treatment of effluents, with adsorption standing out, showing promising results, especially when linked to the use of agro-industrial residues such as adsorbent biomass. The present work aimed to evaluate, by means of adsorption isotherms, the adsorbent capacity of grape marc from artisanal fermentation in fresh (BUIN) and modified (BUM) conditions to remove the methylene blue dye (AM), due to the high residual potential of wine processing in the state and the representativeness of the textile sector in the country's economy. From the equilibrium times obtained through of adsorption kinetics, isotherms were constructed by varying adsorbent dosages of 0.1, 0.3 and 0.5 g, for concentrations of 20 and 60 mg L<sup>-1</sup> of AM, adjusting to the Langmuir, Freundlich and Sips models. The Langmuir model showed predominance for BUIN, while the Sips model prevailed for BUM with values close to the unit, a condition in which this model is reduced to the Langmuir equation. Finally, the joint analysis of the results allowed to conclude that the grape marc can be used as an effective adsorbent in the removal of AM.

**KEYWORDS:** Adsorption, grape marc, methylene blue, isotherms.

### 1 | INTRODUÇÃO

Atualmente, segundo Mouni *et al.* (2018), entre os mais diversos meios de contaminação ambiental por fonte industrial destacam-se os corantes, substâncias de coloração persistente e que apresentam baixa biodegradabilidade, portanto difíceis de serem eliminadas naturalmente e incompatíveis com alguns processos convencionais de tratamentos de efluentes existentes. Islam *et al.* (2017) afirmam que a acumulação de corantes na biota aquática pode resultar em efeitos adversos à saúde humana e ao meio ambiente, ao exibirem uma estrutura molecular complexa com propriedades carcinogênicas, mutagênicas, alergênicas e de variável toxicidade.

A poluição ambiental por corantes é decorrente de diversas atividades industriais, como da fabricação de têxteis, tintas, papel, plásticos, borrachas, explosivos, produtos farmacêuticos e cosméticos (MARRAKCHI *et al.*, 2017). Islam *et al.* (2017) estimam que estas indústrias produzem anualmente mais de 700 mil toneladas de corantes, das quais aproximadamente 15% são despejadas em águas superficiais.

A indústria têxtil é considerada uma das indústrias que mais consome água no mundo e consequentemente, que produz grandes volumes de águas residuais ricas em matéria orgânica, apresentando-se como uma potencial fonte geradora de efluentes contendo corantes (CASTRO *et al.*, 2018). A representatividade econômica

deste setor no país é bastante significativa: segundo a Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção – ABIT, o setor têxtil é o segundo maior empregador da indústria de transformação no Brasil e o país é o quinto maior produtor têxtil do mundo, tendo produzido em média cerca de 1,7 milhão de toneladas de tecidos em 2017.

A presença destes contaminantes no ambiente instiga pesquisadores no desenvolvimento de técnicas eficazes e confiáveis aplicadas no tratamento de efluentes contendo resíduos coloridos. Dentre estas técnicas, a adsorção ganha destaque por oferecer eficiência na separação de uma ampla gama de compostos químicos, além de ser economicamente viável pelo baixo custo de operação, simplicidade de projeto e elevada eficiência (PATHANIA *et al.*, 2017).

Conforme apresentado por McCabe *et al.* (2005), a adsorção é classificada como uma operação unitária de transferência de massa do tipo sólido-fluido, na qual componentes de uma fase fluida (que pode ser um gás ou um líquido) são removidos e transferidos para a superfície de uma fase sólida, onde se acumulam. Segundo Matos (2015), o material sólido que adsorve é denominado como adsorvente, enquanto a substância que é adsorvida é conhecida como adsorbato.

A cinética de adsorção é o primeiro passo para a investigação sobre a possibilidade de utilização de um adsorvente em determinado processo de separação (GRAEBIN, 2014). De acordo com Esquedo *et al.* (2014), os ensaios cinéticos são de fundamental importância no estudo do processo de adsorção, pois fornecem informações sobre a velocidade das reações por meio de diferentes modelos matemáticos nos quais os dados do processo são ajustados em relação ao tempo.

O processo de adsorção pode ser avaliado quantitativamente por meio de isotermas de adsorção, as quais representam o equilíbrio estabelecido a uma temperatura constante entre a concentração de adsorbato presente na fase líquida ( $C_e$ ) e a quantidade de adsorbato retida na superfície do sólido, expressa em termos de capacidade de adsorção ( $q_e$ ) (PORTINHO, 2016). Conforme afirma Limons (2008), o comportamento gráfico das isotermas pode apresentar-se de diversas maneiras, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção. Estas informações podem ser obtidas a partir de parâmetros de ajustes de modelos matemáticos que representam os dados experimentais.

De acordo com Gelain *et al.* (2012), os resíduos e subprodutos agroindustriais apresentam-se como biomassas alternativas ao desenvolvimento de adsorventes para a remoção de efluentes provenientes da atividade industrial, devido ao baixo custo e a disponibilidade em abundância. O bagaço de uva, por exemplo, correspondente a um resíduo de fermentação vinícola sem aplicação prática efetiva, é gerado em grandes quantidades, principalmente no Rio Grande do Sul, onde a

vitivinicultura é uma atividade economicamente importante para o estado.

Segundo dados apresentados por uma pesquisa realizada pela Embrapa Uva e Vinho, coordenada por Mello (2016), a produção de uvas no Brasil no ano de 2015 foi de 1.499.353 toneladas, sendo 781.412 toneladas (aproximadamente 52%) destinadas ao processamento de vinhos, sucos e derivados, e o restante para o consumo *in natura*. O Rio Grande do Sul respondeu por 90% deste total, destinando 702.900 toneladas de sua produção para o processamento. E a tendência é um crescimento contínuo na área vitivinícola, aumentando assim o volume de resíduos gerados durante o processamento, e consequentemente ocasionando o acúmulo de subprodutos, o que pode vir a se tornar um grave problema ambiental.

Correlacionando-se os dados apresentados, o presente trabalho objetivou avaliar por meio de isotermas de adsorção ajustadas aos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips, a remoção do corante azul de metileno (AM) empregando bagaço de uva proveniente de produção vinícola artesanal na sua forma *in natura* (BUIN) e modificada (BUM). Analisaram-se os parâmetros de ajuste dos modelos matemáticos variando-se a massa adsorvente em patamares de 0,1, 0,3 e 0,5 g, nas concentrações iniciais de corante em solução de 20 e 60 mg L<sup>-1</sup>.

## 2 | MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Preparo e modificação da biomassa

A matéria-prima utilizada como adsorvente foi o bagaço de uva (pertencente à variedade *Vitis Labrusca*, cultivar *Isabel*), proveniente de fermentação vinícola artesanal realizada no Rio Grande do Sul, referente à safra 2017/2018. O preparo da biomassa englobou a secagem em estufa com recirculação de ar (SPlabor, SP-100/216) a 60° C por 24 h; a Trituração por moagem em moinho de facas tipo Willey (Eco Educacional); e a análise granulométrica do material moído em agitador de peneiras (Bertel Indústria Metalúrgica Ltda). Em sequência, a biomassa foi submetida à medida do pH no ponto de carga zero (PZC), empregando-se o “Método dos 11 pontos”, conforme proposto por Regalbuto e Robles (2004).

Visando-se melhorar o potencial adsorvente do bagaço de uva, submeteu-se a biomassa previamente seca e moída a um ataque alcalino com hidróxido de sódio, adicionando-se 5 g do material *in natura* à 500 mL de NaOH 1 M. Agitou-se a suspensão formada por 1 h (Fisatom, 710). O bagaço tratado foi então removido e lavado com água destilada sob agitação até a neutralização do pH. Posteriormente, secou-se a biomassa modificada em estufa por 24 h a 60° C.

## 2.2 Ensaios de adsorção

Para a realização dos experimentos, foram preparadas soluções a partir da dissolução de AM em água destilada, na concentração inicial de 100 mg L<sup>-1</sup>. Todas as soluções foram ajustadas ao valor de PZC determinado, realizando-se a correção necessária com soluções de NaOH e HCl. As amostras foram agitadas em shaker (Cientec, CT-145) a 160 rpm e 25° C. Realizou-se a quantificação em espectrofotômetro (Shimadzu, UV-2600), no comprimento de onda de 664 nm. Antes das amostras serem inseridas no sistema UV-2600, a fase líquida foi separada do sólido adsorvente por filtração.

## 2.3 Isotermas de adsorção e modelagem matemática

Os resultados de tempo de equilíbrio obtidos por meio das cinéticas de adsorção foram empregados na construção de isotermas ajustando-se aos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips. O pacote computacional MatLab® foi utilizado para a construção dos perfis das isotermas de adsorção e para a estimativa dos parâmetros dos diferentes modelos.

Os experimentos para levantamento das isotermas foram realizados para as concentrações de 20 e 60 mg L<sup>-1</sup> de AM, para as massas de 0,1, 0,3 e 0,5 g de BUIN e BUM, empregando-se 100 mL de solução de AM em 7 diferentes concentrações (3, 6, 9, 12, 15, 18 e 20 para 20 mg L<sup>-1</sup> e 5, 15, 25, 35, 45, 55 e 60 para 60 mg L<sup>-1</sup>). Transcorrido o tempo de equilíbrio, as amostras foram separadas por filtração e quantificadas no espectrofotômetro.

As Equações (1), (2) e (3) expressam os modelos de Langmuir, Freundlich e Sips, respectivamente.

$$q_e = q_L \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Equação (1)}$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{Equação (2)}$$

$$q_e = q_{ms} \frac{K_S C_e^{n_s}}{1 + K_S C_e^{n_s}} \quad \text{Equação (3)}$$

sendo  $q_e$  (mg g<sup>-1</sup>) a quantidade de AM adsorvida no equilíbrio;  $q_L$  (mg g<sup>-1</sup>) e  $q_{ms}$  (mg g<sup>-1</sup>) as máximas capacidades de adsorção dos modelos de Langmuir e Sips, respectivamente;  $K_L$  (L mg<sup>-1</sup>),  $K_F$  ((mg g<sup>-1</sup>) (mg L<sup>-1</sup>)<sup>-1/n</sup>) e  $K_S$  (L mg<sup>-1</sup>) as respectivas constantes dos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips;  $1/n$  (adimensional) o fator de heterogeneidade de Freundlich;  $n_s$  (adimensional,  $0 \geq n_s \leq 1$ ) o expoente de Sips; e  $C_e$  (mg L<sup>-1</sup>) a concentração do adsorbato no equilíbrio.

O modelo de isoterma proposto por Langmuir assume que a adsorção se resume em uma única camada de moléculas da substância sobre a superfície das

partículas sólidas, sem interação entre as moléculas adsorvidas em sítios vizinhos (LANGMUIR, 1918).

O modelo de isoterma apresentado por Freundlich considera que a adsorção ocorre em multicamadas, sendo útil para descrever a adsorção em superfícies altamente heterogêneas, com descrição da adsorção máxima em multicamadas e com existência da interação entre as moléculas adsorvidas em sítios vizinhos (FREUNDLICH, 1906).

O modelo de Sips é uma combinação dos modelos apresentados anteriormente, sendo usualmente encontrado na literatura como modelo de Freundlich-Langmuir. Em situações nas quais  $n_s = 1$ , a isoterma de Sips é reduzida à isoterma de Langmuir.

## 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Preparo da biomassa

Os dados obtidos por meio da análise granulométrica foram utilizados para o cálculo do diâmetro médio de Sauter. O valor encontrado para as amostras de bagaço de uva deste estudo, relativas à variedade *Vitis Labrusca* cultivar *Isabel*, foi de 0,460 mm. A determinação do diâmetro de Sauter fornece informações sobre o diâmetro médio das partículas do bagaço de uva empregado no processo de adsorção. Este é um parâmetro de elevada importância, considerando-se que quanto menor for o diâmetro das partículas, maior é a área superficial de contato entre adsorvente/adsorbato, otimizando o processo adsortivo quanto à transferência de massa, conforme observado por Matias *et al.* (2018).

Quanto ao PZC, os dados obtidos pelo “Método dos 11 pontos” foram apresentados por Diel, Nunes e Silva (2018), definindo-se como melhor faixa de trabalho o valor de 5,3, ajustando-se todas as soluções preparadas para os ensaios de adsorção a este valor.

### 3.2 Isotermas de adsorção

A determinação das características do processo adsortivo é realizada ajustando-se os dados experimentais a modelos de isotermas, fornecendo informações sobre a afinidade de interação do adsorvente estudado, além de estimar a capacidade limite de adsorção do material investigado.

Os perfis das isotermas foram construídos tendo como base os tempos de equilíbrio obtidos pelas cinéticas de adsorção apresentadas por Diel, Nunes e Silva (2018) e por Diel *et al.* (2018), para 0,1, 0,3 e 0,5 g de BUIN e BUM nas concentrações de 20 e 60 mg L<sup>-1</sup> de AM, demonstrados na Tabela 1.

Adsorvente	Massa (g)	20 mg L <sup>-1</sup>	60 mg L <sup>-1</sup>
		Tempo (min)*	Tempo (min)**
BUIN	0,1	150	270
BUIN	0,3	120	180
BUIN	0,5	90	120
BUM	0,1	270	270
BUM	0,3	120	150
BUM	0,5	90	90

Tabela 1: Tempos de equilíbrio para BUIN e BUM nas concentrações de 20 e 60 mg L<sup>-1</sup>.

Fonte: \*Diel, Nunes e Silva (2018); \*\*Diel *et al.* (2018).

Empregando-se os dados de tempo de equilíbrio mencionados, plotaram-se os gráficos das Figuras 1, 2, 3 e 4, onde são apresentados os perfis das isotermas de adsorção e os modelos de Langmuir, Freundlich e Sips ajustados aos dados.

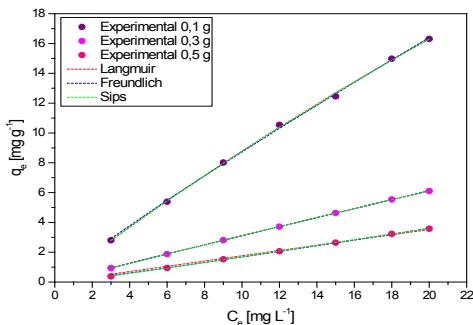


Figura 1: Perfis das isotermas com modelos ajustados ao processo de adsorção de AM na concentração de 20 mg L<sup>-1</sup> para as dosagens de 0,1, 0,3 e 0,5 g de BUIN.

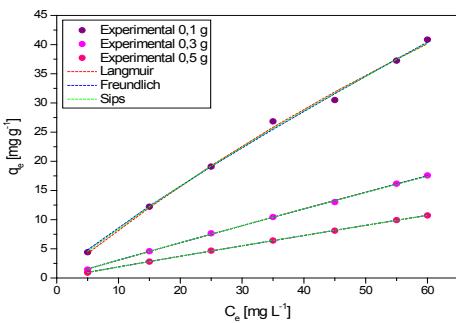


Figura 2: Perfis das isotermas com modelos ajustados ao processo de adsorção de AM na concentração de 60 mg L<sup>-1</sup> para as dosagens de 0,1, 0,3 e 0,5 g de BUIN.

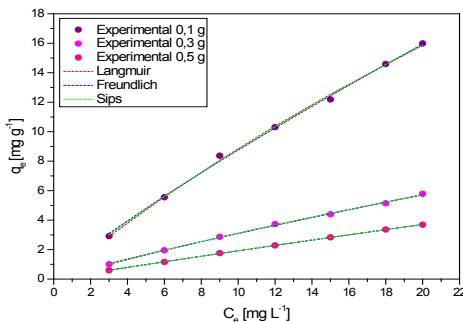


Figura 3: Perfis das isotermas com modelos ajustados ao processo de adsorção de AM na concentração de  $20 \text{ mg L}^{-1}$  para as dosagens de 0,1, 0,3 e 0,5 g de BUM.

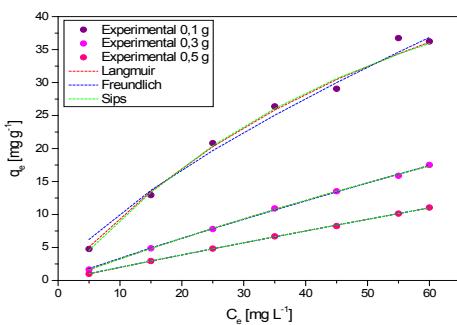


Figura 4: Perfis das isotermas com modelos ajustados ao processo de adsorção de AM na concentração de  $60 \text{ mg L}^{-1}$  para as dosagens de 0,1, 0,3 e 0,5 g de BUM.

Nas Figuras 1, 2 e 3, todas as isotermas plotadas apresentaram forma linear, onde a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do adsorbato no líquido. Já na Figura 4, a isoterma construída para a dosagem de 0,1 g apresenta comportamento de inclinação levemente côncavo, ocorrendo diminuição da disponibilidade dos sítios de adsorção quando a concentração da solução aumenta. Com base nas Figuras ilustradas, pode-se verificar que todos os modelos de isotermas testados apresentaram bons ajustes aos ensaios realizados neste trabalho.

Nas Tabelas 2 e 3 encontram-se os parâmetros obtidos após a aplicação dos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips, nas diferentes massas de estudo para a adsorção de AM nas concentrações de  $20$  e  $60 \text{ mg L}^{-1}$  empregando BUIN e BUM, respectivamente. O coeficiente de correlação linear ( $R^2$ ), a soma quadrática dos erros (SQE) e o erro relativo médio (ERM) foram os parâmetros analisados para verificação do melhor ajuste do modelo. Foram considerados os melhores ajustes aqueles que apresentaram os maiores valores para o  $R^2$ , e menores valores para SQE e ERM.

Modelos	20 mg L <sup>-1</sup>			60 mg L <sup>-1</sup>		
	Massa de adsorvente [g]			Massa de adsorvente [g]		
	0,1	0,3	0,5	0,1	0,3	0,5
<b>Langmuir</b>						
$q_L$	111,5	181,1	1630	179,1	357,8	174,8
$K_L$	0,0086	0,0017	0,00011	0,0048	0,00086	0,00109
SQE	0,0924	0,00054	0,0511	3,644	0,1213	0,01074
$R^2$	<b>0,9994</b>	<b>1</b>	0,9939	0,9965	<b>0,9994</b>	<b>0,9999</b>
ERM	0,136	0,0104	0,1011	0,8537	0,1558	0,04634
<b>Freundlich</b>						
$K_F$	1,077	0,3252	0,1307	1,214	0,3319	0,2082
n	1,1	1,02	0,9023	1,168	1,032	1,038
SQE	0,1314	0,00114	0,00727	3,519	0,1261	0,01526
$R^2$	0,9991	0,9999	0,9991	0,9967	0,9994	0,9998
ERM	0,1621	0,01507	0,03813	0,8389	0,1588	0,05524
<b>Sips</b>						
$q_{ms}$	113,3	116	17,04	390,9	412	145,6
$K_s$	0,0085	0,00268	0,00593	0,0027	0,00076	0,00128
$n_s$	1,002	0,9875	0,7872	1,094	1,009	0,9918
SQE	0,0924	0,00044	0,00199	3,391	0,1253	0,0106
$R^2$	0,9994	1	<b>0,9998</b>	<b>0,9968</b>	0,9994	0,9999
ERM	0,152	0,01053	0,02231	0,9208	0,177	0,05148

Tabela 2: Parâmetros das isotermas de adsorção de AM em 20 e 60 mg L<sup>-1</sup> para BUIN.

Modelos	20 mg L <sup>-1</sup>			60 mg L <sup>-1</sup>		
	Massa de adsorvente [g]			Massa de adsorvente [g]		
	0,1	0,3	0,5	0,1	0,3	0,5
<b>Langmuir</b>						
$q_L$	74,79	32,66	46,95	81,58	121,1	140
$K_L$	0,01343	0,0106	0,0043	0,01324	0,0028	0,0014
SQE	0,2498	0,0237	0,00076	10,94	0,1126	0,03549
$R^2$	0,9981	<b>0,9987</b>	<b>0,9999</b>	0,9864	0,9994	0,9996
ERM	0,2235	0,06883	0,01237	1,479	0,1501	0,0843
<b>Freundlich</b>						
$K_F$	1,2	0,3999	0,2139	1,966	0,4163	0,2257
n	1,158	1,125	1,05	1,397	1,096	1,053
SQE	0,2483	0,0253	0,00176	16,18	0,1713	0,02936
$R^2$	0,9982	0,9986	0,9998	0,9799	0,9992	0,9996
ERM	0,2228	0,07117	0,01875	1,799	0,1851	0,07663

	Sips					
$q_{ms}$	140,2	50,24	34,98	66,79	112,4	376,8
$K_s$	0,00789	0,0073	0,00558	0,01233	0,00294	0,00058
$n_s$	1,076	1,045	0,9816	0,9003	0,992	1,038
SQE	0,2278	0,02262	0,00068	10,55	0,1122	0,0306
$R^2$	<b>0,9983</b>	0,9987	0,9999	<b>0,9869</b>	<b>0,9995</b>	0,9996
ERM	0,2387	0,0752	0,01307	1,624	0,1675	0,08746

Tabela 3: Parâmetros das isotermas de adsorção de AM em 20 e 60 mg L<sup>-1</sup> para BUM.

Os valores negritados em cada uma das tabelas representam o modelo de melhor ajuste para cada uma das massas estudadas na respectiva concentração de AM em solução. Para a determinação do modelo de isoterma de melhor ajuste aos dados experimentais do processo adsortivo, com base nos dados apresentados nas Tabelas 2 e 3, observa-se que os valores de  $R^2$  foram muito semelhantes para Langmuir, Freundlich e Sips, apresentando desvios equivalentes a 0 ou então praticamente insignificantes.

Desta forma, considerou-se que, na concentração de 20 mg L<sup>-1</sup> empregando-se o BUIN, para as massas de 0,1 e 0,3 g, Langmuir apresentou melhor ajuste, enquanto que para 0,5 g, foi o modelo de Sips. Em 60 mg L<sup>-1</sup> de AM com a mesma biomassa, Sips melhor ajustou-se a massa de 0,1 g, a medida que Langmuir foi ideal para 0,3 e 0,5 g. Já nos ensaios utilizando-se BUM, para as massas de 0,3 e 0,5 g, na concentração de 20 mg L<sup>-1</sup>, Langmuir melhor harmonizou-se, ao passo que, com 0,1 g do adsorvente, Sips mostrou-se mais satisfatório. Empregando-se 60 mg L<sup>-1</sup> de AM, Freundlich adequou-se à massa de 0,5 g, enquanto Sips moldou-se às massas de 0,1 e 0,3 g.

Correlacionando-se estes dados, pode-se dizer que Langmuir foi o modelo de ajuste predominante para o BUIN, enquanto o modelo de Sips prevaleceu para o BUM. Langmuir sugere uma adsorção monocamada em superfícies homogêneas, nas quais a adsorção ocorre em sítios específicos do adsorvente, ao passo que Freundlich descreve a adsorção em multicamadas, sugerindo que os sítios ligantes não são iguais quanto à capacidade de adsorção. Analogicamente, de acordo com Botrel (2013) e Hamdaoui e Chiha (2007), Sips combina elementos das equações de Langmuir e de Freundlich, prevendo que em altas concentrações de adsorbato se reduz a isoterma de Langmuir, à medida que em baixas concentrações de adsorbato se reduz à isoterma de Freundlich. Sendo assim, o melhor ajuste dos dados experimentais ao modelo de Sips advém da capacidade do modelo em prever a concentração do adsorbato em grandes intervalos. Contudo, os valores para a constante do modelo de Sips resultaram muito próximos à unidade, condição em que

esse modelo se reduz à equação de Langmuir. Por conseguinte, é possível afirmar que o modelo de Langmuir é o que melhor se ajusta aos dados experimentais da adsorção de AM pelo bagaço de uva, indicando que o processo ocorre através da formação de uma monocamada e que os sítios de adsorção do bagaço de uva são energeticamente homogêneos.

Resultados semelhantes foram obtidos em outros estudos. Freitag (2013) e Bortoluzzi (2015) obtiveram melhor ajuste dos dados experimentais com o modelo de Langmuir, empregando rama de mandioca e casca de uva *Niágara Rosada*, respectivamente, na adsorção de AM. Já Peres *et al.* (2018) e Clericuzi *et al.* (2018), na adsorção de AM com nanosílica modificada e fibra do sisal, respectivamente, melhor adequaram seus experimentos ao modelo de Sips. Nesta perspectiva, verifica-se que a biomassa adsorvente empregada na adsorção do corante catiônico, além de influenciar na obtenção dos parâmetros cinéticos, influencia também na determinação dos dados das isotermas.

## 4 | CONCLUSÃO

Este trabalho apresentou a viabilidade da utilização do resíduo agroindustrial bagaço de uva como adsorvente alternativo para remoção do corante catiônico AM de solução aquosa. Com relação ao equilíbrio do processo, o modelo de Langmuir apresentou ajuste predominante para o BUIN, enquanto o modelo de Sips prevaleceu para o BUM. No entanto, os valores para a constante do modelo de Sips resultaram muito próximo à unidade, condição em que esse modelo se reduz à equação de Langmuir. Desta forma, afirma-se que o modelo de Langmuir é o que melhor se ajusta aos dados experimentais da adsorção de AM pelo bagaço de uva, indicando que o processo ocorre através da formação de uma monocamada e que os sítios de adsorção do bagaço de uva são energeticamente homogêneos.

Por fim, a análise conjunta dos resultados do presente trabalho e dos anteriormente apresentados pelo mesmo grupo de pesquisas, permite concluir que a reutilização do bagaço de uva como material adsorvente agrega valor ao resíduo vinícola. A redução de custos na sua eliminação, aliada ao baixo custo do adsorvente, a disponibilidade em abundância e os indicadores de eficiência de remoção apresentados, favorecem a implementação desta operação.

## REFERÊNCIAS

Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção (ABIT). **Perfil do setor.** [São Paulo, SP]: 2017. Disponível em: <http://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>. Acesso em: 27 de maio de 2018.

BORTOLUZZI, B. M. A.. **Remoção dos corantes azul de metileno e cristal violeta de solução aquosa utilizando epicarpo (casca) de uva niágara rosada (*Vitis labrusca*) como adsorvente.** 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Pampa, Bagé, 2015.

BOTREL, B. M. C.. **Aproveitamento de resíduos agroindustriais na adsorção do corante azul de metileno:** aliança favorável entre viabilidade econômica e desenvolvimento sustentável. 2013. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2013.

CASTRO, M. L. F.; ABAD, M. L. B.; SUMALINOG, D. A. G.; ABARCA, R. R.; PAOPRASERT, P.; LUNA, M. D. G.. Adsorption of methylene blue dye and Cu(II) ions on EDTA-modified bentonite: isotherm, kinetic and thermodynamic studies. **Sustainable Environment Research**, n. xxx, p. 1–9, 2018.

CLERICUZI, G. Z.; GALVÃO NETO, J. Q.; ARAÚJO, A. J. P. D.; SOUZA, K. S. M. G.. Utilização da fibra do sisal como adsorvente na remoção do corante azul de metileno. In: 12º CONGRESSO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO, 2018, Gramado. **Anais [...]**.

DIEL, J. C.; NUNES, I. dos S.; SILVA, E. dos S.. Avaliação do potencial de adsorção de azul de metileno empregando bagaço de uva (*Vitis labrusca*) *in natura* e modificado. In: 7º FÓRUM INTERNACIONAL ECOINOVAR, 2018, Santa Maria. **Anais [...]**.

DIEL, J. C.; NUNES, I. dos S.; SEVERO, E. da C.; DRUZIAN, S. P.. Avaliação da capacidade de remoção de azul de metileno utilizando como adsorvente bagaço de uva (*Vitis labrusca*) *in natura* e modificado. In: 10º SALÃO INTERNACIONAL DE ENSINO, PESQUISA E EXTENSÃO, 2018, Santana do Livramento. **Anais [...]**.

ESQUEDO, V. M.; SILVA, J. B.; QUINTANA, T. M.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A.. Cinética de adsorção do corante amarelo tartrazina por uma esponja megaporosa de Quitosana. In: X ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO, 2014, Guarujá. **Anais [...]**.

FREITAG, J. A.. **Adsorção do corante azul de metileno na rama de mandioca (*Manihot esculenta crantz*).** 2013. Trabalho de Conclusão de Curso (Técnologo em Processos Químicos) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Toledo, 2013.

FREUNDLICH, H. Over the adsorption in the solution. **Journal Physical Chemistry**, v. 57, p.384–410, 1906.

GELAIN, L.; ANTUNES, M.; GIOVANELA, M.. Adsorção de íons Zn<sup>2+</sup> pelo bagaço da uva Isabel em meio aquoso. In: 3º CONGRESSO INTERNACIONAL DE TECNOLOGIAS PARA O MEIO AMBIENTE, 2012, Bento Gonçalves. **Anais [...]**.

GRAEBIN, G. O.. **Secagem do bagaço de cana-de-açúcar e estudo da sua aplicação na remoção de metal pesado.** 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2014.

HAMDAOUI, O.; CHIHA, A. C.. Technical paper Removal of Methylene Blue from Aqueous Solutions by Wheat Bran. **Slov.**, v. 54, p. 407-418, 2007.

ISLAM, M. A.; SABAR, S.; BENHOURIA, A.; KHANDAY, W. A.; ASIF, M.; HAMEED, B. H.. Nanoporous activated carbon prepared from karanj (*Pongamia pinnata*) fruit hulls for methylene blue adsorption. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 74, p. 96–104, 2017.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, p. 1362–1403, 1918.

LIMONS, R. S.. **Avaliação do potencial de utilização da macrófita aquática seca salvinia sp. no tratamento de efluentes de fecularia.** 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2008.

MARRAKCHI, M. J. A.; KHANDAY, W. A.; ASIF, M.; HAMEED, B. H.. Mesoporous-activated carbon prepared from chitosan flakes via single-step sodium hydroxide activation for the adsorption of methylene blue. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 98, p. 233–239, 2017.

MATIAS, C. A.; VILELA, P. B.; PAULINO, A. T.. Influência da granulometria e do tratamento de brácteas estéreis de *Araucaria Angustifolia* na remoção de azul de metileno a partir de soluções aquosas. In: 12º CONGRESSO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO, 2018, Gramado. **Anais** [...].

MATOS, S. P.. **Operações unitárias:** fundamentos, transformações e aplicações dos fenômenos físicos e químicos. São Paulo: Erica, 2015. 160 p.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P.. **Unit operations of chemical engineering.** 7. ed. New York: McGraw-Hill Education, 2005. 1140 p.

MELLO, L. M. R.. **Desempenho da vitivinicultura brasileira em 2015.** 5. ed. Anuário HF: Bento Gonçalves, 2016. p. 109-116.

MOUNI, L.; BELKHIRI, L.; BOLLINGER, J. C.; BOUZAZA, A.; ASSADIA, A.; TIRRI, A.; DAHMOUNE, F.; MADANI, K.; REMINI, H.. Removal of methylene blue from aqueous solutions by adsorption on kaolin: kinetic and equilibrium studies. **Applied Clay Science**, v. 153, p. 38–45, 2018.

PATHANIA, D.; SHARMA, S.; SINGH, P.. Removal of methylene blue by adsorption onto activated carbon developed from *Ficus carica* bast. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. S1445–S1451, 2017.

PERES, E. C.; SLAVIERO, J.; CUNHA, A. M.; FAVARIN, N.; MALLMANN, E. S.; DOTTO, G. L.. Produção de nanosílica modificada com microondas e utilização na adsorção de azul de metileno. In: 12º CONGRESSO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO, 2018, Gramado.

PORTINHO, R. **Aproveitamento do engaço de uva para remoção de cafeína por adsorção.** 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Fenômenos de Transporte e Operações Unitárias) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

REGALBULTO, J. R.; ROBLES J.. **The engineering of Pt:** Carbon Catalyst Preparation. Chigago: University of Illinois, 2004.

# CAPÍTULO 2

## ADSORÇÃO DE CONTAMINANTE ORGÂNICO EM ÁGUA POR RESÍDUO AGROINDUSTRIAL TRATADO SIMULTANEAMENTE COM ÁCIDO E ULTRASSOM

Data de aceite: 01/09/2020

Data de submissão: 03/06/2020

### Matias Schadeck Netto

Universidade Federal de Santa Maria  
Santa Maria – RS, Brasil  
<http://lattes.cnpq.br/2589435167889575>

### Carlos Heitor Fernandez Cervo

Universidade Federal de Santa Maria  
Santa Maria – RS, Brasil  
<http://lattes.cnpq.br/5664739470710443>

### Jivago Schumacher de Oliveira

Universidade Franciscana  
Santa Maria – RS, Brasil  
<http://lattes.cnpq.br/2660307350708175>

### Edson Luiz Foletto

Universidade Federal de Santa Maria  
Santa Maria – RS, Brasil  
<http://lattes.cnpq.br/6550340290019699>

### Evandro Stoffels Mallmann

Universidade Federal de Santa Maria  
Santa Maria – RS, Brasil  
<http://lattes.cnpq.br/3624152453898910>

### Osvaldo Chiavone-Filho

Universidade Federal do Rio Grande do Norte  
Natal – RN, Brasil  
<http://lattes.cnpq.br/2621516646153655>

### Guilherme Luiz Dotto

Universidade Federal de Santa Maria  
Santa Maria – RS, Brasil  
<http://lattes.cnpq.br/5412544199323879>

**RESUMO:** Neste trabalho, foi avaliada a eficiência da ativação química, utilizando ácido nítrico, conjugado ao emprego de ultrassom, no tratamento de um resíduo agroindustrial, o caroço de abacate, a fim de torná-lo mais atrativo na utilização como adsorvente de corante em solução aquosa. Os resultados do FTIR mostraram que não houve mudanças significativas nos espectros das amostras modificadas comparado à amostra do caroço de abacate *in natura*. Os resultados de DRX e do BET mostraram que houve um aumento na cristalinidade e área superficial das amostras com o aumento do tempo de ativação. O modelo de Sips melhor descreveu as isotermas de adsorção, tendo o caroço de abacate *in natura* capacidade máxima de adsorção de 56,5 mg g<sup>-1</sup>, enquanto que o material ativado por 3 h apresentou capacidade máxima de 115 mg g<sup>-1</sup>. Assim, o tratamento ácido assistido simultaneamente por ultrassom pode ser eficientemente utilizado para a modificação de resíduos agroindustriais para uso como adsorventes de corantes em solução aquosa.

**PALAVRAS-CHAVE:** Adsorção, resíduo agroindustrial, ativação, ultrassom, corante.

ADSORPTION OF ORGANIC  
CONTAMINANT IN WATER BY  
AGROINDUSTRIAL WASTE  
SIMULTANEOUSLY TREATED WITH ACID  
AND ULTRASOUND

**ABSTRACT:** In this study, the chemical activation by nitric acid coupled with ultrasound was evaluated on the treatment of an agroindustrial

waste, the avocado seed, in order to improve its use as a dye adsorbent in aqueous solutions. FTIR results showed no significant changes in the spectra of modified samples compared to the natural avocado seed. DRX and BET results showed an increase in crystallinity and surface area of the samples as the activation time increased. Sips model best described the adsorption isotherms, with maximum adsorption capacity of  $56.5 \text{ mg g}^{-1}$  for the natural avocado seed, while the material activated during 3 h presented maximum adsorption capacity of  $115.2 \text{ mg g}^{-1}$ . Therefore, acidic treatment simultaneously assisted by ultrasound may be efficiently used for the modification of agroindustrial wastes for use as dye adsorbents in aqueous solution.

**KEYWORDS:** Adsorption, agroindustrial waste, activation, ultrasound, dye.

## 1 | INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, devido ao um grande aumento das atividades industriais nos mais diversos setores, torna-se necessário o emprego de métodos eficientes de remediação dos efluentes industriais para garantir a preservação dos recursos hídricos. Os efluentes gerados principalmente pelo setor têxtil, apresentam em sua composição os corantes, que são compostos orgânicos de baixa biodegradabilidade e de estrutura complexa (Netto et al., 2019). Estima-se que sejam produzidas anualmente, mais de 700 mil toneladas de corantes, as quais até 15% podem entrar no meio ambiente através do descarte irregular dos efluentes (Gupta e Suhas, 2009). Uma concentração de corante maior que  $1 \text{ mg L}^{-1}$  é suficiente para tornar a água imprópria para consumo, pois pode causar disfunções nos rins, sistema reprodutivo e fígado, além do que, os corantes são altamente tóxicos para a vida aquática, pois dificultam a passagem da luz solar diminuindo a atividade fotossintética e a taxa de reoxigenação do meio (Dotto et al., 2011; Malik et al., 2007).

A adsorção é uma técnica promissora no tratamento de efluentes contaminados com corantes, devido sua facilidade de operação, simplicidade, custo e eficiência (El Alouani et al., 2018). Os resíduos agroindustriais (biosorventes) podem ser usados como adsorventes, pois são materiais de baixo custo e também altamente disponíveis. No entanto, devido às suas propriedades estruturais, como área superficial, porosidade e estabilidade termoquímica, esses materiais geralmente apresentam baixa capacidade de adsorção, possuindo então, aplicação industrial limitada (Salleh et al., 2011). Desse modo, métodos de modificação dos resíduos agroindustriais, a fim de melhorar suas propriedades adsorptivas, são estudos de grande relevância.

Métodos de ativação de adsorventes podem ser empregados para melhorar as propriedades físicoquímicas dos materiais, a fim de promover um aumento em sua capacidade de adsorção. A ativação química com ataque ácido promove uma modificação por penetração na estrutura do material, com dissolução parcial da biomassa, aumentando a área superficial e a porosidade do adsorvente (Liu

et al., 2010). A utilização de ultrassom na ativação de biossorventes resulta em uma transferência de calor e massa mais desenvolvida, provocando condições termodinâmicas extremas a nível molecular, desgastando a superfície do adsorvente e, consequentemente, aumentando sua área superficial, o que beneficia a adsorção (Dotto et al., 2015).

Desse modo, o objetivo desse trabalho consistiu em avaliar o efeito sinérgico da ativação ácida do caroço de abacate, um resíduo agroindustrial, sob três diferentes tempos de ultrassom, e avaliar o seu potencial como adsorvente na remoção do corante fucsina básica em solução aquosa.

## 2 | METODOLOGIA

Inicialmente, o caroço de abacate (*Persea Americana mill*) foi cominuído em um moinho de facas em um granulometria cerca de 0,5 mm, lavado com água destilada para remoção de sujidades, e secado a 60 °C por 48h. A modificação do caroço consistiu em adicionar 5 g de material a uma solução 0,5 molar de ácido nítrico 65% (Neon Comercial, P.A.). Essa mistura foi colocada sob influência do ultrassom em um sonotrodo de titânio (UP 200S, Hielscher, Alemanha) com frequência de 300 kHz, amplitude de 80% e temperatura máxima de operação de 80 °C, sob três diferentes tempos (10 min, 1h e 3h). Ao todo, foram preparadas três amostras de adsorventes modificados, os quais foram testados juntamente com o caroço de abacate *in natura*, usado como referência, para remoção do corante fucsina básica (Marca Êxodo Científica, P.M.: 337,9 g mol<sup>-1</sup>, CAS 8075-08-9).

Os adsorventes foram caracterizados de acordo sua cristalinidade utilizando um difratômetro Rigaku, modelo Miniflex 300. A presença dos grupos funcionais foi determinada utilizando Espectrofotometria no Infravermelho com Transformada de Fourier, em um espectrofotômetro Shimadzu IR Prestige 21, pelo método de pastilha de KBr. A área superficial dos adsorventes foi determinada através do método Brunauer-Emmett-Teller (Brunauer et al., 1938), utilizando um equipamento ASAP 2020 (Micrometrics). Um microscópio eletrônico de varredura (Sigma 300 VP) foi utilizado para observar as características morfológicas e superficiais dos materiais.

As capacidades de adsorção do caroço de abacate *in natura* e modificado foram avaliadas através de isotermas de adsorção, as quais foram realizadas sob temperatura de 25 °C, agitação de 150 rpm, dosagem de adsorvente de 0,5 g L<sup>-1</sup> e um pH ajustado em 8. Uma solução inicial de corante de 1000 mg L<sup>-1</sup> foi preparada com água deionizada, e posteriormente diluída para preparação das soluções de concentração inicial de 25, 50, 100, 150 e 200 mg L<sup>-1</sup> utilizadas nas isotermas. Após três horas de experimento, as soluções foram centrifugadas, e tiveram a concentração residual de corante na solução determinada por um espectrofotômetro

UV-Vis (Bel Photonics -1105), no comprimento de onda de máxima absorbância de 546 nm.

Os modelos utilizados para descrever as isotermas de adsorção foram os modelos de Langmuir (Langmuir 1918) (1), Freundlich (Freundlich, 1906) (2) e Sips (Sips, 1948) (3), onde foram considerados os valores dos parâmetros coeficiente de determinação ( $R^2$ ), coeficiente de determinação ajustado ( $R^2 \ adj$ ) e do Ero Médio Relativo ( $EMR\%$ ) na escolha do modelo que melhor ajustasse aos dados experimentais.

$$q_e = q_L \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2)$$

$$q_e = q_{ms} \frac{K_S C_e^{n_s}}{1 + K_S C_e^{n_s}} \quad (3)$$

onde,  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a quantidade de corante adsorvido por unidade de massa de caroço de abacate no equilíbrio,  $q_m$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a capacidade máxima de adsorção do adsorvente,  $K_f$  é a constante de equilíbrio de Langmuir ( $\text{L mg}^{-1}$ ),  $C_e$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) é a concentração do adsorvato em equilíbrio na solução,  $K_f$  [ $\text{mg g}^{-1}(\text{mg L}^{-1})^{-1/n}$ ] é a constante de Freundlich,  $n$ , é o expoente de Freundlich que representa a afinidade do adsorvente pelo adsorvato,  $K_s$  ( $\text{L mg}^{-1}\right)^{1/n}$  é a constante de Sips, e  $n_s$  representa o grau de heterogeneidade do sistema (Papageorgiou et al., 2006).

### 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os espectros de difração de raios-X estão mostrados na Figura 1(a), para o caroço de abacate *in natura* e Figura 1(b), para os adsorventes modificados com ácido nítrico em diferentes tempos de ultrassom. Pela Figura 1(a) é possível notar o caráter amorfo do caroço de abacate, através da ampla faixa de reflexão presente no espectro de 2 theta entre  $15^\circ$  e  $30^\circ$ . Esse comportamento é característico de materiais constituídos basicamente de lignina, celulose e hemicelulose, como os resíduos agroindustriais (Georgin et al., 2019). À medida que o tempo de ataque com ácido aumenta na presença de ultrassom, alguns picos cristalinos podem ser vistos, como mostrado na Figura 2(b). Esse comportamento pode ocorrer devido à remoção parcial da hemicelulose e à modificação e condensação da lignina na superfície da biomassa, uma vez que os pré-tratamentos ácidos são amplamente utilizados a fim de aumentar a acessibilidade da celulose à hidrólise enzimática em bioprocessos, gerando um aumento na cristalinidade do material (Zhao et al., 2007).

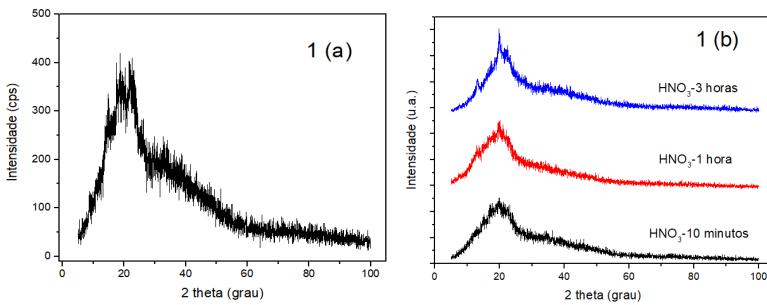


Figura1 – Espectros DRX para (a) caroço de abacate *in natura*, e (b) caroço de abate modificado com ácido nítrico nos tempos de 10 min, 1 h e 3 h.

O espectro FTIR do caroço de abacate *in natura* e dos modificados são mostrados na Figura 2(a) e 2(b), respectivamente. A similaridade dos espectros indica que não houve modificações significativas nas estruturas dos materiais, evidenciando apenas a presença dos grupos funcionais característicos da hemicelulose, celulose e lignina. No espectro, a banda a  $3400\text{ cm}^{-1}$  está associada às ligações O-H. A banda em  $2920\text{ cm}^{-1}$  está associada ao alongamento da ligação C-H presente na lignina (Netto et al., 2019). A banda a  $1740\text{ cm}^{-1}$  refere-se ao alongamento das ligações nos grupos éster. As bandas de  $1530\text{ cm}^{-1}$  e  $1440\text{ cm}^{-1}$  estão associadas às vibrações da ligação do anel aromático (Hospodarova et al., 2018). A banda de  $1160\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao alongamento assimétrico das ligações C-O-C de celulose e hemicelulose. A banda a  $1018\text{ cm}^{-1}$  está associada ao alongamento da ligação C-O na celulose (Xu et al., 2013).

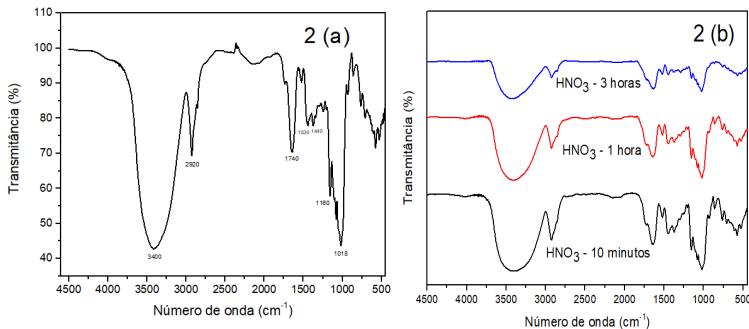


Figura 2 – Espectros FTIR para (a) caroço de abacate *in natura*, e (b) caroço de abate modificado com ácido nítrico nos tempos de 10 min, 1 h e 3 h.

Na Figura 3 são trazidas as microscopias eletrônicas de varreduras dos materiais utilizados como adsorvente de fucsina básica nesse estudo. Na Figura

3(a) é mostrado a superfície do caroço de abacate *in natura*, a qual apresenta uma estrutura em forma de grânulos com rugosidade característica. Conforme o tempo de ativação aumenta, de 10 min, 1 h e 3 h como é mostrado nas Figuras 3 (b), 3 (c) e 3 (d), respectivamente, os pequenos grânulos de amido constituintes do caroço de abacate são desgastados, aumentando a porosidade e rugosidade do adsorvente. Com três horas de ativação, o material apresenta uma superfície irregular e heterogênea, com cavidades e saliências.

Os resultados do BET mostraram que a área superficial do caroço de abacate *in natura* foi de  $2,16 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , enquanto que para os materiais com 10 min, 1 h e 3 h de ativação química foram  $3,51, 8,12$  e  $13,89 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , respectivamente. Estes resultados inferem que o efeito sinérgico da utilização de ácido nítrico com ultrassom resulta em um aumento na área superficial do material devido a erosão e desgaste sofridos pelas partículas, além da dissolução parcial da biomassa.

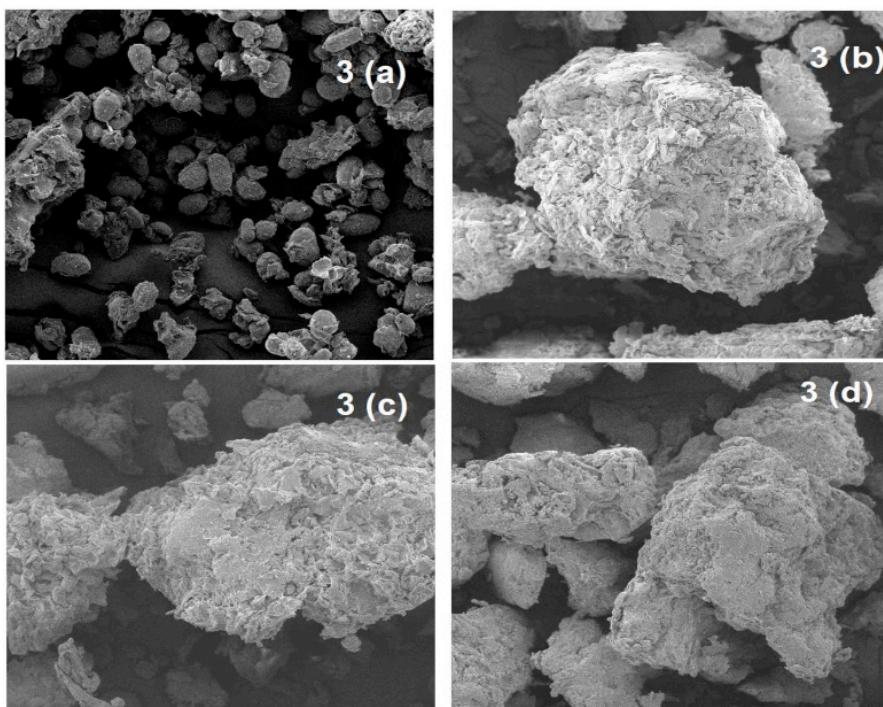


Figura 3 - Microscopia eletrônica de varredura: (a) caroço de abacate *in natura*, (b) caroço de abacate modificado com ácido nítrico nos tempos de 10 min, (c) 1 h e (d) 3 h.

As isotermas de adsorção de fucsina básica são mostradas na Figura 4, e os ajustes das mesmas, nos modelos isotérmicos, são apresentados na Tabela 1. Levando em consideração os valores do coeficiente de determinação ( $R^2$ ), do coeficiente de determinação ajustado ( $R^2 \text{ adj}$ ) e do erro relativo médio ( $EMR\%$ ),

observa-se que o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o modelo de Sips, onde a máxima capacidade de adsorção encontrada foi 115 mg g<sup>-1</sup>. Em comparação com o caroço de abacate *in natura*, todos os materiais ativados apresentaram uma melhora em sua capacidade de adsorção, a qual foi proporcional ao tempo em que o caroço de abacate ficou em contato com a solução ácida no ultrassom.

Modelo Isotérmico	Caroço de abacate			
	In natura	HNO <sub>3</sub> 10min	HNO <sub>3</sub> 1h	HNO <sub>3</sub> 3h
<b>Langmuir</b>				
$q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	66,71	68,04	82,12	105,04
$k_f$ (L mg <sup>-1</sup> )	0,03	0,06	0,127	0,18
R <sup>2</sup>	0,99	0,99	0,997	0,99
R <sup>2</sup> adj	0,98	0,99	0,996	0,98
EMR (%)	5,01	3,89	3,03	5,64
<b>Freundlich</b>				
$n_f$	2,45	3,33	4,15	4,38
$k_f$ [mg g <sup>-1</sup> (mg L <sup>-1</sup> ) <sup>1/n_f</sup> ]	6,97	13,94	24,34	34,51
R <sup>2</sup>	0,95	0,97	0,97	0,97
R <sup>2</sup> adj	0,94	0,96	0,97	0,96
EMR (%)	11,95	9,92	7,19	7,61
<b>Sips</b>				
$q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	56,54	64,21	86,54	115,21
$k_s$ (L mg <sup>-1</sup> ) <sup>1/n</sup>	0,04	0,07	0,11	0,14
$n_s$	1,49	0,081	1,21	1,39
R <sup>2</sup>	0,99	0,996	0,99	0,99
R <sup>2</sup> adj	0,99	0,995	0,99	0,99
EMR (%)	2,19	2,25	1,56	2,73

Tabela 1 – Parâmetros isotérmicos para a adsorção de fucsina básica em caroço de abacate *in natura* e ativado quimicamente em diferentes tempos de ultrassom

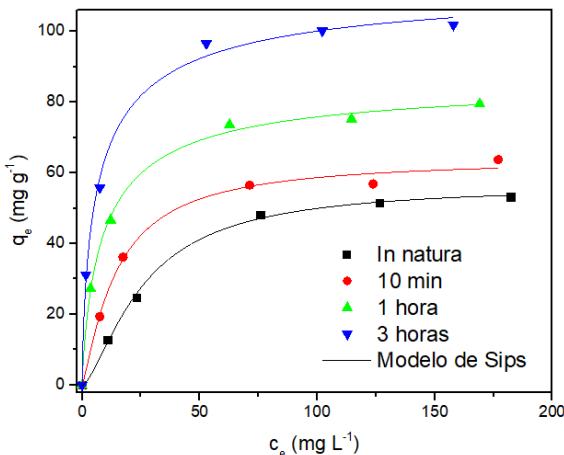


Figura 4 – Isotermas de adsorção de fucsina básica no caroço de abacate *in natura* e ativado quimicamente em diferentes tempos de ultrassom.

## 4 | CONCLUSÕES

Neste trabalho, um resíduo agroindustrial, caroço de abacate, foi ativado quimicamente utilizando ácido nítrico, conjugado ao emprego de ultrassom em diferentes tempos, para posterior uso como adsorvente de corante em solução aquosa. As isotermas de adsorção utilizando o caroço *in natura* e os materiais modificados foram melhor descritas pelo modelo de Sips, e foram desenvolvidas para avaliação da eficiência de ativação, onde através da capacidade máxima de adsorção, todas as modificações foram eficientes para sua melhoria, tendo o caroço *in natura* uma capacidade máxima de  $56,5 \text{ mg g}^{-1}$ , enquanto que o material ativado quimicamente por 3 h, com auxílio de ultrassom, apresentou capacidade máxima de adsorção de  $115,2 \text{ mg g}^{-1}$ . Desse modo, devido ao aumento significativo da capacidade de adsorção, o tratamento de resíduos lignocelulósicos com ácido nítrico na presença de ultrassom pode ser utilizado de forma eficiente a fim de melhorar a capacidade adsorptiva desses materiais em direção à remoção de contaminantes orgânicos em efluentes aquosos.

## AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001, e do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – Brasil (CNPq).

## REFERÊNCIAS

- BRUNAUER, S., EMMETT, P. H., TELLER, E. **Adsorption of gases in multimolecular layers**, Journal of American Chemical Society, v. 60, p. 309–319, 1938.
- DOTTO, G. L., SANTOS, J. M. N., RODRIGUES, I. L., ROSA, R., PAVAN, F. A., LIMA, E. C. **Adsorption of methylene blue by ultrasonic surface modified chitin**. Journal of colloid and interface science, v. 446, p. 133-140, 2015.
- DOTTO, G. L., VIEIRA, M. L. G., GONÇALVES, J. O., PINTO, L. A. D. A. **Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica**. Química Nova, v. 34, p. 1193-1199, 2011.
- EL ALOUANI, M., ALEHYEN, S., EL ACHOURI, M., TAIBI, M. **Removal of cationic dye–methylene blue–from aqueous solution by adsorption on Fly Ash-based Geopolymer**. Journal of Materials and Environmental Sciences, v. 9, p. 32-46, 2018.
- FREUNDLICH, H. M. F. **Over the adsorption in solution**. Journal of Physical Chemistry, v. 57, p. 385-471, 1906.
- GEORGIN, J., FRANCO, D. S., DRUMM, F. C., GRASSI, P., SCHADECK NETTO, M., ALLASIA, D., DOTTO, G. L. **Paddle cactus (*Tacinga palmadora*) as potential low-cost adsorbent to treat textile effluents containing crystal violet**. Chemical Engineering Communications, p. 1-12, 2019.
- GUPTA, V. K., SUHAS. **Application of low-cost adsorbents for dye removal—a review**. Journal of environmental management, v. 90, p. 2313-2342, 2009.
- HOSPODAROVA, V., SINGOVSKA, E., STEVULLOVA, N. **Characterization of cellulosic fibers by FTIR spectroscopy for their further implementation to building materials**. American Journal of Analytical Chemistry, v. 9, p. 303-310, 2018.
- LANGMUIR, I. **The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum**. Journal of the American Chemical Society, v. 40, p. 1361-1403, 1918.
- LIU, Q. S., ZHENG, T., WANG, P., GUO, L. **Preparation and characterization of activated carbon from bamboo by microwave-induced phosphoric acid activation**. Industrial Crops and Products, v. 31, p. 233-238, 2010.
- MALIK, R., RAMTEKE, D. S., WATE, S. R. **Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon**. Waste management, v. 27, p. 1129-1138, 2007.
- NETTO, M. S., DA SILVA, N. F., MALLMANN, E. S., DOTTO, G. L., FOLETTO, E. L. **Effect of Salinity on the Adsorption Behavior of Methylene Blue onto Comminuted Raw Avocado Residue: CCD-RSM Design**. Water, Air, & Soil Pollution, v. 230, p. 1-17, 2019.
- PAPAGEORGIOU, S. K., KATSAROS, F. K., KOUVELOS, E. P., NOLAN, J. W., LE DEIT, H., KANELLOPOULOS, N. K. **Heavy metal sorption by calcium alginate beads from *Laminaria digitata***. Journal of Hazardous Materials, 137(3), 1765-1772, 2006.

SALLEH, M. A. M., MAHMOUD, D. K., KARIM, W. A. W. A., IDRIS, A. **Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review.** Desalination, v. 280, p. 1-13, 2011.

SIPS, R. **On the structure of a catalyst surface.** The Journal of Chemical Physics, v. 16, p. 490-495, 1948.

XU, F., YU, J., TESSO, T., DOWELL, F., WANG, D. **Qualitative and quantitative analysis of lignocellulosic biomass using infrared techniques: a mini-review.** Applied energy, v. 104, p. 801-809, 2013.

ZHAO, H., KWAK, J. H., ZHANG, Z. C., BROWN, H. M., AREY, B. W., HOLLADAY, J. E. **Studying cellulose fiber structure by SEM, XRD, NMR and acid hydrolysis.** Carbohydrate polymers, v. 68, p. 235-241, 2007.

# CAPÍTULO 3

## ADSORÇÃO DE ÍONS CÁDMIO POR DERIVADOS CARBOXIMETILADOS E SULFATADOS DE QUITOSANA

Data de aceite: 01/09/2020

### João Lucas Isidio de Oliveira Almeida

Universidade Estadual do Ceará (UECE)  
Fortaleza, CE

### Micaele Ferreira Lima

Universidade Estadual do Ceará (UECE)  
Fortaleza, CE

### Shirley Abel Barboza Coelho

Universidade Estadual do Ceará (UECE)  
Fortaleza, CE

### Emanuela Feitoza da Costa

Universidade Estadual do Ceará (UECE)  
Fortaleza, CE

### Flavia Oliveira Monteiro da Silva Abreu

Universidade Estadual do Ceará (UECE)  
Fortaleza, CE

### Carlos Emanuel de Carvalho Magalhães

Universidade Estadual do Ceará (UECE)  
Fortaleza, CE

**RESUMO:** A contaminação do ambiente aquático com metais tóxicos tem se tornado um fenômeno que gera grande preocupação da sociedade. Dentre os processos utilizados para a remoção dessas espécies destaca-se a adsorção, e materiais biodegradáveis, como os biopolímeros, são ótimas alternativas para a biossorção desses metais poluentes. A quitosana é um polissacarídeo abundante e biodegradável que possui boa capacidade de remoção de metais, porém, modificações em sua estrutura

podem ser realizadas para potencializar sua atividade e tornar o processo mais eficiente. O objetivo desse trabalho foi modificar a estrutura via carboximetilação e sulfatação para avaliar a capacidade de remoção de cádmio das amostras. Através dos estudos de adsorção foi possível observar que as amostras possuem um rápido equilíbrio de adsorção, com cerca de 10 minutos, e uma ótima taxa de remoção, além de obedecerem ao modelo cinético de pseudosegunda ordem indicando que o processo ocorre via quimiossorção, e a isoterma de Freundlich que indica que o processo pode ocorrer por adsorção em monocamada e multicamada demonstrando serem ótimos materiais bioadsorventes.

#### PALAVRAS-CHAVE:

Carboximetilação.

Sulfatação. Adsorção.

## ADSORPTION OF CADMIUM IONS BY CARBOXIMETHYLATED AND SULPHATED DERIVATIVES OF CHITOSAN

**ABSTRACT:** The contamination of the aquatic environment with toxic metals has become a phenomenon that generates great concern of society. Among the processes used for removal these species, the adsorption is highlighted, and biodegradable materials, such as biopolymers, are great alternatives for the biosorption of these polluting metals. Chitosan is an abundant and biodegradable polysaccharide that has good removal capacity of metals, however, modifications in its structure can be made to potentiate its activity and make the process

even more efficient. The objective of this work was to modify the structure through carboxymethylation and sulfation to evaluate the cadmium removal capacity of the samples. Through the adsorption studies it was possible to observe that the samples have a fast time of equilibrium, in the first 10 minutes, and an excellent removal rate, as well as obeying the pseudo-second order kinetic model indicating that the process occurs via chemisorption, and the Freundlich isotherm which indicates that the process can occur by adsorption in monolayer and multilayer proving to be excellent bioadsorbent materials.

**KEYWORDS:** Carboxymethylation. Sulfation. Adsorption.

## INTRODUÇÃO

A presença de contaminantes na água é um problema que exige extrema atenção, pois a manutenção da qualidade é essencial tanto ambientalmente, quanto socialmente falando. Rejeitos industriais são descartados nos corpos d'água e carregam consigo metais tóxicos que geram efeitos letais à vida biológica dos sistemas aquáticos, e que contaminam os seres humanos via contato com a pele, ou cadeia alimentar, trazendo sérios riscos para a saúde e podendo levar a morte [1].

A quitosana é um polímero extremamente abundante e biodegradável que já possui bons resultados na literatura com relação a remoção de metais em solução [2]. Para potencializar sua atividade adsorptiva são realizadas modificações estruturais, pois o produto final possui uma maior quantidade de sítios quelantes que potencializa sua capacidade de remoção de íons metálicos [2]. Polímeros sulfatados são muito utilizados em aplicações medicinais e podem ser utilizados também no tratamento de efluentes [3]. A sulfatação deixa a macromolécula com uma elevada carga superficial negativa, que podem ser utilizados como sítios de adsorção de metais.

O presente trabalho tem como objetivo modificar a quitosana por meio de carboximetilação e sulfatação e avaliar seu potencial de remoção de íons cádmio, determinando o percentual de remoção e meio ácido, básico e neutro, além determinar o modelo cinético e de isoterma a qual as amostras obedecem, a fim de determinar o melhor tipo modificação para a remoção de metais tóxicos em solução.

## EXPERIMENTAL

### Reagentes

Quitosana (Polymar), Ácido monocloroacético (Dinâmica), Bissulfito de sódio (Synth) e Nitrito de sódio (Synth), Álcool Isopropílico (Dinâmica), Álcool Metílico (Neon), Hidróxido de Sódio (Cromoline), Cloreto de Cádmio monohidratado (Merck).

## **Reação de Carboximetilação**

Em um erlenmeyer de 125 mL foram adicionados 40 mL de álcool isopropílico seguido de 2g de quitosana mantendo a suspensão sob agitação. Em seguida foram gotejados 25 mL de NaOH – 5M por 30 minutos. Após esse tempo foi adicionado ácido monocloroacético na razão em massa 3:1, por um período de 10 minutos e o sistema foi aquecido até 40°C durante 4 horas. Após essa etapa a amostra foi filtrada, lavada com metanol e seca em uma estufa a 60°C. A amostra foi denominada de CMQ.

## **Reação de Sulfatação**

Pesou-se 2g de Bissulfito de sódio em um bêquer de 100 mL, e dissolveu-se com 40 mL de água destilada. Pesou-se 0,3120g de nitrito de sódio e dissolveu-se em 10 mL de água destilada. Deixou-se o bissulfito de sódio em agitação enquanto adiciona-se lentamente as 10 mL de nitrito de sódio, e deixa-se reagindo por 90min a 60°C. Após os 90min corrigiu-se o pH a 9, com NaOH ou HCl. Após o preparo do agente sulfatante, adicionou-se a mistura 0,5g de quitosana pura ou a carboximetil-quitosana, e deixou-se em agitação por 4h a 40°C. Centrifugou-se a mistura e descartou-se o sobrenadante, e o precipitado é lavado com água destilada e seco a 60°C na estufa. A amostra final foi denominada de QTS.

## **Grau de substituição**

O grau de substituição da amostra de CMQ foi determinado por titulação potenciométrica, conforme metodologia descrita por [4], utilizando os dados da primeira derivada do gráfico obtido.

## **Caracterização**

As amostras foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) em um aparelho de modelo Nicolet iS5 (Thermo Scientific) para verificação do surgimento de novos grupos funcionais em função da reação de modificação. Foi realizada a análise de RMN de  $^1\text{H}$  para verificar a modificação da amostra de CMQ. 3 mg da amostra foram dissolvidos em  $\text{D}_2\text{O}$  obtido da Aldrich chemical company e posteriormente foram analisadas em um espetrômetro de RMN Bruker Ascend de 400MHz.

## **Estudos de adsorção**

A determinação dos parâmetros de interesse foi realizada através de

espectrometria de absorção atômica (AAS) para a determinação da concentração residual de cádmio.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Fig. 1 é possível observar os espectros de infravermelho das amostras e identificar as bandas que caracterizam os principais grupos funcionais presentes.

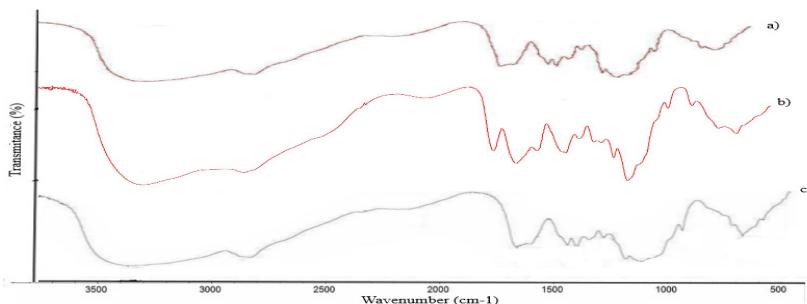


Figura 1: Espectros FTIR da Quitosana (a) CMQ (b) e QTS (c).

Observa-se na quitosana uma banda intensa em 3426 cm⁻¹ devido ao estiramento –OH que se sobrepõe ao estiramento amino nessa região, uma banda em 1590 cm⁻¹ referente a flexão –NH (amida II), estiramento C=O (amida I) do grupo acetamida, proveniente da quitina, devido a incompleta desacetilação em 1656 cm⁻¹ [5]. A CMQ mostrou o aparecimento da banda por volta de 1730cm⁻¹ indicando a interação de dímeros carboximetílicos (O=COH...O=COH). Pode-se observar que o pico característico da amida I se deslocou de 1656cm⁻¹ para por volta de 1620cm⁻¹ devido a formação de interações do tipo ligação de hidrogênio entre o grupo amida e o carboximetílico (O=CNH<sub>2</sub>...O=COH) [6] constatando que a modificação ocorreu com sucesso. Observa-se a modificação por ao aparecimento do pico em 617 cm⁻¹, referente ao estiramento C-O-S, já o pico referente ao estiramento S=O pode-se estar sobreposto aos picos da quitosana.

A Fig.2 representa o espectro de RMN da amostra de CMQ onde é possível visualizar os picos que caracterizam a modificação. Nele pode-se observar o sinal em δ=2.065 ppm, devido aos átomos de hidrogênio metílicos dos grupos acetamido (-NH-CO-CH<sub>3</sub>) da estrutura da quitosana. Dos anéis de glucosamina há um sinal entre δ=3.10 – 3.23 ppm do átomo de hidrogênio do C<sub>2</sub> da glucosamina desacetylada (1 próton). Ainda para os anéis de glucosamina há sinais em δ=3.65-3.80 ppm e δ=3.80-3.97 ppm e o sinal agudo em δ=3.641 ppm todos originados da ressonância dos átomos de hidrogênio de C<sub>3</sub> e C<sub>6</sub> e do C<sub>2</sub> da glucosamina acetilada (6 prótons).

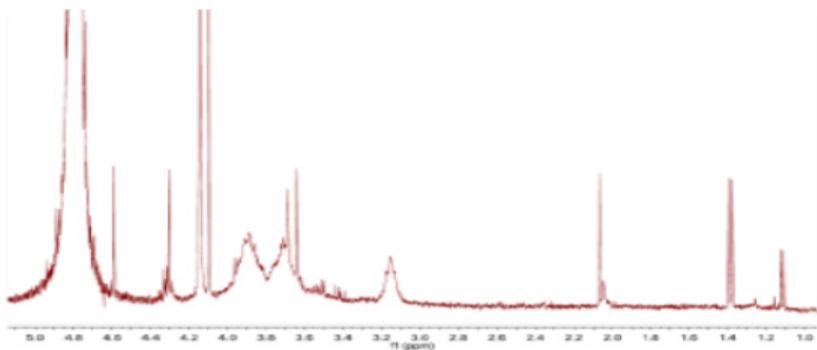


Figura 2: Espectro de RMN da amostra de CMQ.

Sobre o grupo carboximetílico, sua presença é indicada pelo sinal  $\delta=4.09$ - $4.16$  ppm, sinais duplos agudos e o sinal mais amplo em torno de  $\delta=4.320$  ppm, ambos relacionados aos grupos hidroxila C<sub>3</sub> e C<sub>6</sub> (1 e 2 prótons respectivamente) que foram consumidos na reação de O-carboximetilação (-O-CH<sub>2</sub>-COO<sup>-</sup>). O sinal observado em  $\delta=4.591$  ppm é um indicativo de que a reação de O-carboximetilação ocorreu no grupo hidroxila do C3 (1próton). O espectrograma não fornece nenhuma indicação de sinais na região entre  $\delta=3.20$  e  $3.55$  ppm sugerindo que os grupamentos amino não foram N-carboximetilados (sem formação de -N-CH<sub>2</sub>-COO<sup>-</sup>) sobre essas condições reacionais. A preservação dos grupos amino é ainda assegurada pela falta de sinais significativos entre  $\delta=3.20$  e  $3.50$  ppm do espectro, característicos da presença de grupos N-carboximetilados nos anéis de glucosamina. Estes sinais concordam com espectros previamente publicados (BORSAGLI, 2015).

Os estudos realizados para avaliar o potencial de adsorção demonstraram que as amostras modificadas apresentaram um baixo tempo de contato, onde o equilíbrio foi atingido em até 30 minutos, com uma boa taxa de remoção de cádmio, os derivados funcionais removeram mais metal do que a amostra pura nos três meios estudados, indicando que os novos substituintes possuem uma maior afinidade pelos íons metálicos e potencializam sua atividade, como pode ser visto na Tabela 1 abaixo.

Amostra	pH	Porcentagem de adsorção
Quitosana	5	43%
	7	49,3%
	8,5	51%
CMQ	5	64,1%
	7	77,2%
	8,5	79,6%
QTS	5	51%
	7	63%
	8,5	68%

Tabela 1: Porcentagem de adsorção das amostras nos pH's estudados.

Através dos dados da Tabela 1 é possível observar que a CMQ possui uma maior taxa de remoção nos três pH's estudados, com percentuais acima de 60% indicando ser o melhor material dentre os utilizados para a remoção de cádmio em solução .

Para as amostras modificadas foi determinado a qual modelo cinético ambas obedeciam no pH de 8,5 onde a taxa de remoção foi maior para ambas, para avaliar o mecanismo sob o qual o processo ocorre, e os resultados podem ser visualizados na Tabela 2 abaixo.

Cinética	Parâmetros	CMQ	QTS
1 <sup>a</sup> ordem	$q_e$	6,548	0,8940
	$K_1$	0,0019	0,0094
	$R^2$	0,0119	0,5183
2 <sup>a</sup> ordem	$q_e$	87,72	70,92
	$K_2$	0,0931	0,0116
	$R^2$	0,9973	0,9995
Difusão	$C$	85,53	79,66
	$K_{id}$	0,2353	- 0,8186
	$R^2$	0,0464	0,7208

Tabela 2: Modelos cinéticos e respectivos parâmetros.

No estudo foi possível observar que as amostras obedecem ao modelo de pseudo segunda ordem, pois apresentam os maiores índices de correlação, com todos acima de 0,9. Com isso pode-se afirmar que o processo ocorre por quimiossorção, ou seja, formação de ligações através do compartilhamento de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato [8].

Após a determinação do modelo cinético foram realizados estudos para determinar a isoterma a qual os materiais seguem, usando concentrações de

cádmio entre 50 ppm e 500 ppm durante o estudo, os resultados podem ser vistos na tabela 3.

Isoterma	Constantes	QTS	CMQ
Langmuir	<b>KL</b>	0,0181	0,0144
	<b>Q<sub>máx</sub></b>	277,8	476,2
	<b>RL</b>	0,4968	0,5533
	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>0,9756</b>	0,9443
Freundlich	<b>KF</b>	13,089	18,879
	<b>nf</b>	1,811	1,8807
	<b>1/nf</b>	0,5521	0,5317
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,962	<b>0,9955</b>

Tabela 3: Parâmetros das isotermas para QTS e CMQ.

A partir dos resultados é possível observar que a amostra de CMQ obedece a isoterma de Freundlich, indicando que o processo pode ocorrer em monocamada ou multicamada e que a superfície do adsorvente é energeticamente heterogênea, ou seja, os sítios presentes possuem intensidade de interação diferente com o adsorvato. É possível também observar o parâmetro  $Q_{\text{máx}}$  de Langmuir, que informa a quantidade máxima de metal adsorvida por monocamada, para a CMQ o parâmetro demonstrou um elevado valor, acima dos dados relatados para a quitosana pura e de outros materiais. Para a amostra de QTS é possível observar que a mesma obedece ao modelo de Langmuir, que diz que o processo ocorre em uma monocamada e que os sítios de adsorção são uniformes. O parâmetro  $Q_{\text{máx}}$  para a amostra também foi elevado indicando uma elevada taxa de remoção por monocamada.

## CONCLUSÕES

Após a realização do trabalho foi possível concluir que a quitosana foi modificada com sucesso, fato confirmado através dos espectros no infravermelho, e que as amostras possuem uma excelente taxa de remoção na faixa de pH estudada, adsorvendo acima de 50% de cádmio presente. Pelos dados cinéticos foi possível concluir que o modelo ao qual obedecem é o de pseudosegunda ordem, o que indica que o processo ocorre via quimiossalção. Através dos dados das isotermas foi observado que a CMQ obedece a isoterma de Freundlich e a QTS ao modelo de Langmuir, e ambas as amostras tiveram valores de  $Q_{\text{máx}}$  elevados. Os materiais sintetizados demonstraram ser ótimos bioadsorventes com relação ao cádmio e as modificações potencializam a capacidade de adsorção da quitosana, sendo a carboximetilação a que torna o material com uma maior capacidade de remoção e, portanto, a melhor modificação para essa aplicação.

## AGRADECIMENTOS

Ao Laboratório de Química Analítica e Ambiental (LAQAM), Ao Laboratório de Química de Produtos Naturais (LQPN), a Central analítica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) pela análise de RMN e à Universidade Estadual do Ceará (UECE).

## REFERÊNCIAS

1. D. H. K. Reddy; S. M. Lee *Adv. Colloid Inter. Sci.* 2013, 201, 68-93.
2. X. G. Chen; H. J. Park *J. Carbohydr. Polym.* 2003, 53, 355–359.
3. A. F. Moraes in anais do Congresso Latino-Americano de órgãos artificiais e biomateriais, Foz do Iguaçu, 2016, Vol. 1, 9.
4. F. O. M. S. Abreu; C. Bianchinni; T. B. L. Kist; M. M. C. Forte *Polym. Inter.* 2009, 58, 1267-1274
5. K.S. Sousa; E. C. Silva Filho; C. Airoldi *Carbohydr. Res.*, 2009, 344, 1716.
6. G. M. Spinks; C. K. Lee; G. G. Wallacce; S. I. Kim; S. J. Kim *Langmuir*. 2006, 22, 9375-9379.
7. F. G. L. M. Borsagli; A. A. P Mansur; P. Chagas; L. C. A. Oliveira; H. S. Mansur *React Funct Polym.* 2015; 97; 37 - 47.
8. B. Liao; S. Wei-Yi; N. Guo; S. Ding; S. Su *Colloid. Surf: A Physicochem. Eng. Asp.* 2016, 501, 32-41.

# CAPÍTULO 4

## AGGLOMERATED BOARDS EVALUATION WITH WASTE OF POLYURETHANE SKIN AND NON-HALOGENATED FLAME RETARDANTS

Data de aceite: 01/09/2020

### Aguinaldo Oliveira Machado

Caxias do Sul University  
Caxias do Sul, Rio Grande do Sul, Brazil

### Jocelei Duarte

Caxias do Sul University  
Caxias do Sul, Rio Grande do Sul, Brazil

### Maria Fernanda de Oliveira

Unisinos University  
São Leopoldo, Rio Grande do Sul, Brazil

### Ana Maria Coulon Grisa

Caxias do Sul University  
Caxias do Sul, Rio Grande do Sul, Brazil

### Mara Zeni Andrade

Caxias do Sul University  
Caxias do Sul, Rio Grande do Sul, Brazil  
Federal Institute f Science and Technology in  
RS  
Farroupilha- RS- Brazil  
<http://lattes.cnpq.br/5494695802879086>

**ABSTRACT:** The Polyurethane (PU) is a very versatile industrially material, however a large volume of waste of PU are disposed on landfills every year. But the process mechanical recycling can be a sustainable and environmentally friendly alternative. This work search the development of agglomerated boards of industrial waste of polyurethane skin (PU) with the addition of different non-halogenated flame retardants, as well as your evaluation of reaction to fire. The compositions used were 40-50% (wt.) of industrial

waste of PUs, 30% wt. of PU resin and 20-30% wt. of different non-halogenated flame retardants. It was evidenced that the agglomerated boards with 30% ammonium polyphosphate (APP) showed the best result of reaction to fire, classified as V1 based on UL94 V Standard. The agglomerated boards with flame retardants represent good alternative to PU waste recycling, and may be used, for example, in revetments or panels for thermic and acoustic insulation for building construction.

**KEYWORDS:** Polyurethane, waste, agglomerate, flame retardant, recycling.

### AVALIAÇÃO DE PLACAS AGLOMERADAS COM RESÍDUOS DE PELE DE POLIURETANO E RETARDADORES DE CHAMA NÃO HALOGENADOS

**RESUMO:** O poliuretano (PU) é um material industrial muito versátil, no entanto, um grande volume de resíduos de PU é descartado em aterros sanitários a cada ano. Mas o processo de reciclagem mecânica pode ser uma alternativa sustentável e ambientalmente amigável. Este trabalho busca o desenvolvimento de placas aglomeradas de resíduos industriais de pele de poliuretano (PU) com a adição de diferentes retardadores de chama não halogenados, bem como a avaliação da reação ao fogo. As composições utilizadas foram 40-50% (em peso) de resíduos industriais de PU, 30% em peso. de resina PU e 20-30% em peso. diferentes retardadores de chama não halogenados. Evidenciou-se que as placas aglomeradas com polifosfato de amônio a 30% (APP) apresentaram o melhor resultado de reação ao fogo, classificado

como V1 com base no padrão UL94 V. As placas aglomeradas com retardadores de chamas representam boa alternativa à reciclagem de resíduos de PU e podem ser utilizadas, por exemplo, em revestimentos ou painéis para isolamento térmico e acústico para construção civil.

**PALAVRAS - CHAVE:** Poliuretano, resíduos, aglomerados, retardante de chamas, reciclagem.

## 1 | INTRODUCTION

Polymeric materials are very versatile in various application branches and, because of that, they can replace materials such as glass, metals, wood, ceramics and others. Polyurethane (PU) is a very versatile polymer and it has a large industrial application being used in a wide variety of applications such as paints, adhesives, flexible or rigid foams, sealants and coatings, profiles, techniques parts or in hospital and medical devices<sup>1, 2</sup>. The polyurethane skin (PUs) is an injected thermoset PU foam, with low density and covered by the skin, a solid thin layer of the same material. The PUs foam is widely used in automotive industry, and due to its wide production, also there is a large amount of industrial waste of this material for disposal <sup>3-5</sup>. Due to the high disposal costs in landfills, recycling emerges as a viable alternative to high disposal costs and the accumulation of polymeric materials in the environment <sup>6, 7</sup>.

One way for the recycling of PU waste is the mechanical recycling, where these residues can be added to new foam formulations or used in the production of polymer blends, composites or agglomerated boards <sup>8-10</sup>. Several studies are being conducted on the development of composites and agglomerates of particulate thermoset foam derived from industrial waste. Including agglomerated compositions or composites with the addition of synthetic fibers, like poly (vinyl chloride) (PVC), natural fibers like banana and wood particles that can be added to PU waste with a binder also of polyurethane, are produced aiming thermo acoustic uses in building construction <sup>1, 9-14</sup>.

For the production of composites or agglomerated boards, flakes or particulate PU must be mixed with a polyurethane prepolymer based on a diisocyanate 4,4-diphenylmethane (MDI), which will be the matrix or agglomerating agent. The proportions of MDI (polyol when it is appropriate) vary in average 5-10% (wt/wt) for single agglomerated boards and to 30-70% (wt/wt) to agglomerated boards containing charges or special additives or agglomerated composites containing natural or synthetic fibers. After adding and mixing all components, the material is placed in a mold and compressed using 20-350 kgf.cm<sup>-2</sup>, at room temperature or 40-200°C with pressing time of 5 min to 24 hours or more. The parameters of pressure, temperature and pressing time vary in large ranges depending on the size and thickness of the board to be obtained and the used components <sup>6-15</sup>.

Composites and agglomerated boards used for thermoacoustic insulation and acoustic absorption, has received a major attention when it comes to their flammability, as a measure to reduce fire risks related to polymers, the use of flame retardants has proven to be an appropriate solution<sup>16-23</sup>.

The flame retardants are additives that can be applied to many types of materials in order to provide a best reaction to fire, inhibiting or suppressing a particular stage of the combustion process of a material and prevent the fire spreading. There are various families and types of flame retardants, and its use in polymers depends on the polymer kind, the piece to be produced and its final use, they can be incorporated into the polymers before or during the final products manufacturing. It is possible to make many combinations of flame retardants according to the efficiency and cost benefit desired, therefore this is a wide and flexible area to be explored<sup>17-23</sup>.

The fire depends on heat, fuel and oxygen ( $O_2$ ), when any of these components is removed or isolated, the flame is extinguished, and these are the points that the flame retardants act by physical or chemical action. The physical action may be per endothermic action, by releasing gases or water vapor, which help cool and also reducing the  $O_2$  supply, weakening the combustion power, or through the formation of a carbonized layer in the polymer surface, protecting it of flame action<sup>17-20</sup>.

The oldest flame retardants and still more used are halogenated based on chlorine or bromine, generally combined with antimony trioxide. But they generate the release of smoke and toxic gases during its decomposition when subjected to flame, promoting environmental risks and also for the human health. Because of these reasons many education and research institutions, as well as industry, they have researched and developed new non-halogenated products to replace the halogenated<sup>18-21, 24-26</sup>. The pressure of ecological appeals and safety discussed in the last decade, mainly in the United States and Europe, led to the development of several alternatives of non-halogenated flame retardants, such as derivatives of phosphorus, ammonium, melamine and others, which in its thermal decomposition generate less smoke and do not produce toxic gases, being alternative materials of great interest for research and industrial applications<sup>18-26</sup>.

The objective of this study is the development of agglomerated boards made with industrial waste of polyurethane skin and different non-halogenated flame retardants, evaluating their properties, aiming its possible use in building construction.

## 2 | MATERIALS AND METHODS

The materials used in the formulations of agglomerated boards of PU skin were: industrials waste of PU skin (PUs) from a Caxias do Sul foams Company - RS; 4,4-diphenylmethane diisocyanate (MDI) supplied by BASF Ltd. Polyurethanes;

tin octanoate (TO) donated by a foams company of Caxias do Sul - RS; alumina trihydrate (ATH) provided by Itatex - Specialty Minerals; ammonium polyphosphate (APP) supplied by Clariant company; melamine polyphosphate (MPP) provided by regional companies.

The PUs residues were comminuted in a knife mill, Primotécnica brand, P1001 model, 4HP power, using a 18 mm sieve, the size classification of the ground wastes was carried out according to the adapted standard ABNT NM 248- 2003 [27], using a Produtest vibrating classifier, 2139 model, and a set of Tyler sieves (t) 7/8; 5/8; 1/2; 3/8 and 1/4, and sieve bottom (SB). Table 1 shows the encodings and formulations of agglomerated boards containing PUs and other components.

SAMPLES	PUs (%)	MDI (%)	ATH (%)	APP (%)	MPP (%)
PUs <sub>(70)</sub>	70	30	-	-	-
PUs <sub>(50)</sub> /ATH <sub>(20)</sub>	50	30	20	-	-
PUs <sub>(50)</sub> /APP <sub>(20)</sub>	50	30	20	-	-
PUs <sub>(50)</sub> /MPP <sub>(20)</sub>	50	30	20	-	-
PUs <sub>(50)</sub> /ATH <sub>(10)</sub> /APP <sub>(10)</sub>	50	30	10	10	-
PUs <sub>(50)</sub> /APP <sub>(10)</sub> /MPP <sub>(10)</sub>	50	30	10	-	10
PUs <sub>(50)</sub> /MPP <sub>(10)</sub> /ATH <sub>(10)</sub>	50	30	-	10	10
PUs <sub>(40)</sub> /APP <sub>(30)</sub>	40	30	-	30	-

Table 1. Encodings and formulations of agglomerated boards of PU skin (% wt/wt).

(PUs) PU skin, (MDI) 4,4-diphenylmethane diisocyanate, (ATH) alumina trihydrate, (APP) ammonium polyphosphate, (MPP) melamine polyphosphate.

The components of the agglomerated boards production were homogenized in an Paertest equipment, (model C3010) according to the following steps: (1) adding the PUs, (2) adding the MDI with Tin octanoate, (3) mixed for 2 minutes (4) adding the flame retardants, (5) mixed for 2 minutes. After the homogenization, the blend was transferred to a metal mold with 22 x 22 x 1 cm, previously sprayed with silicone and then, was hot-pressed in a hot hydraulic press Electron (model 300104-1) at 20.6 kgf.cm<sup>2</sup> and 60 °C for 10 min.

The determination of the density of the agglomerated boards of PUs and PUs with different flame retardants was evaluated according to the adapted standard ASTM D3574-11 / Test (A)<sup>28</sup>. The tests were performed in triplicate, 3 boards were produced of each formulation, and of each board 3 samples were tested. The mass of the samples was determined using an OHAUS analytical balance, with 0.01g accuracy.

The density was calculated according to Equation (1):

$$d = ((m/V) \times 1000) \quad (1)$$

where:  $d$  = density ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ),  $m$  = mass of the sample (g);  $V$  = volume of the sample ( $\text{cm}^3$ ).

The water absorption content test of agglomerated boards of PUs and PUs with different flame retardants was performed according to the adapted standard NBR 6578 - (ABNT, 1981)<sup>29</sup>. The tests were performed in triplicate, 3 boards were produced of each formulation, and of each board 3 samples were tested. The samples were weighted and then immersed in distilled water at room temperature ( $23 \pm 2^\circ\text{C}$ ) for 24 hours and then removed from the water. The surface was dried with paper towels and after weighted in an OHAUS analytical balance, with a precision of 0.01 mg.

The absorbed water content was calculated according to the Equation (2):

$$Wa = (((Hm - Dm) / Dm) \times 100) \quad (2)$$

where:  $Wa$  = water absorption (%),  $Hm$  = humid mass (g);  $Dm$  = dry mass (g).

The flammability tests of the agglomerated boards of PUs and PUs with different flame retardants were performed according to the adapted standard UL94 V (Vertical Burning) <sup>30</sup>.

This test consists in submit 5 samples of a material to a small flame in a controlled time, and then check and record the reaction to fire of these materials to assess their flammability.

The tests were performed in triplicate, 3 boards were produced of each formulation, and of each board 5 samples were tested, with dimensions of  $125 \pm 5$  mm long  $\times 13 \pm 0.5$  mm width  $\times 10 \pm 0.5$  mm thickness. The duration times of the flame in the samples were recorded after the first application of the flame ( $t_1$ ), the duration of the flame on the samples after the second flame application ( $t_2$ ), and it was evaluated if the burning of the samples if extends to the clip and if there was dripping or if the drip burn the cotton positioned below the sample. The Figure 1 illustrates the apparatus used in the Vertical Burning test according UL94 V Standard.

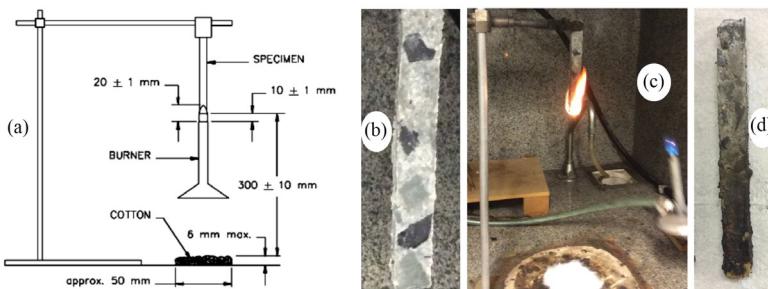


Figure 1. (a) Schematic representation of the vertical burning test by UL94 V Standard;  
 (b) Sample PU<sub>(40)</sub>/APP<sub>(30)</sub> before test; (c) Sample PU<sub>(40)</sub>/APP<sub>(30)</sub>- Test UL94 V Standard;  
 (d) Sample PU<sub>(40)</sub>/APP<sub>(30)</sub> after test - V1 classified - UL94 V.

The classification of reaction to fire of the agglomerated boards of PUs was performed, according the following criteria:

A) V0, each sample, submitted the two application of flame, can burn up to 10 seconds, that means, the sum of the 5 tested samples do not exceed 50 seconds. Furthermore, the sample cannot drip;

B) V1, each sample can burn up to 30 seconds, and the sum of the 5 tested samples should not exceed 150 seconds. In this case the sample can drop, however, the drip should not burn the cotton;

C) V2, each sample can burn up to 30 seconds, and the sum of the 5 tested samples should not exceed 150 seconds. The sample may drip and the drip can burn the cotton.

### 3 | RESULTS AND DISCUSSION

Table 2 show the values of the density of agglomerated boards of PUs by adding 20% flame retardant showed values between 432 - 488 kg.m<sup>-3</sup>, that means an increased density of 21 - 36% compared to board PUs<sub>(70)</sub>. The board Pus<sub>(40)</sub>/APP<sub>(30)</sub> showed 641 kg.m<sup>-3</sup> density, which is 80% superior than density the board PUs<sub>(70)</sub>. This increasing of density is justified due the higher density of the flame retardant's added to formulation and also the reduction of part of PUs contained in base formulation <sup>18, 24, 31-33</sup>.

Low density foams are best for sound insulation, due to the large amount of air and voids existing its internal cellular structure. However, more dense materials are more appropriate for sound absorption, because the sound speed tends to decrease according to increasing the density of a material, because it's absorbed and converted to molecular movements of the material while trying to pass through the same <sup>34</sup>. There's still a need for an appropriate balance between the mechanical and acoustic properties, that can be explained by the relationship between PU's density and resilience, when the bigger the density, the bigger will be the material's elasticity dynamic modulus, thereby, better resilience and bigger density result in a good noise impact insulation properties.

Boards	Density (kg.m <sup>-3</sup> )	Water Absorption (%)
PUs <sub>(70)</sub>	358 ± 26.30	44.9 ± 0.10
PUs <sub>(50)</sub> /MPP <sub>(20)</sub>	488 ± 45.24	32.7 ± 0.20
PUs <sub>(50)</sub> /APP <sub>(20)</sub>	460 ± 21.83	37.0 ± 0.10
PUs <sub>(50)</sub> /ATH <sub>(20)</sub>	462 ± 15.36	24.6 ± 0.20
PUs <sub>(50)</sub> /MPP <sub>(10)</sub> /ATH <sub>(10)</sub>	463 ± 39.47	32.2 ± 0.20
PUs <sub>(50)</sub> /MPP <sub>(10)</sub> /APP <sub>(10)</sub>	432 ± 15.83	35.6 ± 0.30
PUs <sub>(50)</sub> /ATH <sub>(10)</sub> /APP <sub>(10)</sub>	487 ± 17.39	34.2 ± 0.20
PUs <sub>(40)</sub> /APP <sub>(30)</sub>	641 ± 34.64	23.4 ± 0.10

Table 2. Density tests results and water absorption of agglomerated boards of PUs and PUs with different flame retardants.

As shown in Table 2, the boards of PUs with flame retardants showed results of 23.4 to 37% for water absorption, that means, values of 18 to 48% less than the water absorption to the board PUs<sub>(70)</sub>. The found values were analyzed, and the result showed a decrease of water absorption on the boards with flame retardants, this can be explained by the reduction of voids in the boards, which is linked to reducing of porous material (PUs) and the addition of flame retardants in the agglomerate formulations <sup>18, 21</sup>.

Though the boards with flame retardants have shown lower water absorption than board PUs<sub>(70)</sub>, none of these materials would be suitable for external use in construction at where for this purpose. The materials used should not present significant water absorption to avoid problems as degradation, fungi, and others. Therefore, the possible use of these materials is most appropriate in internal areas.

The flammability tests showed (Table 3) that the board of PUs without the addition of flame retardants burns with great ease, until all material is consumed by the flame, generating flaming drips even burning cotton located below the sample. The additivated PUs boards with 20% of different flame retardants, showed better resistance to fire because they had a slower burning without dripping. But the board Pus<sub>(50)</sub>/APP<sub>(20)</sub> stands out among the others, because it showed a slow-burning reaction and self-extinguishing of the flame for about 40-50 seconds, without drips. However, these results were not validated to the classification of UL94 V standard, because the burning time of the samples exceeded the stipulated 30 seconds for each sample.

The board PUs<sub>(40)</sub>/APP<sub>(30)</sub> showed the best result for fire behavior in relation to all previous samples, because it showed no dripping during burning, but there was flame self-extinguishing within 10 - 30 seconds each sample. It could be classified as V1 according to the UL94 V standard.

The reaction to fire of materials can be improved with the addition of flame retardants. Due to the PU's high flammability, the addition of flame retardants is essential for reducing fire risks, ensuring a possible utilization of PU's agglomerated boards for thermoacoustic finalities in building construction<sup>24-26</sup>.

Boards	Total Fire Time (s)	Observations
PUs <sub>(70)</sub>	>30	It burned completely, flaming drip, it burned cotton
PUs <sub>(50)</sub> /MPP <sub>(20)</sub>	>30	Low power of self-extinguishing of the flame, slow-burning and throbbing, without dripping
PUs <sub>(50)</sub> /ATH <sub>(20)</sub>	>30	Low power of self-extinguishing of the flame, slow-burning and throbbing, without dripping
PUs <sub>(50)</sub> /APP <sub>(20)</sub>	40-50	Slow burning, self-extinguishing, no drip
PUs <sub>(50)</sub> /MPP <sub>(10)</sub> /ATH <sub>(10)</sub>	>30	Low power of self-extinguishing of the flame, slow-burning and throbbing, without dripping
PUs <sub>(50)</sub> /MPP <sub>(10)</sub> /APP <sub>(10)</sub>	>30	Low power of self-extinguishing of the flame, slow-burning and throbbing, without dripping
PUs <sub>(50)</sub> /APP <sub>(10)</sub> /ATH <sub>(10)</sub>	>30	Low power of self-extinguishing of the flame, slow-burning and throbbing, without dripping
PUs <sub>(40)</sub> /APP <sub>(30)</sub>	10-30	Slow burning, self-extinguishing, without dripping

Table 3. Results of reaction to fire tests of the PUs agglomerated boards and PUs with different flame retardants.

## 4 | CONCLUSIONS

The PU's industrial waste is still considered not recyclable in most cases and so, eventually, the material is discarded in industrial landfills.

However, this initial study demonstrates that PU waste can be recycled through the confection of agglomerated boards with flame retardant, achieving a major challenge when it comes to improve the reaction to fire of thermoset PU waste, which presents a high flammability. Fact supported by the results obtained of reaction to fire by PUs<sub>(40)</sub>/APP<sub>(30)</sub> which got V1 rating according to the UL94 V standard.

It should be noted also that the progress of this study has a large potential to achieve a V0 classification of reaction to fire for these materials. And still performs a combination of these materials with other for obtainment of sandwich composites and, then evaluating its thermic, acoustic, physical and mechanical properties, and so, appointing the possible uses for these materials in the areas of building construction, automotive and others.

## **ACKNOWLEDGEMENTS**

The authors thank the collaborating companies, as well as, the Capes, CNPq, IFRS and the Caxias do Sul University.

## **REFERENCES**

1. Cruz MP, Ferreira RJP, Marinho GS. Aplicação de resíduo industrial para isolamento térmico de ambientes. In: XXIX Encontro Nacional de Engenharia de Produção; 2009 Out 6-9 Salvador, Bahia, Brasil
2. Lopes GH, Junges J, Fiorio R, Zeni M, Zattera AJ. Thermoplastic polyurethane synthesis using POSS as a chain modifier. Materials Research. 2012; 15(4): 698-704. <http://doi.org/10.1590/S1516-14392012005000085>
3. Vilar WD. Química e tecnologia dos poliuretanos: Vilar Consultoria, 2<sup>a</sup> Edição, Rio de Janeiro, 1999.
4. Gupta K, Khakha DV. Formation of integral skin polyurethane foams. Polymer Engineering and Science. 1999, 39(1):164–176. <https://doi.org/10.1002/pen.11405>
5. Abele L, Oertel G. Polyurethane Handbook: chemistry, raw materials, processing application, properties. Munchen u.a: hanser Press2 st Edition, New York, 1993.
6. Becker D, Roeder J, Oliveira RVB, Soldi V, Pires ATN. Blend of thermosetting polyurethane waste with polypropylene: influence of compatibilizing agent on interface domains and mechanical properties, Polymer Testing. 2003, 22(2):225-230. [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(02\)00086-7](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(02)00086-7).
7. Borsig C, Scienza LC, Characterization of composites based on recycled expanded polystyrene reinforced with curaua fibers. Journal of Applied Polymer Science. 2012, 128 ( 1): 653-659. <https://doi.org/10.1002/app.38236>.
8. Gonella LB, Zattera AJ, Zeni M, Oliveira RVB, Canto LB. New reclaiming process of thermoset polyurethane foam and blending with polyamide-12 and thermoplastic polyurethane. Journal of Elastomers and Plastics.2009, 41(4):303-322. <https://doi.org/10.1177/0095244309099413>.
9. Nunes MFO, Andrade MZ, Zattera AJ, Menegotto A, Paixão DX, Vergara EF. Avaliação de material com resíduos poliméricos na redução do ruído de impacto em pisos. In: XIII Encontro Nacional de Tecnologia no Ambiente Construído, 2010, Out 6-8, Canela, Rio Grande do Sul.
10. Rosa DS, Guedes CGF. Desenvolvimento de processo de reciclagem de resíduos industriais de poliuretano e caracterização dos produtos obtidos, Polímeros: Ciência e Tecnologia. 2003,13 (1): 64-71. <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282003000100012> .
11. Sanz RM, Castizo MM, Gomez RV. The performance of resilient layers made from recycled rubber fluff for impact noise reduction, Applied Acoustics. 2011, 72 (11):823-828. <http://doi.org/10.1016/j.apacoust.2011.05.004>.

12. Modro NLR, Marchi VL. Utilização de resíduos de espuma de poliuretano rígido proveniente de indústria de refrigeração como elemento de enchimento de lajes nervuradas de concreto moldadas “in loco”. Revista Tecnológica, Edição Especial ENTECA. 2009,49-55.<http://dx.doi.org/10.4025/revtecnol.v12i1>.
13. Rizzo MV, Zeni M, Nunes MFO, Grisa AMC. Response to fire, thermal insulation and acoustic performance of rigid polyurethane agglomerates with addition of natural fiber. Scientia Cum Industria. 2015,3(1):17-22. <http://dx.doi.org/10.18226/23185279.v3iss1p17>.
14. Cofferri P, Oliveira CJJ, Santana RMC., Placas com propriedades de isolamento térmico e acústico, obtidas a partir de resíduos sintéticos diversos oriundos da indústria calçadista. In: 3º Congresso Internacional De Tecnologias Para o Meio Ambiente, 2012, Abr 25-27,Bento Gonçalves,Rio Grande do Sul.
15. Nikje MMA, Hagshenas M, Garmarudi AB. Preparation and application of glycolysed polyurethane integral skin foams recycled from automotive wastes. Polymer Bulletin. 2006, 56 (2-3): 257-265. <http://doi.org/10.1007/s00289-005-0470>.
16. G1. RBSTV, Tragédia em boate no RS: o que já se sabe e as perguntas a responder. Disponível em: <<http://g1.globo.com/rs/rio-grande-do-sul/noticia/2013/01/tragedia-em-santa-maria-o-que-ja-se-sabe-e-perguntas-responder.html>>. Acesso em março 2015.
17. Gallo JB, Agnelli JAM. Aspectos do Comportamento de Polímeros em Condições de Incêndio. Polímeros: Ciência e Tecnologia. 1998, 8: 23-37.
18. Chattopadhyay DK, Webster DC. Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes, A review, Progress in Polymer Science, 2009, 34 (10): 1068-1133. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.06.002>.
19. Ribeiro LM, Ladchumananadasivam R. Flammabilidade e retardância de chama do compósito: poliéster insaturado reforçado com fibra de abacaxi (PALF). Holos. 2013, ano 29, vol. 1, 115-126.<http://dx.doi.org/10.15628/holos.2013.932>.
20. Martins PA, Valera TS, Tenório JAS. Estudo de sistemas retardantes de chama sem bromo para ABS. Polímeros. 2014, 24 (5):572-578. <http://dx.doi.org/10.1590/0104-1428.1422>.
21. Yoshida MI, Silva VR, Jacobsem BB, Sant'Anna SS, Silva MC, Carvalho CF. Rejeito Industrial da Fabricação de Alumina como Retardante de Chamas de Poliuretanos. In; VI Encontro dos Usuários de Técnicas Termo analíticas, 2013 Jul 28-30, São Carlos, São Paulo.
22. Naik AD, Fontaine G, Samyn F, Delva X, Louisy J, Bellayer S, Bourgeois Y, Bourbigot S. Outlining the mechanism of flame retardancy in polyamide 66 blended with melamine-poly (zinc phosphate). Fire Safety Journal., 2014, 70(nov 2014):46-60.. <https://doi.org/10.1016/j.firesaf.2014.08.019>.
23. Wu N, Li X. Flame retardancy and synergistic flame retardant mechanisms of acrylonitrile-butadiene-styrene composites based on aluminum hypophosphite. Polymer Degradation and Stability 2014, 105(july 2014): 265-276. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.04.011>.
24. Georlette P. Applications of Halogen Flame Retardant. In: Horrocks A R, Price D, Editors, Fire Retardant Materials, New York, 2001,p. 264-292.

25. Gao L, Guangyao G, Zhou Y, Hu L, Feng G, Xie Y. Synergistic effect of expandable graphite, melamine polyphosphate and layered double hydroxide on improving the fire behavior of rosin-based rigid polyurethane foam. *Industrial Crops and Products*. 2013, 50 (October 2013): 638-647. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.07.050>
26. Jin J, Dong Q, Shu Z, Wang W, He K. Flame retardant properties of polyurethane/expandable graphite composites. *Procedia Engineering*. 2014, 71 :304 – 309 . doi: 10.1016/j.proeng.2014.04.044
27. Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), NM 248 - Agregados – Determinação da Composição Granulométrica, 2003.
28. American Society for Testing and Material (ASTM), D3574-11 – Standard Test Methods for Flexible Cellular Materials – Slab, Bonded, and Molded Urethane Foams, Test (A): Density Test, 2012.
29. Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), NBR 6578 - Determinação de Absorção de Água em Espuma Rígida de Poliuretano para Fins de Isolação Térmica, 1981.
30. Underwriters Laboratories (UL), UL94 - Standard for Safety of Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances testing, UL94 V: Vertical Burning Test, 2006.
31. BASF The Chemical Company, Product Information - Melapur, halogen free flame retardants, 2011.
32. CLARIANT, Product Specifications - Exolit AP 422, halogen free flame retardants, 2013.
33. ITATEX Especialidades Minerais, Ficha Técnica - Hidraltex 635, 2008.
34. Ribeiro WB, Rizzo MV, Bortoluz N, Zeni M, Nunes MFO, Grisa AM C. Characterization of polyurethane skin agglomerates for acoustic insulation for impact noise. *Materials Research*. 2014, 17 (Suppl.1 ):210-215. <http://dx.doi.org/10.1590/1516-1439.226513>

# CAPÍTULO 5

## POLIURETANOS BIODEGRADÁVEIS: UMA ABORDAGEM DOS ELEMENTOS ENVOLVIDOS NO PROCESSO DE SÍNTESE

Data de aceite: 01/09/2020

### Amanda Furtado Luna

Universidade Federal do Piauí - UFPI-Campus Universitário Ministro Petrônio Portella  
Teresina - PI  
<http://lattes.cnpq.br/5753069881729882>

### Andressa Lima Delfino

Universidade Federal do Piauí - UFPI-Campus Universitário Ministro Petrônio Portella  
Teresina - PI  
<http://lattes.cnpq.br/8422057902837641>

### Glenda Kélvia Ferreira Bezerra

Universidade Federal do Piauí - UFPI-Campus Universitário Ministro Petrônio Portella  
Teresina - PI  
<http://lattes.cnpq.br/9588218955634249>

### Domingos Rodrigues da Silva Filho

Universidade Federal do Piauí - UFPI-Campus Universitário Ministro Petrônio Portella  
Teresina - PI  
<http://lattes.cnpq.br/5293235260886719>

### Fernando da Silva Reis

Universidade Federal do Piauí - UFPI-Campus Universitário Ministro Petrônio Portella  
Teresina - PI  
<http://lattes.cnpq.br/7098426281382200>

### José Milton Elias de Matos

Universidade Federal do Piauí - UFPI-Campus Universitário Ministro Petrônio Portella  
Teresina - PI  
<http://lattes.cnpq.br/9640089497766267>

**RESUMO:** Os poliuretanos (PU) fazem parte da família dos polímeros, sendo considerado um dos mais versáteis, principalmente por suas propriedades mecânicas, químicas, físicas e biológicas adaptáveis o que possibilita a incorporação de inúmeros itens para diferentes aplicabilidades, e isso é resultante da sua estrutura química. O conhecimento sobre este tipo de material já é bem disseminado, no entanto, a produção desse material de forma biodegradável e bio-renováveis vêm despertando mais interesse dentre os pesquisadores, visando a diminuição dos impactos ambientais causados por recursos não renováveis e a emissão de gases que agravam o efeito estufa. Entender os fundamentos de como funciona a química de poliuretana, avaliar como os tipos de precursores envolvidos na reação de síntese reagem e se o produto resultante é biodegradável são temas retratados neste capítulo.

**PALAVRAS-CHAVE:** Poliuretana, poliol, isocianato, biodegradável.

### BIODEGRADABLE POLYURETHANES: AN APPROACH TO THE ELEMENTS INVOLVED IN THE SYNTHESIS PROCESS

**ABSTRACT:** Polyurethanes (PU) are part of the family of polymers, being considered one of the most versatile, mainly for their adaptable mechanical, chemical, physical and biological properties, which makes it possible to incorporate numerous items for different applications, and this is a result of its structure chemistry. The knowledge about this type of material is already widespread, however, the production of

this material in a biodegradable and bio-renewable way has aroused more interest among researchers, aiming to reduce the environmental impacts caused by non-renewable resources and the emission of gases that aggravate the greenhouse effect. Understanding the fundamentals of how polyurethane chemistry works, evaluating how the types of precursors involved in the synthesis reaction react and whether the resulting product is biodegradable are themes portrayed in this chapter.

**KEYWORDS:** Polyurethane, polyol, isocyanate, biodegradable.

## 1 | INTRODUÇÃO

Em princípio, este capítulo abordará de maneira simples a forma de sintetizar poliuretanas biodegradáveis a partir dos precursores envolvidos na síntese e o processo de biodegradação.

Os poliuretanos (PU) fazem parte da família dos polímeros, sendo considerado um dos mais versáteis, principalmente por suas propriedades mecânicas, químicas, físicas e biológicas adaptáveis (MARZEC *et al.*, 2017; SU *et al.*, 2016; YEGANEH *et al.*, 2005; YILDIRIMER *et al.*, 2015; CHAUDHURI & KARAK, 2020; BARRIONI, 2014).

A partir da manipulação da estrutura química é possível utilizar a poliuretana em várias aplicações devido a sua natureza química diferenciada, o que possibilita a incorporação de inúmeros itens para diferentes aplicabilidades, sendo algumas delas o revestimento, plastificantes, engenharias de tecidos, têxteis, catálises, dispositivos biomédicos (condutores de marcapasso, cateteres, enxertos vasculares e válvulas cardíacas protéticas, dispositivos de administração de medicamentos e são materiais candidatos a substitutos ósseos) e muitas outras (JAVAID, *et al.*, 2020; AKINDOYO *et al.*, 2016; CRAMAIL *et al.*, 2013; SUAREZ *et al.*, 2007).

O desenvolvimento de PU biodegradável é um tópico importante e bastante discutido há muito tempo, principalmente por sua grande utilização e pelas questões ambientais caso estes materiais não se degradem, resultando em um grande acúmulo de resíduos (PANWIRIYARAT *et al.*, 2013).

A alternativa para uso de materiais biodegradáveis e bio-renováveis, é principalmente, diminuir impactos ambientais causados por recursos não renováveis e a emissão de gases que agravam o efeito estufa. Uma maneira de contornar este problema é a obtenção de biopolímeros ou polímeros biodegradáveis oriundos de matérias-primas de fontes renováveis, tais como: óleos e gorduras (animais e vegetais), cana de açúcar, celulose, madeiras, amido, quitina ou óleos vegetais (DESROCHES *et al.*, 2012; ZHANG e KESSLER, 2015; NAKHODA *et al.*, 2016; SU *et al.*, 2016; WU *et al.*, 2016).

## 2 | QUÍMICA DAS POLIURETANAS

O poliuretano representa uma classe de polímeros, e qualquer polímero com uma unidade de repetição de uretano é classificado como poliuretano, independentemente de outras estruturas funcionais ou poliméricas incorporadas (Figura 1).

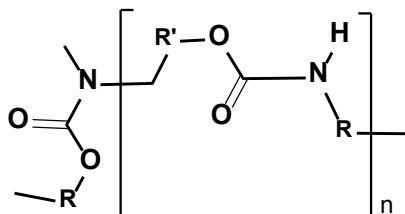


Figura 1: Estrutura da unidade de uretano dentro da cadeia de poliuretana

A versatilidade das poliuretanas é decorrente dos blocos de construção formado por poli-isocianatos, polióis e extensores de cadeia. No entanto, a inovação no desempenho do poliuretano vem da variação dos componentes de poliol e extensor de cadeia, que compreendem mais de 50% do volume da poliuretana, do que do poli-isocianatos utilizado (SONNENSCHEIN, 2015).

### 2.1 Polióis

As PUs podem ser sintetizadas usando uma vasta variedade de matérias-primas e métodos de processamento. São sintetizados propositadamente por reação de polióis com grupos hidroxila com poli-isocianatos (GHASEMLOU, et al., 2019)

As duas principais matérias-primas para a preparação de PUs são derivadas principalmente do petróleo.

A crescente conscientização sobre princípios de sustentabilidade e economia circular acabou desenvolvendo caminhos alternativos para a síntese de PUs, desenvolvendo polióis e poliuretanos de base biológica a partir de recursos renováveis, com a finalidade de minimizar a dependência de recursos finitos de petróleo e minimizar o impacto no meio ambiente (ZHANG, et al, 2020; (HUSSAIN, et al, 2020).

Entre os recursos de base biológica , os óleos (vegetais e animais) são candidatos promissores para síntese de matéria-prima devido a vantagens inerentes, como fontes amplas, renovabilidade, baixa toxicidade, baixo custo, biodegradabilidade e comodidade para uma variedade de modificações químicas (SHEN, Y. et al, 2019).

Os óleos vegetais é extraída de plantas, formados principalmente por aciltriglicerídeos e possui três ácidos graxos de cadeia longa de diferentes composições, dependendo das fontes de cada de óleo. As propriedades físicas e químicas dos óleos dependem do comprimento da cadeia e do número de ligações duplas dos ácidos graxos. Neste caso, podem passar por diversas transformações, permitindo funcionalização, como por exemplo, a introdução de grupos hidroxilos em suas estruturas químicas (ALAGI, et al, 2016; HOFFMAN, 2020; ZAREANSHAHRAKI, et al., 2020).

O único poliol natural é o óleo de mamona, os demais óleos vegetais não apresentam grupos hidroxilos que são os pontos para a reação com os isocionatos. Para esses óleos se tornarem aptos para sínteses de PUs é necessários passarem por transformações químicas (OMONOV, et al, 2017). Existem diversos métodos para preparar polióis à base de óleo vegetal, incluindo a epoxidação de óleo vegetal seguida de reação de abertura do anel, hidroformilação, ozonólise, etc (JIA, et al, 2011).

Essas reações transformam os óleos de oleaginosas como soja, girassol, canola, palma e mamona, em recursos renováveis importantes e acessíveis para a produção em larga escala de polióis necessários para a fabricação de PUs (GHASEMLOU, et al., 2019).

Sob a mesma perspectiva de desenvolver materiais biodegradáveis os polióis biodegradáveis têm sido bastante utilizados com o objetivo de reduzir o material não biodegradável (MUKHERJEE, et al. 2020).

Baseado em estudos descritos na literatura, PUs foram gerados a partir de vários polióis biodegradáveis, tais como, poli(glicolida), poli(lactida) e poli ( $\epsilon$ -caprolactona), descritos na Tabela 1, pois são propensos a serem submetidos a biodegradação por microrganismos (THANGAVELU, et al. 2020), além de apresentarem boas propriedades físicas que promovam à poliuretana melhoramento na elasticidade, resistência à tração, transparência ou baixa toxicidade (SONEIRA, et al. 2020).

Nome do poliol	Estrutura química
Polí (ε – caprolactona) - PCL	
Polí(D,L –láctica)	
Polí(glicolídeo)	

Tabela 1: Exemplos de polióis biodegradáveis

## 2.2 Pré-polímeros

Os pré-polímeros oferecem uma abordagem atraente fornecendo um grau adicional de controle sobre a estrutura de poliuretana (especialmente elastômeros), pois acredita-se que o pré-polímero permita “pré-construir” as propriedades finais do polímero e obter uma estrutura final de poliuretano mais uniforme (GUELCHER, 2008; SONNENSCHEIN, 2015).

O termo refere-se à reação de um poliol com um excesso de diisocianato, em que após todos os grupos de álcool poliol terem reagido com os grupos isocianato, resulta no excesso de funcionalidade de isocianato na matriz tornando estes grupos terminais em substituição às hidroxilas. Há duas terminologias para o excesso de isocianato deixado no produto: utiliza-se o termo “quase pré-polímero” para produtos com elevados níveis de isocianato livre (>12%), já para sistemas com baixos níveis de isocianatos livres (<12%), denomina-se “pré-polímero” (DANIEL-DA-SILVA, et al, 2008).

As principais vantagens da formação da matriz do pré-polímero são a eliminação de quaisquer problemas relativos à toxicidade do material, pois após a formação da matriz o di-isocianato não reagido pode ser removido por destilação a vácuo; e melhorar as propriedades de manuseio já que são líquidos - menor peso molecular e isocianatos livres de solvente diminuem a viscosidade geral da mistura de pré-polímero-, são estáveis em armazenamento e fornecem uma fonte de funcionalidade de isocianato com menor pressão de vapor do que os isocianatos livres, resultando em uma melhor compatibilidade entre componentes adicionais da formulação de poliuretano (SONNENSCHEIN, 2015).

O processo de reação é feito sem aquecimento, em atmosfera inerte. Isso resulta na estabilidade do isocianato e impede a polimerização adicional do pré-polímero. A mistura de reação deve ser mantida completamente isenta de água a temperaturas abaixo de 100 °C para evitar a formação de uréia e a reticulação de alofanatos e biuretos. Geralmente, usam-se estabilizantes como cloreto de benzoílo, cloreto de acetila ou ácido *p*-tolueno sulfônico para evitar essa reticulação no processo de armazenamento (GUELCHER, 2008).

### 2.3 Isocianatos

Os isocianatos representam uma classe de produtos químicos muito importantes na síntese do poliuretano. A presença da tríade única N=C=O na sua composição resulta em carbono eletrofílico e nitrogênio relativamente nucleofílico (Figura 2), isso cria uma condição vantajosa para a adição de moléculas de hidrogênio ativas e a formação de uretanos, ureias, alofanatos, biuretos e outras estruturas, representados na Tabela 2, resultando em diversos produtos, caracterizando a sua versatilidade e ampla aplicação no desenvolvimento de diferentes poliuretanas (RASPOET, G. & NGUYEN,G.,1998).

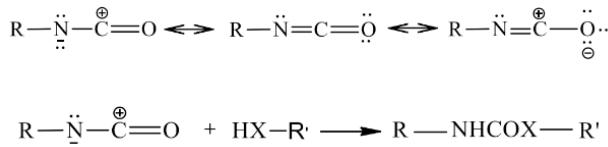


Figura 2: Representação da estrutura do isocianato ressaltando os pontos eletrofílico e nucleofílico

COMPOSTO DE HIDROGÊNIO ATIVO	PRODUTO DA REAÇÃO	ESTRUTURA MOLECULAR DA REAÇÃO
Álcool	Uretana	$\text{R}-\text{N}=\text{C}(=\text{O})-\text{OR}' + \text{R}'-\text{OH} \longrightarrow \text{R}-\text{NHCOOR}'$
Uretana	Alofanato	$\text{R}-\text{NHCOOR}' + \text{R}''-\text{N}=\text{C}(=\text{O})-\text{OR}'' \xrightleftharpoons[110^\circ\text{C}]{\Delta} \text{R}-\text{NHCOOR}'-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{OR}''$
ISOCIANATO	Água	$2 \text{R}-\text{N}=\text{C}(=\text{O})-\text{OR}' + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{R}-\text{NHCOOR}' + \text{CO}_2$
	Amina	$\text{R}-\text{N}=\text{C}(=\text{O})-\text{OR}' + \text{R}'-\text{NH}_2 \longrightarrow \text{R}-\text{NHCOOR}'-\text{NH}-\text{R}' + \text{CO}_2$
Uréia	Biureto	$\text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{R} + \text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{R} \xrightleftharpoons[110^\circ\text{C}]{\Delta} \text{R}-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{R}'$

Tabela 2: Reações de isocianatos com compostos de hidrogênio ativo

A água reage com isocianatos para formar ácido carbâmico, um composto instável que se decompõe em um gás amina e dióxido de carbono. A reação da água é explorada para sintetizar espumas de poliuretana biodegradável, onde o gás dióxido de carbono atua como um agente de expansão (como em espumas para colchão). Em altas temperaturas favorecem reações de isocianatos com grupos NH de uretas, uréias ou amidas. Algumas reações podem levar a ramificações e/ou dímeros, em isocianatos aromáticos, e trímeros em isocianatos alifáticos (SONNENSCHEIN, 2015).

### 2.3.1 Reatividade dos Isocianatos

Isocianatos aromáticos são mais reativos do que os alifáticos. Estes apresentam reatividade relativamente lenta além de ser substancialmente mais caros. Outro fator que diminui a reatividade do isocianato é o impedimento estérico (CHATTOPADHYAY & RAJU, 2007).

No caso das espumas à base de isocianatos aromáticos são consideradas termicamente menos estáveis e se decompõem em temperaturas mais baixas do que as espumas à base de isocianato alifático e/ou cicloalifáticos, devido reverterem com facilidade os grupos de uretano durante o aquecimento (VILAR, 1998). Estão listados na Tabela 3 alguns exemplos de isocianatos.

ISOCIANATOS ALIFÁTICOS	ISOCIANATOS AROMÁTICOS
Diisocianato de diciclo-hexilmetano (H <sub>12</sub> MDI)	Isocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI)
Diisocianato de hexametileno (HDI)	Diisocianato de tolueno (TDI)
1,4-diisocianatobutano (BDI)	Di-isocianato de Isoforona (IPDI)

Tabela 3: Exemplos de alguns tipos de isocianatos

## 2.4 Extensores de cadeia

As propriedades do PU, normalmente, dependem dos tipos de isocianato e polióis utilizados na síntese. Contudo, podem ser utilizados aditivos junto com o poliol e o isocianato, bem como mudanças nas condições da síntese, para obter-se uma variedade de características, o que torna apropriado para diversas aplicações (AKINDOYO et al, 2016).

Muitas vezes, é adicionada uma molécula polifuncional de baixo peso molecular (diol ou diaminas) que reage com isocianatos, chamado de “extensor de cadeia”. Estes servem principalmente como espaçador entre os poli-isocianatos vizinhos, resultando na alteração do segmento rígido, devido à formação de

ligações de hidrogênio, acarretando em mudanças nas propriedades da poliuretana, alteração na estrutura do segmento rígido e na cinética de polimerização (OPREA, 2011; HAN, et al, 2011).

## 2.5 Catalisadores

A utilização de catalisadores, como compostos organo-metálicos e aminas terciárias aumentam a taxa de reação na síntese de poliuretanais, decorrente do fato da reação do isocianato com o hidroxil ser relativamente lenta. Tal fato é reflexo da incompatibilidade de fases entre o poliol (polar e menos densa) e o isocianato (não polar e mais densa) (TILLET, et al, 2011).

Na química do poliuretano a atividade catalítica que forma ligações de uretano é convencionalmente denominada reação de “gel”, pois o resultado da reação do uretano devido ao rápido crescimento do peso molecular e ao aumento concomitante da viscoelasticidade é de gelificação. Enquanto que a reação catalisada de isocianatos com água é denominada reação de “sopro” devido à formação de dióxido de carbono, que contribui para a formação de espuma ou morfologias de espuma (SONNENSCHEIN, 2015).

Ao mesmo tempo em que os catalisadores de amina são capazes de promover reações de sopro e gel, estes também são capazes de promover inúmeras reações colaterais. A maioria dessas reações colaterais envolve a reação de isocianatos com produtos de reação já formados, e sua eficiência para qualquer reação lateral depende da concentração de isocianato, concentração de poliol, temperatura, concentração de catalisador etc (SONNENSCHEIN, 2015).

## 3 I MECANISMOS DE BIODEGRADAÇÃO DE POLIURETANA

Polímeros biodegradáveis são materiais cujas propriedades físicas e químicas se degradam e sofrem deterioração completa ao serem expostos a micro-organismos, processos aeróbicos e anaeróbicos (FRANCHETTI & MARCONATO, 2006).

As poliuretanais biodegradáveis são projetadas para sofrer degradação hidrolítica ou enzimática em produtos de decomposição não citotóxicos *in vivo*. A taxa de degradação do poliuretano pode ser modificada pelo tipo de poliol, diisocianato e extensor de cadeia e pela proporção de segmentos rígidos e flexíveis e grau de reticulação (MARZEC et al., 2017).

Os segmentos flexíveis de poliéster são suscetíveis à hidrólise *in vivo* e *in vitro* em razão das suas ligações éster (MCBANE et al., 2011), pois no processo de hidrólise há a formação de produção de degradação, são eles: ácidos α-hidroxiácidos, bem como fragmentos de uretano e uréia com grupos ácidos terminais (BARRIONI,

*et al.*, 2015; LAUBE *et al.*, 2017; MARZEC *et al.*, 2017).

Segmentos flexíveis amorfos são degradados mais rapidamente que os semicristalinos, pois exibem um aumento na captação de água, aumentando o processo de degradação por hidrólise (MATSUMURA, 2005).

Os segmentos rígidos sofrem hidrólise mais lentamente que os segmentos flexíveis. Todavia, se grupos que são suscetíveis à hidrólise estiverem no segmento rígido, a degradação iniciará a partir desse grupo (MARZEC *et al.*, 2017). Um exemplo disso ocorre quando há a incorporação de um extensor de cadeia, como o peptídeo Ala-Ala-Lys (AAK), que é reconhecível por uma enzima, e os produtos da reação são não tóxicos (MATSUMURA, 2005).

No processo de degradação por enzimas é comum observar a inserção de extensores de cadeia ao grupo rígido para tornar o processo de degradação mais favorável. Um exemplo ocorre quando há a incorporação de um extensor de cadeia, como o peptídeo Ala-Ala-Lys (AAK), que é reconhecido por uma enzima projetando o segmento rígido para ser enzimaticamente degradável (KUMAR, 2007).

As poliuretanas biodegradáveis resultantes de poli-isocianato alifático foram relatadas como biodegradáveis *in vivo* e *in vitro*, sem gerar produtos tóxicos ao final da decomposição. No entanto, para as obtidas a partir de poli-isocianato aromático o resultado da degradação hidrolítica é a liberação de poliaminas aromáticas tóxicas. Um exemplo foi relatado na preparação de espumas de poliuretanas biodegradáveis preparadas a partir de 2,4-tolueno diisocianato (TDI), que se degradam em condições fisiológicas simuladas em 2,4-tolueno diamina, que é agudamente tóxico, cancerígeno e mutagênico. O balanço dos dados atualmente disponíveis sugere que os efeitos fisiológicos das poliaminas aromáticas dependem da taxa de degradação do material, bem como da taxa de depuração dos produtos de degradação do tecido (SILVA *et al.*, 2010).

## 4 | CONCLUSÃO

Este capítulo de livro retratou os poliuretanos biodegradáveis trazendo informações sobre os precursores envolvidos na reação de síntese, dada à reatividade dos componentes químicos do poliuretano e a cinética da reação de formação do uretano, muitas outras estruturas se formam, o que pode ter efeitos significativos nos materiais finais, além da abordagem no processo de biodegradação do material.

## REFERÊNCIAS

- AKINDOYO, J. O.; BEG, M. D. H.; GHAZALI, S.; ISLAM, M. R.; JEYARATNAM, N.; YUVARAJ, A. R. **Polyurethane types, synthesis and applications – a review.** RCS Advances, 2016.

ALAGI, P.; CHOI, Y. J.; HONG, S. C. **Preparation of vegetable oil-based polyols with controlled hydroxyl functionalities for thermoplastic polyurethane.** *Eur. Polym. J.* **78**, 46–60 (2016).

BARRONI, B. R.; CARVALHO, S.M.; ORÉFICE, R. L.; de OLIVEIRA A. A.R., PEREIRA, M. de M. **Synthesis and characterization of biodegradable polyurethane films based on HDI with hydrolyzable crosslinked bonds and a homogeneous structure for biomedical applications.** Materials science and engineering: C. v. 52, p. 22-30, 2015.

CHATTOPADHYAY, D. K.; RAJU, K. V. S. N. **Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications.** Progress in Polymer Science, v. 32, n. 3, p. 352–418, 2007.

CHAUDHURI, H.; KARAK, N. **Water dispersed bio-derived transparent polyurethane: Synthesis, properties including chemical resistance, UV-aging, and biodegradability.** Progress in Organic Coatings, 2020, V. 146, p. 1-11, 2020.

CRAMAIL, H.; GRAU, E.; LEBARBÉ, T.; MAISONNEUVE, L. **Structure–properties relationship of fatty acid-based thermoplastics as synthetic polymer mimics.** Polymer Chemistry. 4 (22), 5465-5604, 2013.

DANIEL-DA-SILVA, A.; BORDADO, J.C.M.; MARTIN-MARTINEZ, J.M., Moisture curing kinetics of isocyanate ended urethane quasi-prepolymers monitored by IR spectroscopy and DSC Journal of Applied Polymer Science, 107, 700–709, 2008.

DESROCHES, M.; ESCOUVOIS, M.; AUVERGNE, R.; CAILLOL, S.; BOUTEVIN, B. **From Vegetable Oils to Polyurethanes: Synthetic Routes to Polyols and Main Industrial Products.** Polymer Reviews. 52 (1), 38-79, 2012.

FRANCHETTI, S.M.M & MARCONATO, J.C. **Polímeros biodegradáveis – uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos.** Química Nova. v. 29, n. 4, 811-816, 2006.

GHASEMLOU, M., DAVER, F., IVANOVA, E. P. & ADHIKARI, B. **Polyurethanes from seed oil-based polyols : A review of synthesis , mechanical and thermal properties.** Industrial Crops & Products, 142, 2019.

GUELCHER, S.A. **Biodegradable polyurethanes: synthesis and applications in regenerative medicine tissue engineering:** Part b. volume 14, número 1, 2008. DOI: 10.1089/teb.2007.0133.

HAN, H.; WEI,F.; BROWN,J. **Preparation, Characterization, and Evaluations of Polyurethane Elastomers Based on Polyether Glycol, Toluene Diisocyanate, and Extender Chain Reagents,**Journal of Testing and Evaluation, v.39, n.3, 463–467, 2011.

HOFFMAN, S. **To print this article, please use the print button in the bottom toolbar of the web reader.** *J. Common Mark. Stud.* 38, 189–198, 2000.

HUSSAIN, I., SANGLARD, M., BRIDSON, J. H. & PARKER, K. **Preparation and physicochemical characterisation of polyurethane foams prepared using hydroxybutylated condensed tannins as a polyol source.** Industrial Crops and Products. 154, 2020.

JAVAID, M.A.; ZIA, K. M.; AMER IQBAL,A.; AHMAD, S.; NADIA AKRAM, N.; LIU, X.; NAWAZ, H.; MUHAMMAD KALEEM KHOSA, M.K.; AWAIS, M. **Utilization of waxy corn starch as an efficient chain extender for the preparation of polyurethane elastomers.** International Journal of Biological Macromolecules, v. 148, p. 415-423, 2020.

JIA, L. K.; GONG, L. X.; JI, W. J.; KAN, C. Y. **Synthesis of vegetable oil based polyol with cottonseed oil and sorbitol derived from natural source.** Chinese Chemical Letters, v. 22, p. 1289–1292, 2011.

KUMAR, H.; RADHA, J.C.; RANGANATHAIAH,C.; SIDDARAMAIAH. **Physico-mechanical and free volume behaviour of guar gum filled polyurethane/polycrylonitrile biodegradable composites.** European Polymer Journal, v. 43, n. 4, p. 1580-1587, 2007.

LAUBE, T. *et al.* **In situ foamable, degradable polyurethane as biomaterial for soft tissue repair.** Materials science and engineering C, Jena, v. 78, p. 163-174, 2017.

MARZEC, M.; KUCIŃSKA-LIPKA, J.; KALASZCZYŃSKA, I.; JANIK, H. **Development of polyurethanes for bone repair.** Materials science & engineering C, Gdańsk v. 80, p. 736-747, 2017.

MATSUMURA, S. **Mechanism of Biodegradation.** Biodegradable polymers industrial applications. England: Woodhead Publishing Limited, 2005.

MCBANE,J.E.; SHARIFPOORAB, S.; CAI, K.; LABOW, R.S.; SANTERRE, J.P. **Biodegradation and *in vivo* biocompatibility of a degradable, polar/hydrophobic/ionic polyurethane for tissue engineering applications.** Biomaterials, Toronto, v. 32, ed. 26, p. 6034-6044, 2011.

MUKHERJEE, M.; GURUSAMY-THANGAVELU, S.A.;CHELIKE, D.K.; ALAGUMALAI, A.; DAS, B. N.; JAISANKAR, S.N.; MANDAL, A. B. **Biodegradable polyurethane foam as shoe insole to reduce footwear waste: Optimization by morphological physicochemical and mechanical properties.** Applied Surface Science, v. 499, 2020.

NAKHODA, H. M.; DAHMAN, Y. **Mechanical properties and biodegradability of porous polyurethanes reinforced with green nanofibers for applications in tissue engineering.** Polymer Bulletin. v. 73, p. 2039-2055, 2016.

OMONOV, T. S.; KHARRAZ, E.; CURTIS, J. M. **Camelina (Camelina Sativa) oil polyols as an alternative to Castor oil.** Industrial Crops & Products, v.107, p. 378–385, 2017.

OPREA, S. **Effect of the long chain extender on the properties of linear and castor oil cross-linked PEG-based polyurethane elastomers** Journal of Materials Science, v. 46, n.7, 2251–2258, 2011.

PANWIRIYARAT, W.; TANRATTANAKUL, V.; PILARD, J-F.; PASETTO, P.; KHAOKONG, C. **Effect of the diisocyanate structure and the molecular weight of diols on bio-based polyurethanes** J. Appl. Polym. Sci. 130, 453-462, 2013.

RASPOET, G.; NGUYEN,G., **The Alcoholysis Reaction of Isocyanates Giving Urethanes: Evidence for a Multimolecular Mechanism.** Journal of Organic Chemistry, 63, 6867–6877, 1998. DOI:10.1021/jo9806411.

SHEN, Y.; HE, J.; XIE, Z.; ZHOU, X.; FANG, C.; ZHANG, C.; **Synthesis and characterization of vegetable oil based polyurethanes with tunable thermomechanical performance.** Industrial Crops & Products. 140, 2019.

SILVA, G. R., JÚNIOR, A. S. C., BEHAR-COEHN, F. AYRES, E., ORÉFICE, R. L., **Biodegradation of polyurethanes and nanocomposites to non-cytotoxic degradation products.** Polymer Degradation and Stability, v. 93, p. 491-499, 2010.

SONEIRA, C.S.; ARRIETA, M.P.; SESSINI, V.; PEPONI, L.; Functional properties of photo-crosslinkable biodegradable polyurethane nanocomposites. Polymer Degradation and Stability, v. 178, 2020.

SONNENSCHEIN, 2015).

SONNENSCHEIN, M.F. **Polyurethanes: science, technology, and trends.** New Jersey: John Wiley & Sons, 2015.

SU, S., GU, J.; LEE, H.; WU, C.; TSOU, C.; SUEN, M. **Preparation and characterization of biodegradable polyurethanes composites containing thermally treated attapulgite nanorods.** Polymer Bulletin, Taipei, v. 73, p. 3119-3141, 2016.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R. **Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica.** Química Nova. 30 (3), 667-676, 2007.

THANGAVELU, S. A. G.; MUKHERJEE, M.; KANNAN, L.; CHELIKE, D. K.; SULTHANA, Y.R.; RAMAN, R.K.; ALAGUMALAI, A.; VAIRAMUTHU, M.; MANDAL, A.B. **Biodegradable polyurethanes foam and foam fullerenes nanocomposite strips by one-shot moulding: Physicochemical and mechanical properties.** Materials Science in Semiconductor Processing, v. 112, 2020.

TILLET,G; BOUTEVIN, B AMEDURI, B. **Chemical reactions of polymer crosslinking and post-crosslinking at room and medium temperature.** Progress in Polymer Science v.36, n.2, 191-217, 2011.

VILAR, W. D. **Química e Tecnologia dos Poliuretanos.** 2<sup>a</sup> ed. Vilar Consultoria, 1998. Acesso em 12/07/2020 <[www.poliuretanos.com.br](http://www.poliuretanos.com.br)>

WU, C.; TSOU, C.; TSENG, Y.; LEE, H.; SUEN, M.; GU, J.; TSOU, C.; CHIU, S. **Preparation and characterization of biodegradable polyurethanes composites filled with silver nanoparticles-decorated graphene.** Journal of polymer research. n. 263, v. 23, 2016.

YEGANEH, H.; LAKOURAJ, M. M.; JAMSHIDI, S. Synthesis and characterization of novel biodegradable epoxy-modified polyurethane elastomers. **Journal of polymer science**, Tehran, v. 43, ed. 14, p.2985-2996, 2005.

YILDIRIMER, L.; BUANZ, A.; GAISFORD, S.; MALINS, E. L.; BECER, C. R.; Moiemen, N.; Reynolds, G. M.; Seifalian, A.M. **Controllable degradation kinetics of POSS nanoparticle-integrated poly( $\epsilon\epsilon$ -caprolactone urea) urethane elastomers for tissue engineering applications.** Scientific reports. v. 5, n. 15040, 2015.

ZAREANSHAHRAKI, F.; LU, J.; YU, S.; KIAMANESH, A. **Progress in Organic Coatings**  
**Development of sustainable polyols with high bio-renewable content and their**  
**applications in thermoset coatings.** v.147, 2020.

ZHANG, C.; KESSLER, M. R. **Bio-based Polyurethane Foam Made from Compatible Blends of Vegetable-Oil-based Polyol and Petroleum-based Polyol.** ACS Sustainable Chemistry & Engineering. 3, 743-749, 2015.

ZHANG, J., HORI, N., TAKEMURA, A. **Influence of NCO/OH ratio on preparation of four agricultural wastes liquefied polyols based polyurethane foams.** Journal Pre-proof., 2020.

# CAPÍTULO 6

## CARACTERIZAÇÃO DA *PHORMIUM TENAX* PARA USO COMO REFORÇO EM COMPÓSITO DE POLIPROPILENO

Data de aceite: 01/09/2020

Data de submissão: 05/06/2020

Fábio Furtado

Universidade Federal do Paraná  
Curitiba – Paraná

<http://lattes.cnpq.br/4981883802601095>

Thais Helena Sydenstricker Flores-Sahagun

Universidade Federal do Paraná  
Curitiba – Paraná  
<http://lattes.cnpq.br/1075695773132068>

Talita Szlapak Franco

Universidade Federal do Paraná  
Curitiba – Paraná  
<http://lattes.cnpq.br/2573597518459918>

Harrison Lourenço Corrêa

Universidade Federal do Paraná  
Curitiba – Paraná  
<http://lattes.cnpq.br/1852858066847211>

**RESUMO:** A *Phormium tenax* é uma fibra vegetal hidrofílica pouco estudada e com boa resistência mecânica. Por causa disto, no presente trabalho foi realizada a caracterização química das folhas de *Phormium tenax* e suas fibras apresentaram 44,27% celulose, 13,20% de hemicelulose, 15,02% de lignina, 23,4% de extractos totais e 4,11% de cinzas. Quanto aos seus nutrientes, o carbono com 72,2%, e o oxigênio com 22,5% constituem os elementos básicos da fibra. Seus macro e micronutrientes ajudam nas propriedades da fibra. A hidrofilicidade da fibra é de  $87,99 \pm 2,56\%$ .

2,56%. Essas características ao lado seu formato físico foliar a tornam uma boa alternativa para aplicação direta em compósitos poliméricos, com resistência mecânica e adicionar uma possível atividade antioxidante aos materiais compósitos feitos a partir dela.

**PALAVRAS-CHAVE:** Hidrofilicidade, nutrientes, celulose, aspectos físicos.

CHARACTERIZATION OF *PHORMIUM TENAX* FOR USE AS REINFORCEMENT IN PP COMPOSITES

**ABSTRACT:** *Phormium tenax* is a hydrophilic vegetal fiber little studied and with good mechanical resistance. Because of this, in the present work the chemical characterization of the leaves of *Phormium tenax* was carried out and its fibers presented 44.27% cellulose, 13.20% hemicellulose, 15.02% lignin, 23.4% of total extracts and 4.11% ash. As for its nutrients, carbon with 72.2% and oxygen with 22.5% are the basic elements of the fiber. Its macro and micronutrients help in the properties of the fiber. The hydrophilicity of the fiber is  $87.99 \pm 2.56\%$ . These characteristics alongside its physical leaf shape make it a good alternative for direct application in polymeric composites, with mechanical resistance and adding a possible antioxidant activity to the composite materials made from it.

**KEYWORDS:** Hydrophilicity, nutrients, cellulose, physical aspects.

## 1 | INTRODUÇÃO

Segundo Miraoui e Hassis (2012) as fibras vegetais quando comparadas às fibras tradicionais de vidro ou de materiais minerais inorgânicos, possuem diversas vantagens, dentre elas baixo custo, baixa densidade, menor abrasividade aos equipamentos, redução da agressão ao meio ambiente e biodegradabilidade. Ademais, fibras vegetais despertam o interesse no mercado, devido à economia de energia e possibilidade de serem recicladas quando inseridas em compósitos poliméricos após o fim de vida útil do componente (PERVAINZ; SAIN, 2003). O 15º Congresso Brasileiro de Polímeros (15º CBPol), sediado em Bento Gonçalves, RS, Brasil, durante os dias 27 e 31 de outubro, chamou a atenção para a necessidade de proteção ambiental, desenvolvimento de biocompósitos e pela busca de materiais que apresentem boas propriedades físicas e uma boa relação com o meio ambiente, com a redução de impactos negativos. Alguns estudos feitos com fibras vegetais são: taquara-lixa (*Merostachys skvortzovii Sendulsky*) (BORGES NETO, 2014), a fibra de coco (*Conus nucifera*) (RAMÍREZ, 2010), o capim-dos-pampas (*Cortaderia selloana*) (CALDONAZO, 2017), a jacitara (*Desmoncus polyacanthos Mart.*) (SILVA, 2017) e a paina (*Chorisia speciosa*) (LEAL, 2018).

A *Phormium tenax*, conhecida em maori como *Harakeke* e em português como fórmio ou cânhamo-da-Nova-Zelândia; é uma fibra vegetal pertencente à família das *Hemerocallidaceæ*. Ela é oriunda da Nova Zelândia e ilhas adjacentes. Ela cresce espontaneamente em diversas situações, desde várzeas pantanosas a encostas de morros, com altitudes variando desde o nível do mar até 1.200 m (MEDINA; AGUIRRE; CORREIA, 1947). Ela é uma planta vigorosa com rizomas bem desenvolvidos, classificada como folhagem pelos jardineiros, apresentando variedades de folhas avermelhadas, verdes ou variegadas (usada para fins ornamentais). Ela se adapta aos climas equatorial, oceânico, subtropical e tropical (PATRO, 2014).

Algumas aplicações de suas fibras podem ser encontradas, como em compósitos de resina epóxi reforçados por fibras polpadas de *Phormium tenax* (GUEN; NEWMAN, 2007; ROSA) ou com fibras *in natura* (SANTULLI; SARASINI, 2010) ou como reforço em compósitos de polipropileno (SILVA et al., 2018; PUGLIA et al., 2013). Sua composição é dependente da área de crescimento, das condições climáticas, da idade da planta e do modo de processamento e extração de suas fibras (ROSA; SARASINI; SANTULLI, 2010). Por esse motivo, o objetivo deste trabalho é caracterizar as propriedades das folhas de *Phormium tenax* para uso como reforço de compósitos de polipropileno e verificar a viabilidade do material em aplicações estruturais.

## 2 | EXPERIMENTAL

As amostras de folhas de *Phormium tenax* são provenientes da cidade de Quatro Barras, Paraná. Ela se situa a uma altitude acima de 900 m, com latitude aproximada de 25° Sul e longitude de aproximadamente 49° Oeste, cujo clima é subtropical. A coleta ocorreu na primeira semana de outubro de 2018, na estação da primavera no hemisfério Sul e em uma época de chuvas frequentes. O processo de secagem das folhas foi feita naturalmente em exposição ao sol durante dois meses. As amostras foram preparadas de acordo com os procedimentos da norma TAPPI T257 sp-14 (TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRY, 2014). Uma folha da fibra foi cortada manualmente em pedaços e então moída em moinho de facas da marca Marconi. A serragem dela utilizada no experimento foi aquela retida pela peneira malha 60. Para o teor de umidade foi usada a norma TAPPI T264 cm-97 (TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRY, 1997); para o teor de cinzas a norma TAPPI T211 om-16 (TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRY, 2016); para os extrativos totais a norma TAPPI T204 cm-17 (TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRY, 2017) e para a lignina Klason ou lignina insolúvel a norma TAPPI T222 om-15 (TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRY, 2015). Para a lignina solúvel foi usado o método de Goldschimid (1971), com o conteúdo filtrado aferido em 1.000 ml de água destilada por espectroscopia de ultravioleta. O equipamento utilizado foi um espectômetro UV1800, da Shimadzu e o software UV Probe Photometric, versão Probe 2.33. A lignina total é a soma da lignina solúvel com a insolúvel. Os teores de celulose e hemicelulose foram determinados pela norma NREL/TP510 (NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY, 2012) foi utilizado o cromatógrafo Shimatzu modelo LC10AD em coluna Rezex e foi usado o software Lansolution da Shimadzu. O teste de hidrofobicidade da *Phormium tenax* foi realizado conforme o experimento de Ribeiro, Rubio e Smith (2003). O experimento foi realizado no Laboratório de Polímeros do Departamento de Engenharia Mecânica da UFPR. A serragem da *Phormium tenax* utilizada foi a que ficou retida entre as peneiras malha 40 e 60. Ela foi secada em estufa a 100 °C por 24 horas. Para o experimento foi utilizado um grama da fibra pesada em balança digital, 20 ml de água destilada e 10 ml de hexano. A água destilada e o hexano foram acondicionados em um bêquer e em seguida a serragem foi adicionada. A mistura foi agitada manual e ininterruptamente por três minutos e, cessada a agitação, mantida em repouso por cinco minutos. Passado o período de repouso, o material aderido ao óleo foi recolhido com a ajuda de uma espátula de aço inox e depositado em um pequeno recipiente de vidro, enquanto o material aderido à agua foi mantido no bêquer. Ambos os materiais foram mantidos em estufa aquecida a 100 °C durante 24 horas. Decorrida às 24 horas, as amostras

foram pesadas em balança digital. O experimento foi realizado em quadruplicata e para a definição do percentual de hidrofobicidade foi utilizada a equação (1), sendo m a massa da fibra em g, conforme o subíndice aderido ao óleo e à água:

$$\% \text{ de hidrofobicidade} = \frac{m_{\text{fibra em óleo}}}{m_{\text{fibra em água}} + m_{\text{fibra em óleo}}} \times 100 \quad (1)$$

A *Phormium tenax* foi submetida a ensaios de espectroscopia por energia dispersiva de raios-X (EDS) com o objetivo de verificar a presença de elementos, sais minerais presentes na composição das cinzas, para analisar posteriormente a influência deles nas propriedades dos compósitos. O equipamento usado para o EDS foi o microscópio da marca Tescan, modelo VEGA3, com uma tensão elétrica de aceleração entre 10 e 20 kV. A EDS durou entre cinco a dez minutos. A caracterização química foi realizada em triplicata, enquanto que o teste de hidrofobicidade e a EDS em quadruplicata.

### 3 | RESULTADO E DISCUSSÃO

Conforme Barbosa (2011) e Franco (2010), as fibras vegetais são estruturas alongadas de secção transversal vazada com geometria aparentemente uniforme e com pequeno diâmetro em relação ao comprimento e que uma de suas possíveis classificações é o de folhas, isto é, são originárias das folhas. Em geral, uma folha pode ser constituída de inúmeras fibras conjuntas, estruturas alongadas que formam feixes de fibras, como vistas na FIGURA 1. Cada marca de linha representa uma fibra e juntas formam um feixe de fibras, fazendo com que quando seca a superfície fique rugosa.



Esc. 1:3,7 mm

FIGURA 1 – Aspecto visual de uma folha seca de *Phormium tenax* cortada em pedaços iguais

Fonte: Os autores, 2020.

As folhas de *Phormium tenax* costumam ser formadas por duas regiões, na qual a primeira é a base formada por bordas dobradas, denominada pecíolo (*l* ), e

a segunda a seção ereta, ou seja, região em que as bordas estão abertas e retas (MEDINA; AGUIRRE JÚNIOR; CORREIA, 1947). Juntas as duas seções formam o comprimento da folha ( $l$ ) conforme FIGURA 2. Segundo a escala da figura, o comprimento do pecíolo da folha foi de aproximadamente 0,75 m e o comprimento total em torno de 1,96 m. As folhas podem ser maiores e o comprimento médio das folhas é superior a 1,75 m [10].

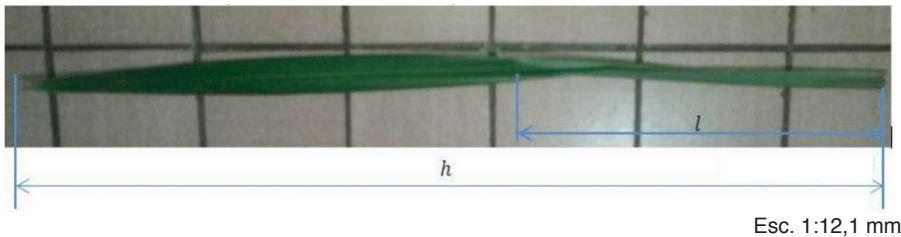


FIGURA 2 – Aspecto visual de uma folha *in natura* integral antes de passar pela secagem

Fonte: Os autores, 2020.

Outros aspectos visuais importantes são a geometria e a formação estrutural da fibra. Da seção estrutural participam o comprimento e a largura celular, a espessura, a geometria e o ângulo espiral (também chamado de ângulo de convolução ou fibrilar) (BLEDZKI; REIHMANE; GASSAN, 1996). Embora Bledzki, Reihmane e Gassan (1996) analisassem esses aspectos em nível fibrilar e celular, é possível analisar em um nível macroscópico a presença da formação desses parâmetros. Na FIGURA 3 é possível visualizar o ângulo de convolução da *Phormium tenax* pelo efeito espiralado da borda se enrolando para dentro de si.



Esc: 1:1 mm

FIGURA 3 – Aspecto visual do ângulo de convolução (espiral) de seções de uma folha de *Phormium tenax*.

Fonte: Os autores, 2020.

Os resultados mostrados na TABELA 1 correspondem à média da triplicata das análises com o desvio padrão. O teor de umidade foi em torno de 11%, sendo este valor influenciado pelas condições climáticas bem como de armazenamento do material (MAYANDI et al., 2016). Por ser considerada uma gramínea, o valor de 4,11% de cinzas se encontra dentro da média encontrada por Accioly (1974), que ao analisar 100 gramíneas e encontrar em 79% delas teores de cinza entre 4,01-8%. A *Phormium tenax* apresentou o maior teor de extractivos totais (23,4%) na TABELA 1. Uma possível explicação para isso é por ela ser planta arbustiva folhosa suscetível ao ataque por insetos, fungos e outros patógenos (WEHI; CLARKSON, 2007). Os extractivos fazem parte da fração não estrutural e que pode ser facilmente removida por água ou outros solventes; herbáceas apresentam uma maior quantidade destes materiais do que lenhosas, sendo por esta razão, mais fácil o pré-tratamento destes materiais para posteriores aplicações (SLUITER et al., 2010). Os macroconstituíntes das fibras vegetais são a fração celulósica, ou seja,  $44,27\% \pm 0,97\%$  de celulose e  $13,2\% \pm 0,31\%$  de hemicelulose e a lignina. Estes componentes apresentam uma função estrutural na planta, formada por feixes de microfibrilas de celulose envoltos por lignina para sua adesão e sustentação. O teor de lignina da fibra de *Phormium tenax* é o menor em relação às demais fibras mostradas na TABELA 1. Trabalhos feitos com compósitos reforçados por fibras de *Phormium tenax in natura* mostram que a adição de 20% de fibras em disposição unidirecional promoveu aumentos significativos nos módulos de elasticidade e resistência à tração quando comparados com puro epóxi (ROSA; SANTULLI; SARASINI, 2010). Compósitos de resina epóxi reforçados com fibras polpadas de *Phormium tenax* apresentaram um aumento de módulo de elasticidade e resistência mecânica com o aumento do teor de fibras (GUEN; NEWMAN, 2007).

Amostra	Extractivos totais (%), em etanol/tolueno (%), em etanol (%)	Lignina (%)	Umidade (%)	Cinzas (%)
<i>Phormium Tenax</i>	$23,40 \pm 0,10$ ; $10,90 \pm 0,17$ ; $1,87 \pm 0,17$	$15,02 \pm 0,61$	$10,99 \pm 0,07$	$4,11 \pm 0,01$
Capim-dos-Pampas	$7,00 \pm 0,50$ ; $5,00 \pm 1,00$ ; $0,90 \pm 0,50$	$20,00 \pm 0,80$	$14,00 \pm 1,00$	$4,10 \pm 0,03$
Paina	$2,86 \pm 0,47$ ; $2,10 \pm 0,35$ ; $1,05 \pm 0,63$	$16,20 \pm 2,50$	$10,00 \pm 0,10$	$0,85 \pm 0,03$
Jacitara	$3,98 \pm 1,00$ ; $3,07 \pm 0,23$ ; $0,91 \pm 0,52$	$16,45 \pm 0,44$	$19,09 \pm 0,99$	$1,27 \pm 0,02$
Coco	$5,82$ (RAMÍREZ, 2010)	$35,60$ (RAMÍREZ, 2010)	$7,60$ (PAZ et al., 2018)	$1,25$ (RAMÍREZ, 2010)

TABELA 1 – Composição química de algumas fibras vegetais

Fonte: Os autores, 2019.

O teste de hidrofobicidade serviu para analisar a necessidade de uso de compatibilizante e as características da fibra, como na produção de nanocompósitos, uma vez que o comportamento hidrofóbico da fibra favorece essas duas condições, pois segundo Santos, Flores-Sahagun e Satyanarayana (SANTOS; FLORES-SAHAGUN; SATYANARAYANA, 2015) há uma fraca compatibilidade entre o material lignocelulósico hidrofílico com o polímero hidrofóbico. A análise da hidrofobicidade feita nesta pesquisa aponta para uma porção hidrofílica de  $(87,99 \pm 2,56)\%$  contra uma porção hidrofóbica de  $(11,20 \pm 2,56)\%$ , completando uma porção analisada de 99,19%, com uma perda média de material da análise de 0,81%. Com isso, confirma-se a natureza hidrofílica da fibra. A sua natureza hidrofílica também aponta para a alta presença de grupos hidroxílicos higroscópicos, absorção de água nos compósitos e interferência na interface reforço e matriz, sendo que a água pode se difundir pelos defeitos dessa interface (SANTOS, FLORES-SAHAGUN, SATYANARAYANA, 2015). A natureza morfológica da *Phormium tenax* explicada por Rosa, Santulli e Sarasini (2010) ajuda a entender a natureza hidrofílica da fibra, pois eles indicam que na região central da folha as células são relativamente largas de paredes finas, cujas células são conhecidas como tecidos vasculares que permitem a livre circulação de fluídos no interior da fibra. Esta é uma região mais ampla, enquanto que na superfície externa da parede celular se concentram os componentes não celulósicos hidrofóbicos, como ceras, gorduras e impurezas que funcionam como camadas protetivas sobre a superfície da fibra, presentes em menor quantidade. Uma propriedade que se pode esperar para a *Phormium tenax* tanto por ela apresentar um alto teor de extrativos totais quanto pela sua natureza hidrofílica é de seus compósitos apresentarem uma grande atividade antioxidante.

A TABELA 2 ilustra os sais minerais, isto é, os nutrientes encontrados na fibra de *Phormium tenax*. Ao todo foram encontrados doze elementos químicos presentes na fibra *in natura*, sendo que a presença de alumínio não é um indicador benéfico à planta, pois pode indicar que o solo em que ela foi cultivada sofre de acidez, cujo pH é inferior a 5,0 para essa condição e que pode limitar o crescimento das plantas pela redução da absorção de nutrientes. Como a concentração de alumínio na fibra foi baixa não houve comprometimento no crescimento da planta e ainda que ela fosse alta, algumas plantas podem ser resistentes às suas altas concentrações (MIGUEL et al., 2010). O carbono e o oxigênio são os dois elementos não minerais essenciais encontrados em maior quantidade.

Elementos	Composição (%)
Carbono	72,2
Oxigênio	22,5
Potássio	0,1
Cálcio	<0,1
Fósforo	<0,1
Enxofre	<0,1
Manganês	<0,1
Cloro	<0,1
Ferro	<0,1
Silício	<0,1
Alumínio	<0,1
Magnésio	<0,1

TABELA 2 - Nutrientes encontrados na *Phormium tenax*

Fonte: Os autores, 2020.

Os demais componentes encontrados na fibra correspondem aos macronutrientes, com destaque para o potássio, e os micronutrientes. Os macronutrientes são necessários para a parte estrutural da planta, concedendo-a sustentação. Dos micronutrientes participam o ferro e o cloro, que atuam nas enzimas e cumprem uma função reguladora na planta; e o silício, que é um elemento benéfico que favorece o crescimento da fibra (NUNES, 2016). Dos macronutrientes participam o cálcio, que fortalece todos os órgãos da planta, bem como suas raízes e folhas, é um componente da parede celular vegetal, ativa a amilase e mantém a estrutura da planta; o fósforo, que atua na produção de energia, respiração, divisão celular e processos metabólicos da planta; o enxofre, que compõe as proteínas, alguns aminoácidos essenciais ao metabolismo energético e intervém na síntese de compostos orgânicos; o magnésio, que integra a molécula da clorofila e está diretamente ligado ao metabolismo energético da planta; e o potássio, que ativa as funções enzimáticas e mantém a turgidez celular, atuando no crescimento vegetal. Com relação ao manganês, ele é um ativador enzimático que controla reações de oxirredução essenciais à fotossíntese e síntese de clorofila (NUNES, 2016). A presença destes nutrientes interfere na qualidade das propriedades físicas e mecânicas da fibra e, por consequência, podem atuar direta e indiretamente nas propriedades dos compósitos poliméricos reforçados pela *Phormium tenax*.

## 4 | CONCLUSÕES

Dadas as propriedades preliminares levantadas por esta pesquisa, bem

como o formato físico aliado à composição química, com elevado teor de celulose e extrativos totais e a participação dos seus macro e micronutrientes, as fibras de *Phormium tenax*, demonstram ser uma boa alternativa como reforço físico na formulação de compósitos poliméricos de polipropileno. O material compósito ainda pode conter possíveis atividades antioxidantes. No entanto, dado a sua alta hidrofilicidade, é possível esperar uma alta taxa de absorção de água por parte de seus compósitos e também a interferência na adesão com a matriz de polipropileno, devido à formação de possíveis poros resultantes da evaporação da água durante o processamento do material e também pela menor adesão entre a fibra hidrofílica e a matriz hidrofóbica.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES pela concessão de bolsa de mestrado para o autor principal; ao Professor Dr. Alan Sulato de Andrade da Universidade Federal do Paraná pelo apoio prestado para a realização das análises químicas; ao Engenheiro Florestal Eraldo Bonfatti Júnior por disponibilizar as normas técnicas e pelos demais laboratoristas que ajudaram com as análises.

## REFERÊNCIAS

ACCIOLY, J. C. Cinzas em gramíneas coletadas em Fortaleza, Ceará, Brasil. **Ciência Agronômica**, Fortaleza (Ceará), v. 4, n. 1-2, p. 35-41, 1974.

BARBOSA, A. P. **Características estruturais e propriedades de compósitos poliméricos reforçados com fibras de buriti**. 2011. 160 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes (Rio de Janeiro), 2011.

BLEDZKI, A. K.; REIHMANE, S.; GASSAN, J. Properties and Modification Methods for Vegetable Fibers for Natural Fiber Composites. **Journal for Applied Polymer Science**, Nova Iorque (Estados Unidos), v. 59, n. 1, p. 1.329-1.336, 1996.

BORGES NETO, C. **Desenvolvimento de compósitos de resina epóxi e fibras de taquare-lixa (*merostachys skvortzovii sendulsky*), para aplicações estruturais**. 2014. 217 f. Tese (Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba (Paraná), 2014.

CALDONAZO, A. **Obtenção de nanocelulose de capim dos pampas e aplicação como reforço em compósitos baseados em PVA**. 2017. 72 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba (Paraná), 2017.

FRANCO, F. J. P. **Aproveitamento da fibra do epicarpo do coco babaçu em compósito com matriz de epóxi: estudo do efeito do tratamento da fibra**. 2010, 77 f. Dissertação (Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal (Rio Grande do Norte), 2010.

GOLDSCHIMID, O. Ultraviolet spectra. In: SARKANEN, K. V.; LUDWIG, C. H. **Lignins: occurrence, formation, structure and reactions**. Nova Iorque (Estados Unidos): John Wiley & Sons, 1971. p. 241-266.

GUEN, M. J.; NEWMAN, R. H. Pulped *Phormium tenax* leaf fibres as reinforcement for epoxy composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Londres (Inglaterra), v. 38, n.1, p. 2.109-2.115, 2007.

LEAL, M. R. **Preparação e caracterização de nanofibras de celulose obtidas a partir da fibra de paina e avaliação em compósitos de poli(acetato de vinila) – PVAC**. 2018. 73 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba (Paraná), 2018.

MAYANDI K et al. Extraction and characterization of new natural lignocellulosic fiber Cyperus pangorei. **International Journal of Polymer Analysis and Characterization**, Londres (Inglaterra), v. 21, n. 2, p. 175-183, 2016.

MEDINA, J. C.; AGUIRRE JÚNIOR, J. M.; CORREIA, F. A. Estudo Agrícola-Tecnológico de Diversas Variedades de *Phormium tenax Forster*. **Bragantia Boletim Técnico da Divisão de Experimentação e Pesquisas Instituto Agronômico**, Campinas (São Paulo), v. 7, n. 11-12, p. 231-241, nov./dez. 1947.

MIGUEL, P. S. B. et al. Efeitos tóxicos do alumínio no crescimento das plantas: mecanismos de tolerância, sintomas, efeitos fisiológicos, bioquímicos e efeitos genéticos. **CES Revista**, Juiz de Fora (Minas Gerais), v. 24, s.n., 2010.

MIRAOUI, I.; HASSIS, H. Mechanical model for vegetal fibers-reinforced composite materials. **Physics Procedia**, Tunes (Tunisia), v. 25, n. 1, p. 130-136, 2012.

NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY, **NREL TP/510**: Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass. Denver (Estados Unidos), 2012.

NUNES, J. L. S. Nutrientes. **Agrolink**, Porto Alegre (Rio Grande do Sul), 12 set. 2016. Disponível em: <[https://www.agrolink.com.br/fertilizantes/nutrientes\\_361443.html#](https://www.agrolink.com.br/fertilizantes/nutrientes_361443.html#)>. Acesso em: 02 jan. 2020.

PATRO, R. **Fórmio – Phormium tenax**. Curitiba (Paraná), 2014. Disponível em: <<https://www.jardineiro.net/plantas/formio-phormium-tenax.html>>. Acesso em: 22 out. 2018.

PAZ E. C. S. et al. Proceedings of the VII Brazilian Congress of Solar Energy; 2018 Apr. 17-20; Gramado, RS, Brazil.

PERVAINZ, M.; SAIN, M. M. Carbon storage potential in natural fiber composites. **Resources, Conservation & Recycling**, Toronto (Canadá), v. 39, n.1, p. 325-340, 2003.

PUGLIA, D. et al. Thermal and Mechanical characterization of *Phormium tenax* reinforced polypropylene composites. **Journal of Thermoplastic Materials**, Londres (Inglaterra), v. 27, n. 11, p. 1493-1503, 2013.

RAMÍREZ, M. G. L. et al. Preparation and characterization of biodegradable composites based on Brazilian cassava starch, corn starch and green coconut fibers. **Matéria**, Rio de Janeiro (RJ), v. 15, n. 2, p. 330-337, 2010.

RIBEIRO, T. H.; RUBIO, J.; SMITH, R. W. A Dried Hydrophobic Aquaphyte as an Oil Filter for Oil/Water Emulsions. **Spill Science & Technology Bulletin**, Londres (Inglaterra), v. 8, n.5-6, p. 483-489, 2003.

ROSA, I. M.; SANTULLI, C.; SARASINI, F. Mechanical and thermal characterization of epoxy composites reinforced with random and quasi-unidirectional untreated *Phormium tenax* leaf fibers. **Materials and Design**, Londres (Inglaterra), v. 5, n.31, p. 2.397 – 2.405, 2010.

SANTOS, L. P.; FLORES-SAHAGUN, T. H. S.; SATYANARAYANA, K. G. Effect of processing parameters on the properties of polypropylene–sawdust composites. **Journal of Composite Materials**, San Diego (Estados Unidos), v. 30, n.49, p. 3.727-3.740, 2015.

ŞEN, A. et al. Chemical composition and cellular structure of ponytail palm (*Beaucarnea recurvata*) cork. **Pereira Industrial Crops & Products**, v. 124, n. 1, p. 845-855, 2018.

SILVA, J. M. **Compósitos de poliacetato de vinila (PVAc) contendo nanofibras de celulose obtidas a partir da fibra de jacitara (Desmoncus polyacanthos Mart.)**. 2017. 118 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba (Paraná), 2017.

SILVA, W. D. M. et al. Evaluation of *Phormium Cookianum* Fibers as Reinforcements for Polypropylene-based Composites. **Journal of Natural Fibers**, Oxford (Inglaterra), v. 4, n. 16, p. 1-9, 2018.

SLUITER, J. B. et al. Compositional Analysis of Lignocellulosic Feedstocks 1. Review and Description of Methods. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington (Estados Unidos), v. 58, n. 16, p. 9.043-9.053, 2010.

TAPPI - TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY, **TAPPI T204 cm-17**: Solvent Extractives of Wood and Pulp. Atlanta (Estados Unidos), 2017.

TAPPI - TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY, **TAPPI 211 om-16**: Ash in Wood, Pulp, Paper and Paperboard: Combustion at 525 °C. Atlanta (Estados Unidos), 2016.

TAPPI - TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY, **TAPPI T222 om-15**: Acid-Insoluble Lignin in Wood and Pulp. Atlanta (Estados Unidos), 2015.

TAPPI - TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY, **TAPPI T257 sp-14**: Sampling and Preparing Wood for Analyses. Atlanta (Estados Unidos), 2014.

TAPPI - TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY, **TAPPI T264 cm-97**: Preparation of Wood for Chemical Analyses. Atlanta (Estados Unidos), 1997.

WEHI, P. M.; CLARKSON, B. D. Biological flora of New Zealand 10. *Phormium tenax*, Harakeke, New Zealand flax. **New Zealand Journal of Botany**, Waikato (Nova Zelândia), v. 4, n. 45, p. 521-544, 2007.

# CAPÍTULO 7

## CARACTERIZAÇÃO DO HIDROGEL À BASE DE POLIACRILATO DE AMÔNIO E A SUA UTILIZAÇÃO NA ADUBAÇÃO POTÁSSICA DO TOMATEIRO

Data de aceite: 01/09/2020

Data de submissão: 29/06/2020

**Ivonete Oliveira Barcellos**

Universidade Regional de Blumenau  
Blumenau - SC

<http://orcid.org/0000-0002-8725-5027>

**Raíssa dos Santos Conceição**

Universidade Regional de Blumenau  
Blumenau - SC

<http://lattes.cnpq.br/8082385280876713>

**Ana Lúcia Bertarello Zeni**

Universidade Regional de Blumenau  
Blumenau - SC

<http://orcid.org/0000-0002-9904-9861>

**RESUMO:** Vem crescendo investigações de formas alternativas para melhorar a produção de culturas agrícolas no mundo sem afetar diretamente o meio ambiente. Por outro lado, existem algumas indústrias do setor agrícola que vêm se preocupando menos com os impactos ambientais incentivando a aprovação de leis no Brasil visando a flexibilização do uso de insumos agrícolas tóxicos na agricultura. Uma forma de aperfeiçoar a produção seria com a utilização de polímeros superabsorventes, juntamente com um fertilizante necessário para a cultura, visando aumentar a quantidade de água disponível no solo e reduzindo o consumo de água potável para irrigação. Este estudo traz como proposta a utilização de um polímero superabsorvente a base de poliacrilato de amônio juntamente com

uma fonte de potássio no plantio de tomateiro. A pesquisa com duração de 04 meses obteve dados pelas técnicas de análises de DSC e IR-ATR, bem como pela determinação do pH e do grau de intumescimento do hidrogel. Também foi realizada a determinação dos índices fisiológicos de crescimento da planta. Análise de IR-ATR mostrou bandas características de acrilatos com banda de estiramento de C=O em 1681cm<sup>-1</sup> e banda larga de NH em 2900-3300 cm<sup>-1</sup>. A DSC apresentou pico endotérmico de Tm entre 208 °C - 213.42°C e possível Tg em 262,38 °C. O pH obtido foi de 5,83 para o hidrogel,e 5,80 para o solo. O grau de intumescimento atingiu até 13479% e o teor de água 99,2%. Apesar do curto período para avaliação do crescimento do tomateiro, os índices da variação no desenvolvimento e crescimento das mudas de tomateiro com a presença de Hidrogel e de KCl, evidenciaram a eficácia. O hidrogel também se mostrou eficiente na liberação de água, deixando a terra por mais tempo umedecida, permitindo a diminuição na frequência de irrigação.

**PALAVRAS-CHAVE:** Hidrogéis, Tomateiro, Poliacrilatos, Insumo agrícola.

CHARACTERIZATION OF HYDROGEL BASED ON AMMONIUM POLYACRYLATE AND ITS USE IN POTASSIUM FERTILIZER OF TOMATO

**ABSTRACT:** Investigations of alternative ways to improve the production of agricultural crops in the world without directly affecting the environment have grown. On the other hand, there are some industries in the agricultural sector that have been less concerned with environmental impacts,

encouraging the approval of laws in Brazil aiming at easing the use of toxic agricultural supplies in agriculture. One way to improve production would be with the use of superabsorbent polymers, together with a fertilizer necessary for the crop, aiming at increasing the amount of water available in the soil and reducing the amount of drinking water for irrigation. This study proposes the use of a superabsorbent polymer known as ammonium polyacrylate together with a potassium source in tomato planting. The 3-month survey presented data obtained by DSC and IR-ATR analysis techniques, as well as by determining the pH and the degree of swelling of the hydrogel. The physiological growth index of the plant was also determined. IR-ATR analysis showed characteristic bands of acrylates with C = O stretch band at  $1681\text{cm}^{-1}$  and NH broadband at  $2900\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ . DSC analysis showed an endothermic peak of Tm between  $208^{\circ}\text{C}$  -  $213.42^{\circ}\text{C}$  and possible Tg at  $262.38^{\circ}\text{C}$ . The pH obtained was 5.83, and the degree of swelling reached up to 13479% and the water content was 99.2%. Despite the short period for assessing tomato growth, the rates of variation in the development and growth of tomato seedlings with the presence of Hydrogel and KCl showed the effectiveness. The hydrogel was also shown to be efficient in releasing water, leaving the soil moist for a longer time, allowing a decrease in the frequency of irrigation.

**KEYWORDS:** Hydrogels, Tomato, Polyacrylates, Agricultural supplies.

## 1 | INTRODUÇÃO

Em 2018 o substitutivo do Projeto de Lei (PL) 6.299/2002 (BRASIL, 2002) propõe flexibilizar o uso, fabricação, liberação e regulamentação de agrotóxico, reunindo projetos que tramitavam de 1999 até 2017, prevendo a mudança do conceito de agrotóxico por “produtos fitossanitários” e retirando da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) e do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) diversas atribuições no processo de licenciamento e ampliando os poderes regulatórios do Ministério da Agricultura.

Os polímeros superabsorventes (SAP) surgiram para substituir os naturais como a polpa de celulose possuindo redes hidrofílicas com a capacidade de absorver água ou solução aquosa igual ou superior a mil vezes a sua massa (SANTOS, 2015), ultrapassando outros polímeros absorventes. A absorção dos hidrogéis é controlada e beneficia o aumento da eficiência funcional de nutrientes, microrganismos, inseticidas, herbicidas e entre outros ativos (BOGARIM, 2014).

A utilização de um hidrogel com fertilizante incorporado possibilitaria a aplicação de uma quantidade menos tóxica para o meio ambiente, diminuindo a taxa de perda e contaminação, fornecendo cuidados para a planta de uma forma sustentável além da diminuir a frequência de irrigação em áreas áridas.

Somente no Brasil foram consumidos no ano de 2014 32,3 milhões de toneladas de fertilizantes (BLEY, 2015). Segundo a legislação brasileira os fertilizantes são definidos como “substâncias minerais ou orgânicas, naturais ou

sintéticas, fornecedoras de um ou mais nutrientes das plantas”, repondo ao solo os elementos absorvidos pelas culturas. Os hidrogéis de liberação controlada de fertilizante atuam na absorção de alguns nutrientes em sua estrutura, retendo e retardando sua difusão (RABAT, 2016).

Segundo COSTA (2018), o Nitrogênio e o Potássio são dois dos maiores nutrientes utilizados na adubação de tomateiros, alterações em suas quantidades podem alterar o crescimento, desenvolvimento, produtividade e a qualidade dos frutos. Somente no Brasil, foram produzidos entre os anos de 2005 a 2011, 126.358 mil de toneladas de hortaliças, o tomate em segundo lugar após a mandioca com 4.097.481 toneladas anuais 2008 a 2010 (IBGE, 2013). O Brasil ocupa o nono lugar na produção mundial de tomate com 4.302.777 toneladas (FAOSTAT, 2013; CARVALHO, et al., 2014).

Desse modo, um dos desafios no mercado é implantar esta tecnologia dos hidrogéis na agricultura. Entretanto, precisa haver a compreensão dos mecanismos que controlam a liberação do fertilizante. Assim, este estudo preliminar teve como objetivo principal a caracterização de um hidrogel à base de Poliacrilato de Amônio (PAA) e a avaliação do seu potencial na adubação potássica do tomateiro.

## 2 | MATERIAL E MÉTODOS

Para este estudo utilizou-se hidrogel à base de Poliacrílico de Amônio (PAA), doado pela empresa Nova Brasil, Itajaí –SC, preparado em planta piloto com a mistura de Ácido Acrílico 99% com Ácido Ascórbico e  $H_2O_2$ , como catalisadores e neutralizado com Hidróxido de Amônio 24%. Como fonte de potássio foi utilizado KCl da marca Biotec e para a semeadura de tomate foi utilizado semente San Marzano da marca Isla.

### 2.1 Metodologia

#### 2.1.1 Espectroscopia de Infravermelho (IR-ATR)

Para a caracterização da estrutura molecular utilizou-se a espectroscopia no infravermelho. Para obtenção dos espectros, uma pequena quantidade de amostra foi colocada diretamente no espetrômetro de IR-ATR (Espectroscopia de Infravermelho), Bruker Vertex 70 com Platinum ATR acoplado e os espectros foram registrados à temperatura ambiente.

#### 2.1.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Para a determinação da temperatura de fusão ( $T_m$ ) e a temperatura de transição vítreia ( $T_g$ ), foi utilizado o método por calorimetria diferencial de varredura

(DSC). Os dados de DSC foram registrados entre -60 a 300 °C, sob um fluxo de N<sub>2</sub> no instrumento Parkin Elmer 8000. Uma quantidade de aproximadamente 4 mg de amostras foram encapsuladas em panelas de alumínio sendo aquecidos e resfriados em duas corridas, a uma taxa de 20 °C/min e de 10 °C/min.

### 2.1.3 Determinação do pH do Polímero e do Solo

A determinação do pH do polímero, foi realizada com análise do extrato aquoso, adaptado de NBR 13433:2007, pois devido a capacidade de absorção do polímero foi necessário uma quantidade 1400 ml de água para 6 g de polímero e deixado ferver por mais 5 min. Deixou-se resfriar até aproximadamente 32 °C e então foi medido o pH. O pH do solo foi determinado segundo método de TEIXEIRA (2017).

### 2.1.4 Estudo do Intumescimento (método gravimétrico)

Para a avaliação do intumescimento, foram colocadas amostras de polímero na estufa para serem secas em uma temperatura de 95 à 100 °C durante 1 hora, após colocados em dessecador com sílica-gel, assim repetido o procedimento até que atingisse massa constante, esta foi denominada a massa da amostra seca (Ams). Em seguida, uma quantidade de 1 g de amostra foi colocada em béquer e de 10 em 10 min adicionado 20 ml de água destilada e mantido em banho-maria a 30 °C. Amostras foram retiradas de 10 em 10 min e colocadas sobre papel filtro e assim foi pesada, para determinar a massa da amostra úmida (Amu). Este procedimento foi repetido até que a massa da amostra fosse constante e atingido o equilíbrio de intumescimento. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

Para determinação do índice de intumescimento (%I) foi utilizado o cálculo onde:

Am<sub>u</sub>: massa da amostra úmida, valor da média.

Am<sub>s</sub>: massa da amostra seca, valor da média.

$$I\%: \frac{Amu - Ams}{Ams} * 100$$

Para determinação do teor de água (TA) foi utilizado o cálculo onde:

Am<sub>u</sub>: massa da amostra úmida, valor da média.

Am<sub>s</sub>: massa da amostra seca, valor da média

$$TA: \frac{Amu - Ams}{Amu} * 100$$

### *2.1.5 Incorporação do Insumo Potássico*

O insumo potássico utilizado para a incorporação ao polímero foi KCl, pelo método de difusão, 1,5 g de polímero em um béquer contendo uma solução de 0,1413g KCl em 160 mL de água e mantido sob agitação mecânica a 30 °C por 24 h (EMBRAPA).

Para avaliar a incorporação do KCl ao polímero foram realizados testes com  $\text{AgNO}_3$ , apresentados na Figura 1. A coloração branca e turva indica a presença de KCl retido no hidrogel.

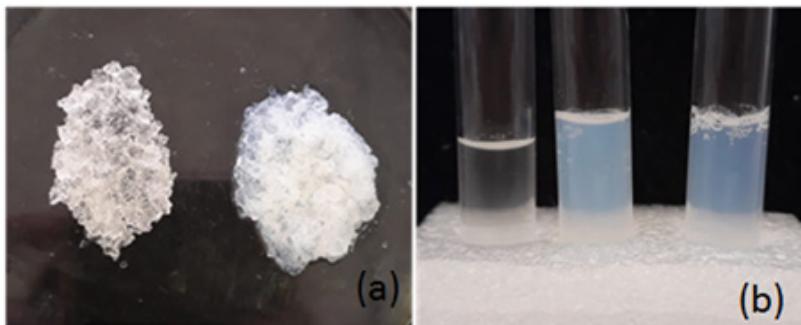


Figura 1: Teste de Detecção de KCl com  $\text{AgNO}_3$ ; (a) Polímero com KCl e polímero + KCl +  $\text{AgNO}_3$ ; (b) solução de KCl remanescente, solução de KCl remanescente com  $\text{AgNO}_3$  e solução obtida da lavagem do hidrogel com adição de  $\text{AgNO}_3$  (da esquerda para direita).

### *2.1.6 Avaliação do Crescimento do Tomateiro.*

O plantio de 07 a 09 sementes de tomate por vaso, foi realizado em casa de vegetação no dia 26 de abril e avaliou-se até o dia 26 de julho de 2019, dividiu-se em cinco diferentes condições:

- Terra e tomate;
- Terra, KCl e tomate, no qual 200 mL de uma solução de KCl 0.0095 mol·<sup>1</sup> foi adicionada sobre a terra;
- Terra, hidrogel e tomate, no qual o hidrogel foi adicionado no meio da terra (sanduíche);
- Terra, hidrogel, KCl e tomate, no qual o hidrogel juntamente com o KCl foi adicionado no meio da terra;
- Disposição diferente de hidrogel com a terra, no qual o hidrogel foi colocado na superfície.

As mudas receberam de 20 a 150 mL de água adicionada a cada dois dias, a rega ocorreu durante todo o período de avaliação, a quantidade de água variou conforme a condição do solo, do clima e temperatura no período de plantio, foi então observado o crescimento dos tomateiros diariamente no período de três meses. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

### 2.1.7 Índices Fisiológicos

#### 2.1.7.1 Taxa de Crescimento Relativo (TCR):

A TCR foi calculada por meio da razão entre o logaritmo natural da massa seca total de duas amostragens sucessivas ( $P_2$  e  $P_1$ ) e o intervalo de tempo ( $t_2$  e  $t_1$ ) entre estas duas amostragens; Unidade: g/g/dia. A taxa de crescimento relativo foi calculada com a média dos valores obtidos a partir da equação abaixo:

$$TCR = \frac{(\ln P_2 - \ln P_1)}{t_2 - t_1}$$

#### 2.1.7.2 Razão do Peso da Folha (RPF):

A RPF é um importante índice quando se deseja estudar o desempenho de uma cultivar considerando que 90% dos assimilados são produzidos na folha e transportados para o resto da planta. Este é um parâmetro fisiológico que expressa a fração de massa seca não exportada das folhas para o resto da planta. (SANTOS, 2018). A razão de peso de folhas é calculada pela razão entre a massa seca de folhas ( $M_f$ ) e a massa seca total ( $M_t$ ), de acordo com equação abaixo em g/g:

$$RPF = \frac{M_f}{M_t}$$

## 3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

A espectroscopia no infravermelho foi empregada como técnica para caracterizar o hidrogel estudado a partir de suas bandas características.

Observa-se na Figura 2 a presença das bandas características de carboxilatos no espectro, onde o estiramento assimétrico forte de C=O se encontra em  $1681\text{ cm}^{-1}$  e estiramento simétrico forte se encontra em  $1403\text{ cm}^{-1}$ , isso ocorre com a carbonila pois a frequência de absorção é reduzida devido a ressonância da ligação entre os Oxigênios. Já os estiramentos N-H, apresenta banda larga que ocorre entre  $3300\text{-}2600\text{ cm}^{-1}$ , sais de amônio como no caso do poliacrilato de amônio absorvem na faixa, entre  $2900\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ , e o dobramento forte de N-H ocorre em  $1542\text{ cm}^{-1}$ . A banda em  $1443\text{ cm}^{-1}$  demonstra estiramento CH<sub>2</sub>, e em  $1198\text{ cm}^{-1}$  de C-C (PAVIA,

*et al.*, 2010).

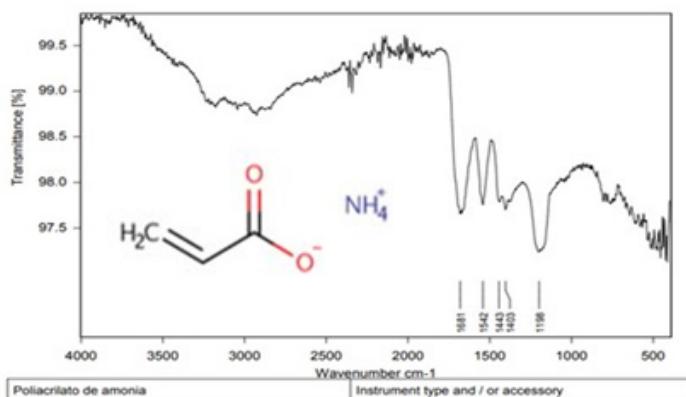


Figura 2: Espectro de IR-ATR do polímero.

Para a análise por DSC foi preparada uma amostra de hidrogel, onde foi realizado dois aquecimentos e dois resfriamentos em taxas de 20°C/min e de 10°C/min (Figura 3). A amostra do polímero apresentou pico endotérmico de Tm (temperatura de fusão) em 213,42 °C e uma possível transição Tg (temperatura de transição vítreia) em 262,38°C, devido a descontinuidade da curva observada. Com base na literatura encontram-se valores de Tg para poliacrilatos em torno de 228°C, a qual muda dependendo do grupo substituinte do hidrogênio.

Na determinação do pH do hidrogel foi obtido o valor de pH:5,83 com característica ácida, um pH ótimo para o plantio de tomate que seria entre 5,5 e 6,8 (NAIKA, *et al.*, 2006). Quanto a determinação de pH nos solos obteve-se 5,87 para o solo com somente hidrogel; 6,13 para o solo com somente KCL; 5,80 e para o solo sem KCl e sem hidrogel, o que indica que estes solos também estão na faixa de pH ótimo para o plantio de tomate, porém o solo com Hidrogel e KCl apresentou um pH mais ácido (4,55), um pouco abaixo do indicado para o plantio de tomates.

Na figura 4, verifica-se a variação da massa do hidrogel com as quantidades de água adicionada (intumescimento). Foi possível observar uma grande variação no volume da amostra do hidrogel dentro do recipiente. O hidrogel apresentou valores elevados de intumescimento chegando a 13479% e de teor de água retida no hidrogel de aproximadamente 100%. Devido esta capacidade de absorção podemos confirmar a potencialidade desse material para ser utilizado com finalidades relacionadas a manutenção de umidade de solos áridos e de difícil irrigação. Na literatura para o poliacrilato de sódio encontram-se valores de intumescimento de aproximadamente 633% e de teor de água de 99,28% (MARCONATO e FRANCHETTI, 2002).

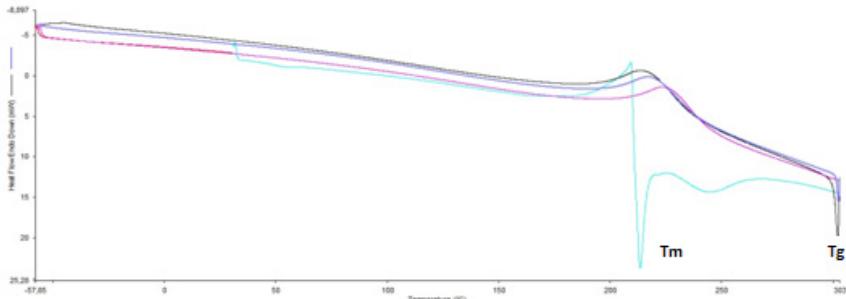


Figura 3: Curva da Análise de DSC para amostra do polímero (hidrogel).

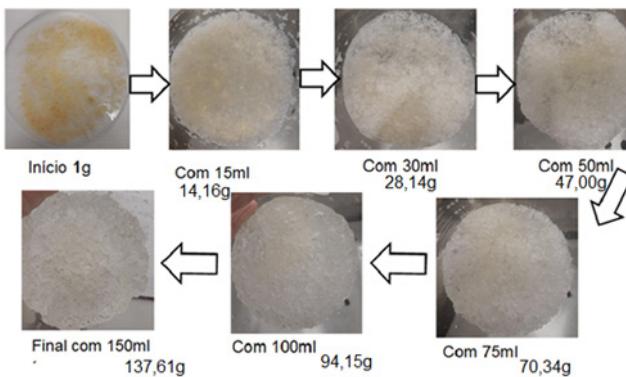


Figura 4: Evolução do intumescimento do hidrogel.

As figuras 5 a 7 mostram a evolução das mudas ao longo dos três meses. Foi observado após o 1º mês do plantio os números de mudas formados que estão apresentados na tabela 1. As mudas sobressalentes foram retiradas (poda) no 1º mês e permaneceram três mudas em cada vaso. As mudas colhidas após o 3º mês foram utilizadas para determinar o comprimento e a massa, como os índices fisiológicos.

Observou-se ao longo do tempo a evolução no crescimento das mudas, durante a avaliação do crescimento foram adicionadas semanalmente pequenas quantidades de água que chegaram a um valor total de 660 ml para as mudas com somente terra ou com terra e KCl, e um valor menor de 530 ml para os vasos contendo hidrogel. Foi observado que as mudas dos vasos com hidrogel e com hidrogel e KCl se desenvolveram mais rapidamente, necessitando de mais água ao longo do crescimento, chegando a 940 ml, em 03 meses, pois a absorção da planta era maior.



Figura 5: Muda de tomate com 1 mês. Da esquerda para direita: tomate + terra; tomate + terra + hidrogel; tomate + terra + hidrogel + KCl; tomate + terra + KCl.

T	T + H	T + H + KCl	T + KCl
33	31	19	28
48	20	39	16
43	10	34	28
<b>Média</b>	<b>41,30</b>	<b>20,30</b>	<b>24,00</b>
<b>DP</b>	<b>7,64</b>	<b>10,50</b>	<b>6,93</b>

Tabela 1: Número de mudas por vaso obtidos após 1 mês.

Legenda: T = terra, H= hidrogel. DP=desvio padrão

A figura 6 mostra o desenvolvimento das mudas com diferença em seus tamanhos, mostrando que as mudas tanto com Hidrogel como somente KCl, na terra, se desenvolveram mais que as mudas só com terra.



Figura 6: Mudas com 2 Meses de Plantio. Da esquerda para direita: tomate + terra; tomate + terra + hidrogel; tomate + terra + hidrogel + KCl; tomate + terra + KCl; muda mais afastada a esquerda com disposição diferente de hidrogel depositados na superfície.

Ao terceiro mês de plantio quando as mudas foram colhidas também foi observado o início de um cacho de botão de flor nas mudas contendo hidrogel com KCl. Segundo a literatura o tomateiro começa frutificar em 90 dias após o plantio, porém variáveis como temperatura e água podem tornar o desenvolvimento mais lento, o que acontece também quando a plantação se dá em ambiente protegido como neste, em casa de vegetação, entretanto o período ótimo para plantio de tomateiro no Sul do Brasil ocorre de agosto a dezembro, tendo em vista que o plantio deste estudo foi no outono e início do inverno (com temperaturas variando de 30 a 8 °C), isso explica o aparecimento tardio de botões de flores nas mudas e o desenvolvimento pobre de algumas delas.

As raízes apresentaram valores médios de 3 cm para somente terra, de 17,5 cm com hidrogel, de 13 cm com hidrogel + KCl e de 12,6 cm para as mudas só com KCl na terra, conforme figura 7. A tabela 2 apresenta os valores obtidos de comprimento médio das plantas por vaso na 1º poda (início) e ao final do plantio (03 meses) com as mudas colhidas, mostrando que as mudas nos vasos que continham hidrogel na terra se desenvolveram mais que os demais.

A tabela 3 mostra as massas médias das mudas do primeiro e terceiro mês de plantio. Pode-se observar a variação de massa entre as mudas, indicando também um desenvolvimento maior na presença do hidrogel, sendo o valor maior ainda quando o hidrogel foi colocado na superfície da terra (27,009g). A massa das folhas (tabela 4) reflete o desenvolvimento da planta, pois a luz absorvida pelas folhas determina a fotossíntese. Observa-se que o maior desenvolvimento da parte aérea foi também quando o hidrogel estava depositado sobre a superfície da terra (8,0684 g).

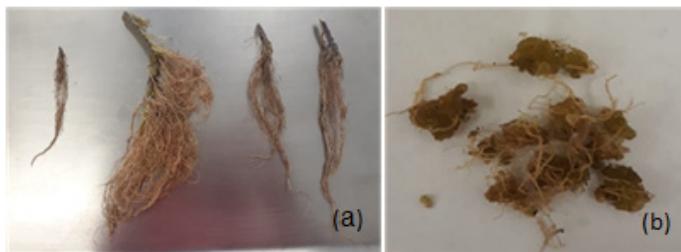


Figura 7: (a) Raízes das Mudas (da esquerda para direita: tomate + terra; tomate + terra + hidrogel; tomate + terra + hidrogel + KCl; tomate + terra + KCl). (b) Hidrogel removido das raízes e levados.

-	T (cm)		H (cm)		H + KCl (cm)		KCl (cm)	
-	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
-	7,30	22,3	8,78	55,0	9,59	36,6	7,65	29,0
-	5,90	25,3	8,67	42,2	8,31	30,6	8,15	33,3
-	5,51	22,0	6,85	53,0	8,77	36,6	8,27	42,5
					7,80	67,30		
<b>Média</b>	<b>6,23</b>	<b>23,20</b>	<b>8,10</b>	<b>50,06</b>	<b>8,61</b>	<b>42,77</b>	<b>8,02</b>	<b>34,93</b>
<b>DP</b>	<b>0,941</b>	<b>1,825</b>	<b>1,084</b>	<b>6,886</b>	<b>0,759</b>	<b>16,593</b>	<b>0,329</b>	<b>6,896</b>

Tabela 2: Valores de Comprimento (cm) Médio das Plantas por Vaso.

Legenda: T= terra, H= hidrogel DP=desvio padrão

T (g)		T + H (g)		T + H + KCl (g)		T + KCl (g)	
Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
0,029	0,719	0,071	13,849	0,085	1,425	0,051	2,335
0,024	1,016	0,056	7,905	0,075	2,281	0,039	2,991
0,021	0,699	0,016	8,129	0,082	2,063	0,052	5,572
				0,096*	27,009*		
<b>Média</b>	<b>0,024</b>	<b>0,812</b>	<b>0,047</b>	<b>9,961</b>	<b>0,085</b>	<b>1,923</b>	<b>0,047</b>
<b>DP</b>	<b>0,004</b>	<b>0,177</b>	<b>0,028</b>	<b>1,732</b>	<b>0,009</b>	<b>0,152</b>	<b>0,007</b>
							<b>1,711</b>

Tabela 3: Valores Médios de Massa (g) das Mudas do Primeiro e Terceiro Mês de Plantio.

Legenda: T= terra, H= hidrogel DP=desvio padrão \*Hidrogel na superfície

	Folha T (g)	Folha T + H(g)	Folha T + KCl + H(g)	Folha T + KCl(g)
	0,347	2,872	0,935	1,287
	0,498	4,592	0,974	2,222
	0,306	1,258	0,681	1,070
			8,0684*	
<b>Média</b>	<b>0,384</b>	<b>2,907</b>	<b>0,863</b>	<b>1,526</b>
<b>DP</b>	<b>0,101</b>	<b>1,667</b>	<b>0,202</b>	<b>0,612</b>

Tabela.4: Massa das Folhas das Mudas ao Final.

Legenda: T= terra, H= hidrogel DP=desvio padrão \*Hidrogel na superfície

Houve uma variação de TCR entre mudas com terra que foi de 0,017 g/g/dia comparando com os vasos que possuem algum tipo de incremento onde o valor médio foi de 0,069 g/g/dia, mostrando que tanto o hidrogel quanto o KCl influenciaram no desenvolvimento da planta (~74,71%), sendo ainda maior com o hidrogel. Já a RPF apresentou variação baixa(0,479-0,390g:g), (~20,3%) o que

mostra que os assimilados absorvidos das folhas são em sua maioria transportados para outras partes da planta, as quais crescem à custa das folhas (SANTOS, 2018).

## 4 | CONCLUSÕES

A análise de DSC apresentou picos endotérmicos de Tm entre 208 °C - 213,42 °C para o hidrogel, porém não se pode afirmar com certeza sua Tg. A técnica de caracterização por Infravermelho, para análise do hidrogel, apresentou bandas características de acrilatos, entretanto não é possível afirmar com certeza o tipo de poliacrilato. Com relação ao pH do hidrogel o valor obtido foi de 5,83, sendo um valor adequado para que este seja utilizado no solo. A análise do grau de intumescimento apresentou resultados satisfatórios quando comparado ao outros poliacrilatos, evidenciando que o teor de água absorvida e retida é de aproximadamente 100%. O índice de intumescimento de 13479% demonstra que ele pode ser eficiente em ambientes para irrigação. Apesar do curto período de avaliação(03 meses) a utilização do hidrogel no plantio apresentou resultados favoráveis(raízes, crescimento, TCR) no desenvolvimento das mudas na presença de Hidrogel com ou sem KCl evidenciando esta alternativa para plantio de tomate.

## REFERÊNCIAS

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **A Cultura do Tomate.** [s.d] Disponível em:< <https://www.embrapa.br/hortalicas/tomate-de-mesa/insumos>>. Acesso em: 10 mar. 2019.

BLEY, H. **Liberação, nutrição de plantas e lixiviação de potássio de fertilizante revestido.** 2015. 69 f. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Porto Alegre, 2015.

BOGARIM, E. P. A. **Uso de hidrogel no desenvolvimento de espécies nativas, visando aplicação em áreas degradadas.** 2014. 48 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) - Universidade Federal da Grande Dourados, UFGD, Dourados, 2014.

BRASIL, Senado Federal. **Projeto de lei N° 6.299 de 2002.** Altera os arts 3º e 9º da Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989, que dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins. Disponível em: <<https://www.camara.leg.br/proposicoesWeb/fichadetramitacao?idProposicao=46249>>. Acesso em: 01 de jun. 2020.

CARVALHO, C.R.F. et al. Viabilidade econômica e de risco da produção de tomate no município de Cambuci/RJ, Brasil. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 44, n. 12, p. 2293-2299, dez. 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/0103-8478cr20131570>>. Acesso em: 22 maio 2020.

COSTA, L. C. **Produtividade do tomateiro de indústria e qualidade dos frutos em função de nitrogênio e potássio.** 2018. 81 f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo), Universidade Estadual Paulista, UEP, Jaboticabal, 2018.

FAOSTAT – Food and Agriculture Organization of the United Nations **Produtividade mundial.** 2013. Disponível em: <<http://www.fao.org/faostat/en/#home>>. Acesso em: 10 de mar 2020

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Relatório da produção de lavouras temporárias dos anos 2008 a 2011.** 2013. Disponível em: <[http://seriesestatisticas.ibge.gov.br/lista\\_tema.aspx?op=0&no=1](http://seriesestatisticas.ibge.gov.br/lista_tema.aspx?op=0&no=1)>. Acesso em: 01 de jun. de 2020.

MARCONATO, J. C.; FRANCHETTI, S. M. Polímero superabsorvente e as fraldas descartáveis: um material alternativo para o ensino de polímeros. **Química Nova na Escola**, n. 15, p. 42-44, mai, 2002.

NAIKA, S. et al. **A cultura do tomate. Produção, processamento e comercialização.** Wageningen: Fundação Agromisa e CTA, 2006.

PAVIA, D. L. et al. **Introdução à Espectroscopia.** 4. ed. Washington: Cengage Learning, 2010.

RABAT, N. E.; HASHIM, S.; MAJID, R. A. Effect of Different Monomers on Water Retention Properties of Slow Release Fertilizer Hydrogel. **Procedia Engineering**, v. 148, p. 201-207, 2016.

SANTOS, D. M. M. **Análise do crescimento vegetal.** Material da disciplina de Fisiologia Vegetal, UNESP, Jaboticabal, SP, 2018. Disponível em: <<https://www.fcav.unesp.br>>. Acesso em: 22 maio 2020.

SANTOS, R. V. A. **Polímeros superabsorventes: processos de produção, aplicações e mercado.** 2015. 218 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Industrial), Universidade Federal da Bahia, UFBA, Salvador, 2015.

TEIXEIRA, P. C.; FONTANA, G. K. D. A.; TEIXEIRA, W. G. **Manual de Métodos de Análise de Solo.** 3 ed. Brasília, DF: EMBRAPA, 2017.

# CAPÍTULO 8

## PREPARAÇÃO E MEDAÇÃO DE PROPRIEDADES TÉRMICAS DO COMPÓSITO EPÓXI - PZT

Data de aceite: 01/09/2020

Data de submissão: 20/06/2020

**Victor Ciro Solano Reynoso**

Universidade Estadual Paulista  
Ilha Solteira- São Paulo

<http://lattes.cnpq.br/9800039813867116>

**Edinilton Moraes Cavalcante**

Universidade Estadual Paulista  
Ilha Solteira- São Paulo

<http://lattes.cnpq.br/3967372991649627>

por:  $k = \rho C_p$ . Das medições foi avaliado o tempo de relaxação térmica pela radiação ( $\tau_R$ ) e obtidos entre 100 e 600 seg, relacionados com a capacidade calorífica por unidade de volume; pelo método transitório os tempos  $t_{1/2}$  foram da ordem de 1000 ms é obtido a difusividade térmica ( $\alpha$ ); a condutividade térmica ( $k$ ) calculada é da ordem de 0,21 a 1,18 W/mK. Se observa que a adição do PZT no epóxi induz variações levando ao aumento das propriedades térmicas do compósito em função da composição.

**PALAVRAS - CHAVE:** Compósito, Epóxi-PZT, capacidade calorífica, condutividade térmica, difusividade térmica.

**RESUMO:** Amostras do compósito epóxi-PZT, foram preparados na forma de discos de 1cm diâmetro em dois grupos: (1) na proporção de: 1, 2, 2.5, 3, 3.5, 4 e 5 mg de PZT resultando transparentes à luz visível; (2) com maiores concentrações de 100; 250; 350; 450, 600 e 750 mg resultando opacas. Utilizou-se a resina epóxi comercial conhecida como vidro líquido e pó de PZT com diâmetro médio entre 10-15  $\mu\text{m}$ . A medição térmica foi realizada em vácuo na temperatura ambiente; é produzido o aquecimento através de um sistema que contém um substrato aquecedor implementado no laboratório. Um primeiro método, pelo aquecimento contínuo numa face da amostra foi para determinar a capacidade calorífica por unidade de volume ( $\rho C_p$ ), e o outro método, do transitório de calor produzido pela aplicação de um pulso de corrente para a determinação da difusividade térmica ( $\alpha$ ). A condutividade térmica ( $k$ ) está relacionada com as outras propriedades

PREPARATION AND THERMAL PROPERTIES MEASUREMENT OF EPOXY- PZT COMPOSITE

**ABSTRACT:** Samples of the epoxy-PZT composite were prepared in the form of 1 cm diameter discs, in two groups: (1) in the proportion of: 1, 2, 2.5, 3, 3.5, 4 and 5 mg of PZT transparent to visible light; (2) with higher concentrations of 100; 250; 350; 450, 600 and 750 mg resulting opaque. The commercial epoxy resin known as liquid glass and PZT powder with an average diameter between 10-15  $\mu\text{m}$  was used. The thermal measurement was performed in a vacuum at room temperature; heating is produced through a system containing a heating substrate implemented in the laboratory. A first method, by continuous heating on one side of the sample, was to determine the heat capacity per unit volume ( $\rho C_p$ ), and the other method, of the heat transient produced by applying an electrical

current pulse to the substrate to determine the thermal diffusivity ( $\alpha$ ). The thermal conductivity ( $k$ ) is related to the other properties by:  $k = \alpha p C_p$ . From the measurements, the thermal relaxation time by radiation ( $\tau_R$ ) is evaluated between 100 and 600 sec related to the heat capacity per unit volume; by the transient method the times  $t_{1/2}$  were in the order of 1000 ms and the thermal diffusivity ( $\alpha$ ) was obtained; the thermal conductivity ( $k$ ) calculated is in the range of 0.21 to 1.18 W / mK. It is observed that the addition of PZT in the epoxy induces variations leading to an increase in the thermal properties of the composite as a function of the composition.

**KEYWORDS:** Composite, Epoxy-PZT, heat capacity, thermal diffusivity, thermal conductivity.

## 1 | INTRODUÇÃO

O estudo de muitas propriedades de compósitos de cerâmicas e polímeros têm merecido grande atenção pelas suas potenciais aplicações (J. R. BARTOLI et al. 1999; R. F. BHAJANTRI. et al. 2006). Na pesquisa tem-se compósitos preparados com materiais ferroelétricos, o quais podem introduzir modificações de propriedades interessantes ao conjunto do material; tal é o caso do Titanato Zirconato de Chumbo (PZT) que é conhecido amplamente por suas propriedades piezelétricas. O composto polimérico do presente trabalho utiliza a resina epóxi que é amplamente utilizado em diversas aplicações e pode-se encontrá-la misturados com diversos materiais formando compósitos. O interesse deste trabalho está relacionado com um tipo de epóxi altamente transparente conhecido no comércio como “vidro líquido”. Este epóxi é adequado como meio hospedeiro devido a sua facilidade de incorporar estruturas policristalinas como requerido para algumas aplicações (M. M. DEMIR., et al. 2007; MONTE A. F. G. et al. 2006; SOLANO-REYNOSO, CAVALCANTE, 2019). Dentro dessa possibilidade, neste trabalho foi preparado amostras com micro partículas de PZT em diferentes concentrações, visando o estudo das suas propriedades térmicas associadas como a difusividade térmica ( $\alpha$ ) que mede a rapidez do material mudar a sua temperatura em resposta à aplicação de calor (W. N. DOS SANTOS, et.al, 2005) ou seja, mede a velocidade de propagação do calor por condução durante a mudança de temperatura no tempo; o calor específico ( $C_e$ ) que é uma propriedade que relaciona como é a variação térmica do material ao receber determinada quantidade de calor, por sua vez, uma propriedade muito difícil de ser medida é a condutividade térmica ( $k$ ) que quantifica a habilidade do material de conduzir calor; foi incluindo a determinação da densidade ( $\rho$ ) do material; todas estas propriedades físicas estão relacionadas pela expressão:  $a=k/\rho C_e$ . Se espera que a adição das partículas de PZT no epóxi influenciem nestas propriedades com o aumento da sua concentração no compósito.

## 2 | MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Preparação do Compósito Resina Epóxi-PZT

A resina epóxi utilizada neste trabalho vem na forma bi-componente onde se encontra especificado em cada vasilhame como “*Componente 1*” e “*Componente 2*” estes equivalem, respectivamente, à resina e ao catalisador, onde a mistura de ambos fornece a resina epóxi com características vítreas. O pó de PZT comercial foi submetido a um processo de diminuição do tamanho das suas partículas utilizando um moinho de bolhas durante vários dias até conseguir tamanhos de partículas menores que 15 µm.

Nome da amostra	Concentração de PZT	Condição óptica do compósito
E-PZT0	Isenta de PZT	Transparente (92%)
E-PZT1	1,0 mg de PZT	Transparente (84%)
E-PZT2	2,5 mg de PZT	Transparente (73%)
E-PZT3	3,0 mg de PZT	Transparente (63%)
E-PZT4	3,5 mg de PZT	Transparente (56%)
E-PZT5	4,0 mg de PZT	Transparente (47%)
E-PZT6	4,5 mg de PZT	Transparente (33%)
E-PZT7	100 mg de PZT	opaco
E-PZT8	250 mg de PZT	opaco
E-PZT9	350 mg de PZT	opaco
E-PZT10	450 mg de PZT	opaco
E-PZT11	500 mg de PZT	opaco
E-PZT12	750 mg de PZT	opaco

Tabela 1 – Concentração de PZT por amostra.

Para preparação das diferentes amostras foi separada um volume equivalente

a 100 mg da resina epóxi e foi adicionado o pó do PZT nas quantidades em massa como descritas na Tabela acima.

A solução foi submetida à agitação até a homogeneização da mistura; após esses processos a solução foi depositada em moldes metálicos circulares de diferentes tamanhos de 1, 1,5 e 2 cm de diâmetro, onde foram mantidas por 72 horas para completar o processo de polimerização.

A Fig. 1 ilustra as amostras preparadas, conseguimos produzir amostras com as partículas de PZT distribuídas com certa homogeneidade. Para este compósito epóxi/PZT, pode-se notar a transparência de algumas com pouco conteúdo de PZT, as outras ficaram altamente opacas devido ao aumento da concentração de partículas de PZT.



Fig.1 - Amostras do compósito com diferentes concentrações de PZT

Terminado o processo de cura, foram separadas as amostras na forma de discos com espessuras em torno de 1 mm e 10mm de diâmetro. Em seguida as faces das amostras foram polidas com lixas de diferentes tamanhos de grãos, terminando com o polimento óptico em panos contendo óxido de cério de tamanhos < 1  $\mu\text{m}$ . Todas as amostras não sofreram nenhum tratamento térmico após o seu preparo. Estas amostras possuem a sua transição vítreo no entorno de 56°C, valor baixo devido ao método de preparação e tipo de catalisador utilizado para a polimerização.

## 2.2 Método de Relaxação Térmica

A teoria aplicada no método de relaxação térmica é baseado na aplicação contínua de calor numa fase da amostra e pela outra fase é monitorado a variação da temperatura. O modelo teórico para o caso da variação do calor Q desenvolvido na amostra em função do tempo obedece à relação (E. MARIN, et. al. 2003):

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = P_o - P \quad (1)$$

Onde,  $P_o$  é a potência de aquecimento e  $P$  é a perda de potência por convecção. Assumindo que a medição é realizada no vácuo a perda de potência pela convecção é desprezada. A solução da equação diferencial para o incremento e esfriamento da temperatura é:

$$\Delta T_{\downarrow}(t) = \frac{P_o}{\gamma} \text{Exp}\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (2)$$

$$\Delta T_{\uparrow}(t) = \frac{P_o}{\gamma} \left[ 1 - \text{Exp}\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right] \quad (3)$$

$$\gamma = A(4\sigma\varepsilon T_o^3 + h) \quad (4)$$

$$\tau_R = \frac{LC}{2(4\varepsilon\sigma T_{amb}^3 + h)} \quad (5)$$

Nas relações acima, os parâmetros são:  $A$  área da superfície da amostra,  $\sigma$  é a constante de Stefan-Boltzmann,  $\varepsilon$  emissividade, e  $h$  mede a influência da convecção na superfície da amostra dentro do sistema fechado. O tempo de relaxação característico  $\tau$  é relacionado por:

Onde  $t_R$  é o tempo de relaxação devido as perdas por radiação e  $L$  é a espessura da amostra. A medição no vácuo é realizado para minimizar as perdas de potência por convecção, quer dizer,  $h \approx 0$ , assim, temos um único tempo de relaxação devido as perdas por radiação. Durante o experimento a amostra pode ser aquecida até alcançar a saturação em certa temperatura, após é desligado a fonte de calor para esfriar. Durante o processo de esfriamento da amostra os dados foram coletados até atingir a temperatura ambiente inicial; observamos que os dados ajustam muito bem à Equação 2 permitindo avaliar o tempo de relaxação  $\tau_R$  deste processo.

Deste resultado foi calculada a capacidade calorífica por unidade de volume, pela relação:

$$C_e = \rho c = \frac{2\tau_R}{L} (4\varepsilon\sigma T_{amb}^3) \quad (6)$$

### 2.3 Método Transiente de Calor

Neste método, após estabilizar a amostra na temperatura  $T_o$ , é aplicado um pulso instantâneo de energia ou calor numa face da amostra em contato com o substrato aquecedor e sobre a outra face é monitorado a temperatura, a qual incrementa em  $\Delta T(t)$ ; esta variação é coletada em função do tempo. Para alcançar este objetivo foi feito uma montagem experimental ao vácuo com um sistema de

aquisição de dados de alta velocidade para monitorar a temperatura em função do tempo na faixa de milisegundos. Este método proposto por Parker (W. J. PARKER, et al. 1996), assume que a amostra é isotrópica e adiabática. Tivemos cuidado de atingir estas condições durante o experimento. De acordo com o modelo proposto a difusividade térmica é determinada da espessura  $L$  da amostra e o tempo,  $t^{1/2}$ , no qual a variação da temperatura alcança a metade do seu valor máximo na saturação. A relação é:

$$\alpha = 0.1398 \frac{L^2}{t^{1/2}} \quad (7)$$

## 2.4 Sistema de Medição

Para realizar a medição experimental, utilizou-se um sistema desenvolvido no laboratório preparado para medir em vácuo, foi desenvolvido um substrato aquecedor que numa face contém um filme fino metálico depositado ao qual se aplica corrente elétrica para gerar o calor para o aquecimento controlado na amostra em contato com este; o conjunto consiste de dois suportes condutores, e o substrato é uma lâmina de vidro sílica. Para a medição, uma face da amostra é colocada em contato com a fonte de calor criada pela passagem de corrente no filme metálico, na outra face da amostra se monitora a variação da temperatura utilizando um termopar tipo K de fios finos de 0.25 mm altamente sensível.

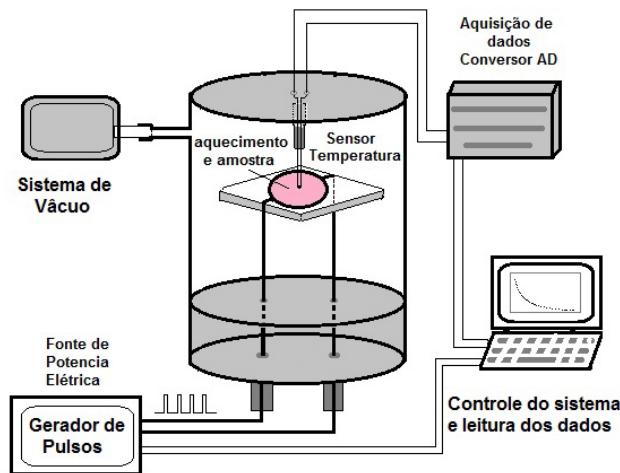


Figura 2. Esquemático do sistema de medição utilizado

O sinal elétrico que vem do termopar é condicionado eletronicamente e na

saída é feito a aquisição dos dados pelo uso de um sistema NI-USB-6009 no modo de leitura rápida, utilizando um programa computacional em LabView 5.0; o programa mostra a aquisição na tela do computador e armazena os dados da temperatura em função do tempo; controla o gerador de pulsos HP 8111a e a fonte de alimentação. A figura 2, ilustra o sistema de medição automatizado com os equipamentos utilizados.

O sistema da figura acima pode ser utilizado em modo de aquecimento contínuo, aplicando uma corrente contínua constante controlada pelo computador para medição pelo método de relaxação e no modo transiente de calor, onde o sistema é capaz de aplicar pulsos de corrente que aquece o filme metálico criando pulsos de calor. Para cada modo de medição foi calibrado e estabelecido uma metodologia de medição.

## 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Avaliação da densidade

Os resultados das medições e cálculos estão na tabela abaixo:

Amostra	Espessura ( $\times 10^{-3}$ m)	Área ( $\times 10^{-6}$ m <sup>2</sup> )	Massa (mg)	Densidade (Kg/m <sup>3</sup> ) $\times 10^3$
Epoxi	1,10	78,54	97,6	1,130
1,0 mg	1,12	78,12	98,6	1,127
2,5 mg	1,25	78,54	100,1	1,020
3,0 mg	1,33	78,36	100,6	0,965
3,5 mg	1,13	78,22	101,1	1,14
4,5 mg	1,21	78,30	102,1	1,078
100 mg	1,15	78,40	197,6	2,192
250 mg	1,35	78,41	347,6	3,284
350 mg	1,28	78,39	447,6	4,461
450 mg	1,30	78,20	547,6	5,536
500 mg	1,45	78,22	597,6	5,269
750 mg	1,30	60,00	847,6	8,867

Tabela 2. Dados das dimensões e densidades avaliadas

Devido ao polimento das amostras temos pequenas variações na espessura e da área das amostras quedando um pouco acima de 1 mm e áreas na faixa de 78 mm<sup>2</sup>. Os dados na tabela 2 foram medidos utilizando um micrometro de precisão de 0,05 mm para aferir as dimensões, espessura ( $L$ ) e diâmetro ( $d$ ) já estas tem a forma de discos, foi feita vários medições dos diâmetros ( $d$ ) em diferentes direções e calculado um valor médio que foi preenchido na tabela; as áreas de cada amostra foram calculadas pela relação  $A=\pi(d/2)^2$ . As massas ( $m$ ) das amostras foram determinadas utilizando uma balança de precisão de 0,1mg. e tabelados em miligramas. Com as dimensões da área e espessura foi calculado o volume ( $V$ ); pela relação  $\rho=m/V$  foram calculadas a densidade de cada amostra. Como esperado a maior quantidade de massa de PZT agregado no compósito a densidade foi aumentando em função deste. Os dados calculados da densidade e dimensões preenchidos na tabela servirão para determinar as propriedades térmicas das amostras

### 3.2 Resultados e Discussão

#### Medidas de Calor

O sistema permite fazer a aquisição de dados tanto durante o aquecimento e o esfriamento da amostra. Foi optado primeiro aquecer a amostra com calor contínuo até a saturação. Após esse instante é desligado a fonte de calor e simultaneamente se inicia a coleta dos dados da variação da temperatura em função do tempo; para a aquisição de dados a contagem do tempo é iniciado imediatamente após desligar a fonte de calor e finaliza quando a temperatura da amostra se estabiliza na temperatura ambiente.

A tabela 3 ilustra o resultado das medições e cálculos realizadas para todas as amostras deste trabalho. O tempo de relaxação  $t_R$  do processo de esfriamento sofre um aumento de 124.5 s até 541.5 s, conforme se incrementa a quantidade de PZT, ver a figura 3. Isto indica a influência do PZT no compósito.

Os valores obtidos, para o calor específico por unidade de volume seguem a mesma tendência se incrementando (ver figura 4), se observa aparentemente indo a uma saturação no entorno de  $5 \times 10^6$  J/m<sup>3</sup>K com maiores quantidades de partículas de PZT, podemos notar que isto é devido possivelmente ao grande aumento da densidade do compósito, porém também indicado pelo tempo de relaxação experimental das amostras.

A rápida variação da temperatura medida pelo uso no método do pulso transiente para as amostras medidas indicam tempos de  $t_{1/2}$  da ordem de um pouco acima de 1 segundo (este é um indicativo que o método proposto para a medição foi adequado dentro das condições do modelo teórico).

<b>Amostra</b>	<b>T<sub>R</sub> (s)</b>	<b>pC<sub>p</sub> × 10<sup>6</sup> (J/m<sup>3</sup>K)</b>	<b>t<sub>1/2</sub> (s)</b>	<b>α × 10<sup>-7</sup> (m<sup>2</sup>/s)</b>	<b>K (W/mK)</b>
Epoxi	124,3	1,374	1,09	1,55	0,21
1,0 mg	135,9	1,477	1,13	1,56	0,23
2,5 mg	171,3	1,667	1,40	1,56	0,26
3,0 mg	243,9	2,231	1,58	1,57	0,35
3,5 mg	237,1	2,553	1,14	1,57	0,40
4,5 mg	301,3	3,029	1,29	1,58	0,48
100 mg	373,0	3,946	1,06	1,75	0,69
250 mg	519,7	4,684	1,29	1,97	0,92
350 mg	533,7	5,072	1,12	2,05	1,04
450 mg	561,6	5,256	1,11	2,15	1,13
500 mg	617,6	5,182	1,34	2,20	1,14
750 mg	541,4	5,067	1,01	2,33	1,18

Tabela 3 - Dados das propriedades térmicas determinados para o sistema epóxi-PZT

A difusividade Térmica sofre um aumento quase linear a partir de 200 mg de PZT indicando que nestas amostras a velocidade de propagação do calor aumenta rapidamente; ver os dados plotados na figura 5.

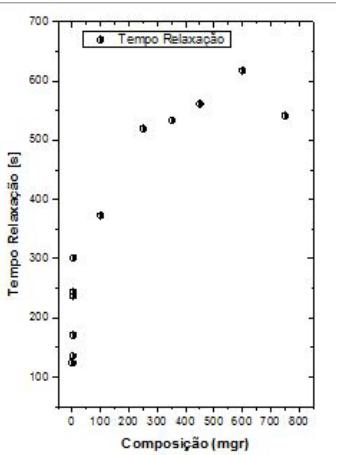


Fig. 3 - Tempo de relaxação pela radiação em função da quantidade de PZT no epóxi

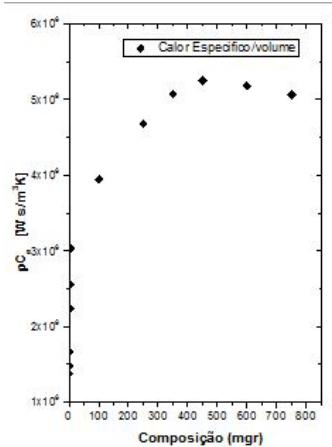


Fig. 4 - Calor Específico por volume em função da quantidade de PZT no epóxi

Em relação à Condutividade Térmica, figura 6, segue a mesma tendência de aumentar em função do incremento de partículas de PZT, mas, a variação não é grande indo de 0.2 a próximo de 1.2 W/mK e possivelmente indo a uma saturação.

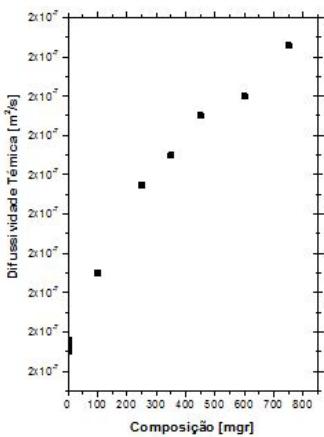


Fig. 5 - Difusividade Térmica em função da quantidade de PZT no epóxi

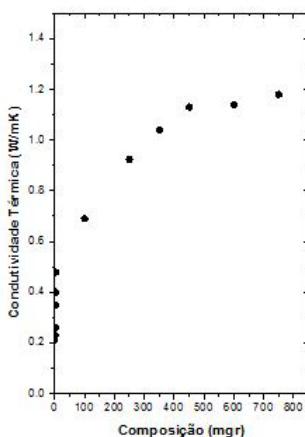


Fig. 6 - Condutividade Térmica em função da quantidade de PZT no epóxi

Pode ser inferido destes resultados que a introdução das partículas do PZT não modifica grandemente as propriedades térmicas do epóxi que por ser um material amorfo, na sua microestrutura aceita apenas que as partículas de PZT

estejam dentro da sua rede ocupando espaços intersticiais na forma de um sistema “guest host”. Se entende assim, que os fenômenos térmicos associados não sejam de grande magnitude, se aproximando mais à magnitudes associadas à propriedade térmica do epóxi que do material policristalino PZT do compósito.

## 4 | CONCLUSÕES

Foram preparadas amostras do compósito epóxi-PZT. Os resultados correspondem com valores obtidos tanto para o epóxi puro como para o PZT puro. A conectividade entre partículas de PZT aumenta com seu incremento no sistema “guest host” do polímero, mas não é suficiente para favorecer a propagação do calor principalmente em relação à condutividade térmica. Os métodos implementados no nosso laboratório foram adequados para medir os tempos de relaxação do processo de esfriamento e dos tempo  $t_{1/2}$  da ordem de pouco acima de 1 segundo pela aplicação de pulsos de alta corrente para produzir os transientes de calor para a resposta térmica das amostras estudadas.

## REFERÊNCIAS

- E. MARIN O. DELGADO-VASALLO, and H. VALIENTE, American Journal of Physics **71**, 1032 (2003).
- J. R. BARTOLI et al. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, São Paulo, v. 19, n. 4, p. 148-155, 1999.
- M. M. DEMIR, et al. **Optical properties of composites of PMMA and surface-modified**. Macromolecules, Easton, n. 40, p.1089-1100, 2007.
- MONTE A. F. G. et al. Synthesis and characterization of CdS **nanoparticles in mesoporous copolymer template**. *Brazilian Journal of Physics*, São Paulo, vol. 36, p. 427-429, 2006.
- R. .F. BHAJANTRI. et al., *Polymer*, n. 47, p.3591-3598, 2006.
- W. J. PARKER, et al. Flash method of determining thermal diffusivity , heat capacityand thermal conductivity, *Journal of Applied Physics* 32 (1961) 1679-1684.
- SOLANO REYNOSO, V. C., CAVALCANTE, E. **Caracterização Térmica do compósito Epoxi-partículas de PZT**, Anais, 15º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2019.
- W. N. DOS SANTOS, P. MUMMERY, A. WALLWORK, **Thermal diffusivity of polymer by the laser flash technique**, *Polymer testing* 24 (2005) 628-634.

# CAPÍTULO 9

## CULTIVO DE *Aspergillus niger* EM ESTADO SÓLIDO EM BIORREATOR DE LEITO EMPACOTADO SEGUIDO DE EXTRAÇÃO DE ENZIMAS POR PERCOLAÇÃO

Data de aceite: 01/09/2020

Data de submissão: 27/03/2020

**Fernanda Perpétua Casciatori**

Universidade Federal de São Carlos  
São Carlos – SP

<http://lattes.cnpq.br/1269950652196294>  
<https://orcid.org/0000-0001-9274-1241>

**Natalia Alvarez Rodrigues**

Universidade Federal de São Carlos  
São Carlos – SP

<http://lattes.cnpq.br/8928436632437953>  
<https://orcid.org/0000-0003-0073-6520>

**Samuel Pratavieira de Oliveira**

Universidade Federal de São Carlos  
São Carlos – SP

<http://lattes.cnpq.br/2084147482279381>

**Eric Takashi Katayama**

Universidade Federal de São Carlos  
São Carlos – SP

<http://lattes.cnpq.br/6107424631716712>

fermentativos mediante a lixiviação com água destilada, sob vazões de 60 e 2400 L/h. Em seguida, também foi realizada extração em tanque das proteínas remanescentes. A análise térmica demonstrou que os módulos superiores apresentaram as maiores temperaturas durante todo o cultivo, todavia esse aumento não prejudicou o processo, uma vez que a diferença de proteínas totais e com atividade de endoglucanase entre os módulos não foi significativa. Com respeito à vazão, foi verificado que a percolação a 2400 L/h extraiu maior quantidade de proteínas do que a 60/L. O sistema de extração demonstrou que a lixiviação foi eficiente para extração de proteínas com atividade de endoglucanase, contudo ainda precisa de melhorias para extração de proteínas totais, que podem ser outras enzimas de interesse.

**PALAVRAS-CHAVE:** Cultivo sólido, biorreatores, downstream, enzimas.

*Aspergillus niger* CULTIVATION IN SOLID STATE IN PACKED BED BIOREACTOR FOLLOWED OF ENZYMES EXTRACTION BY PERCOLATION

**ABSTRACT:** The current paper presents a study of a fungus cultivation in a packed-bed bioreactor built in modules for solid-state fermentation, followed of enzymes extraction by percolation. The reactor has been operated in batch-mode with three fermentative modules. The microorganism cultivated was fungus *Aspergillus niger*, using sugarcane bagasse and wheat bran as substrate. Extraction was performed for two of the three fermentative modules by leaching with distilled water at flowrates 60 and 2400

**RESUMO:** No presente trabalho, é apresentado um estudo do cultivo de um fungo num biorreator de leito empacotado construído de forma modular para fermentação em estado sólido, seguido da extração de enzimas por percolação. O reator foi operado em batelada com três módulos fermentativos. O microrganismo cultivado foi o fungo *Aspergillus niger*, usando como substrato bagaço de cana-de-açúcar e farelo de trigo. A extração foi realizada em dois dos três módulos

L/h. Further, tank extraction of remaining proteins was performed. Thermal analysis showed that upper modules experienced higher temperatures along the cultivation, but the mild temperature increase did not harm the process, once total proteins and endoglucanase activity between both modules did not differ significantly. Concerning flowrate for extraction, percolation with 2400 L/h extract higher amount of proteins than with 60/L. The system for extraction demonstrate that leaching was efficient for extraction enzymes with endoglucanase activity, but still needs improvements for extraction of total proteins, that may comprise other interesting enzymes.

**KEYWORDS:** Solid-state cultivation, bioreactors, downstream, enzymes.

## 1 | INTRODUÇÃO

A fermentação em estado sólido (FES) pode ser definida como o crescimento ou cultivo de microrganismos sobre partículas sólidas úmidas, em situações nas quais o espaço entre as partículas contém uma fase gasosa contínua e a água está impregnada nas partículas ou forma um fino filme sobre elas. Entretanto, o conteúdo de água da matriz porosa deve ser suficientemente alto para assegurar adequadas condições para o desenvolvimento microbiano (Mitchell et al., 2006).

Devido às atividades de água mais baixas nos sistemas de FES em comparação aos de fermentação submersa (FSm), os microrganismos que mais se adaptam a esse cultivo são os fungos filamentosos. Nesse contexto, o gênero *Aspergillus*, que se trata de um gênero de fungo filamentoso mesofílico, se destaca como importante produtor de enzimas celulolíticas, ácidos orgânicos e outros produtos com alto valor agregado através de FES (Castro, 2006). Diversas exigências para produção comercial de enzimas são atendidas por esse gênero, como capacidade de crescer em substratos de baixo custo e produção de enzimas estáveis a variações de temperatura e pH em uma velocidade relativamente elevada (Dhingra; Sinclair, 1995).

Em comparação aos tradicionais processos de fermentação submersa (FSm), os processos de FES são particularmente atrativos, especialmente pela possibilidade de minimizar o problema da disposição inadequada e desperdício dos rejeitos sólidos agroindustriais, que podem ser utilizados como substratos de baixo custo com pouca adição de nutrientes, além de minimizar os riscos de contaminação devido à baixa umidade do meio (Pandey, 2003).

No entanto, apesar de seu excelente potencial de aplicação, a FES ainda não está plenamente estabelecida como alternativa industrial bem-sucedida, principalmente devido à falta de equipamentos industriais disponíveis e otimizados. Fundamentalmente, a solução desse impasse depende de estudos de engenharia, incluindo modelagem, simulação e experimentação, envolvendo ensaios em escala de bancada e piloto.

Pensando na ampliação de escala de bioprocessos de FES, tornam-se necessários biorreatores apropriados para condução do processo. Neste contexto, cabe lembrar dos leitos empacotados, amplamente aplicados em importantes operações unitárias nas indústrias químicas, de alimentos e de bioprocessos. Alguns exemplos de aplicação incluem seus usos como filtros, separadores, absorvedores, secadores, trocadores de calor e reatores químicos e bioquímicos (Thoméo et al., 2004; Wen; Ding, 2006). Um caso particular de sua aplicação como reatores bioquímicos é a própria FES.

Biorreatores de FES de leito empacotado consistem em uma coluna de seção transversal cilíndrica encamisada, orientada verticalmente e com uma placa perfurada no fundo para suportar o leito de substrato, com ar sendo continuamente soprado através da base e percolando através do leito. Vários estudos vêm sendo conduzidos para produção de biocompostos microbianos nestes biorreatores, com destaque para enzimas (Casciatori; Thoméo, 2015).

Todavia, apesar do ótimo potencial de aplicação demonstrado em estudos prévios por Zanelato et al. (2012), Casciatori (2015) e Perez et al. (2019), biorreatores de FES de leito empacotado são raramente operados em larga escala ao longo de todo o período de cultivo. Para o projeto e desenvolvimento destes biorreatores, é necessário um grande conjunto de informações a respeito do microrganismo, do meio e das variáveis operacionais.

Um dos principais problemas na operação desta classe de biorreatores é a remoção deficiente do calor metabólico gerado, em decorrência de fatores associados ao substrato, ao microrganismo e à operação do sistema. Normalmente, resíduos agroindustriais são materiais orgânicos e, portanto, possuem condutividades térmicas baixas, o que, associado às pequenas vazões de escoamento, torna baixas as condutividades térmicas efetivas estática e dinâmica, dificultando a dispersão do calor (Casciatori et al., 2013).

Outra dificuldade na operação de biorreatores de leito empacotado é a secagem do meio poroso ao longo da fermentação (Zanelato et al., 2012; Casciatori et al., 2016), o que tem consequências diretas sobre o crescimento fúngico e produção de metabólitos. A redução de umidade do meio é decorrente do não-equilíbrio termodinâmico entre o ar e o substrato.

Ademais, a definição de critérios de ampliação de escala para biorreatores de FES em leito empacotado não é trivial. Quando da ampliação de escala de reatores químicos de leito catalítico heterogêneo, recomenda-se que o aumento da vazão de operação seja proporcional ao aumento do volume do reator, de modo a manter constante o gradiente longitudinal de temperatura (Nauman, 2002). No entanto, para FES há a limitação de se empregar baixas vazões de ar para não ressecar o meio de cultivo, de modo que gradientes axiais de temperatura são praticamente inevitáveis e

as temperaturas podem atingir valores críticos. Além disso, enquanto nos processos de FSm o desenvolvimento do microrganismo é limitado apenas pela transferência de oxigênio na interface gás-líquido, nos processos de FES o crescimento pode ser limitado por transferência de calor, oxigênio, nutrientes, metabólitos e água. Como resultado, não há critérios fixos para ampliação de escala desses sistemas e fica evidente a necessidade da ampliação dos estudos nessa área.

A extração dos subprodutos originados na FES também carece de otimização, todavia ela é favorecida pelo fato de os produtos se encontrarem em concentrações elevadas (Pandey, 2003). Trata-se de uma extração sólido-líquido que pode ser realizada por lixiviação ou em tanque de mistura. Nesse contexto, a lixiviação se mostra como alternativa interessante, visto que pode ser realizada tanto em leitos fixos como em leitos móveis (Richardson; Harker; Backhurst, 2002). Alguns fatores influenciam a eficiência da extração, como a vazão, tempo, tipo de solvente, volume de solvente e temperatura. Desse modo, é necessário que tais fatores sejam ajustados de acordo com a molécula de interesse a ser extraída, bem como sistemas de extração precisam ser projetados de acordo com as especificidades do biorreator.

Diante do exposto, o objetivo deste trabalho foi avaliar o perfil térmico do cultivo de *A. niger* em biorreator de FES em leito empacotado e analisar a influência da vazão na extração por lixiviação das proteínas produzidas.

## 2 | MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Microrganismo e substrato

Como estudo de caso, foi realizado o cultivo do fungo *Aspergillus niger* C, mesma espécie utilizada na simulação feita por Mitchell et al. (2010). O isolado utilizado pertence à coleção do Laboratório de Agroenergia da Embrapa Instrumentação (São Carlos – SP). Para ativação da cepa, o fungo foi repicado em meio nutritivo líquido. O frasco foi mantido em incubadora com agitação de 220 rpm, a 30°C por 48 h. Então, foi preparada uma solução estoque do fungo em tubo criogênico com glicerol a 20 % a – 80°C. Para utilização, a cultura foi repicada em frascos de Erlenmeyer contendo 50 mL de meio Agar-Sabouraud-Dextrose inclinado. Esses frascos foram mantidos em câmara DBO por 7 dias a 30 °C, para crescimento do inóculo, após o que foram adicionados 100 mL de solução nutritiva para remoção dos esporos crescidos na superfície. Uma alíquota de 1 mL foi retirada da suspensão para contagem de esporos em câmara de Neubauer, sendo a concentração final da suspensão ajustada para se ter padronização da concentração do inóculo.

Como substratos, foram empregados bagaço de cana-de-açúcar e farelo de

trigo na proporção 7:3 (m/m). O bagaço foi doado pela Usina Santa Cruz, situada em Américo Brasiliense – SP, empresa do Grupo São Martinho. O farelo de trigo foi comprado no comércio de São Carlos – SP. O bagaço foi seco em estufa a 60 °C e peneirado para uniformização de tamanho das fibras.

## 2.2 Etapas upstream

A esterilização dos módulos previamente aos cultivos foi feita por limpeza com etanol 70 %. A esterilização do substrato foi feita por calor úmido em autoclave (121 °C, 1,1 atm, 20 minutos), em sacos plásticos já contendo a quantidade suficiente de substrato seco para empacotar um módulo. A umidificação do material até o conteúdo de umidade de 75 % em base úmida (b.u.) foi feita com solução salina (Zanelato et al., 2012) e a inoculação do material foi feita com a suspensão de esporos.

A solução e a suspensão foram acrescentadas ao substrato no próprio saco plástico em que o mesmo foi esterilizado, sendo essas duas etapas realizadas dentro de câmara de fluxo laminar, seguidas de mistura manual. Depois disso, o material foi empacotado nos módulos segundo a técnica simples descrita por Casciatori et al. (2014).

## 2.3 Biorreatore de FES em leito empacotado

A configuração de biorreatore proposta neste trabalho foi muito similar à já empregada nos estudos de Casciatori (2015) e Perez et al. (2019). O ar foi fornecido por compressor e filtrado para retirada de impurezas grosseiras, passou por válvula de agulha e medidor de vazão, após o que foi umidificado em coluna encamisada, recheada de esferas de vidro e preenchida de água.

Os módulos empregados na estrutura do biorreatore foram feitos em aço inoxidável, com comprimento de 10 cm cada e diâmetros interno e externo de 13 e 15 cm, respectivamente, sendo o espaço anular usado como camisa para circulação de água na temperatura ideal de processo. O biorreatore foi orientado verticalmente e operado em batelada, sendo composto por 1 módulo de entrada (módulo 1 na Figura 1) e 1 de saída (módulo 7 na Figura 1), 2 módulos acessórios (módulos 2 e 6) e 3 módulos fermentativos (módulos 3 a 5). Na base de cada módulo, foi fixada uma tela para sustentação da matriz sólida.

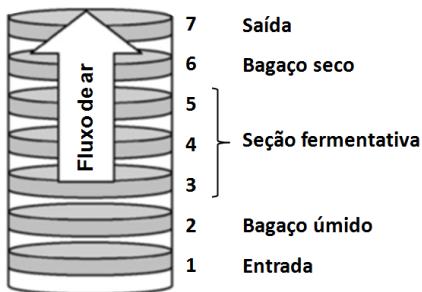


Figura 1: Diagrama esquemático da estrutura do biorreator.

A velocidade superficial do ar foi mantida constante em 0,7 cm/s. As temperaturas do ar percolante (saturado de umidade) e da camisa do biorreator foram 30 °C, ideal para crescimento da cepa utilizada do fungo *A. niger*. Os módulos de entrada e de saída também foram encamisados e possuíam as mesmas dimensões dos intermediários, mas com interior cônico. O módulo de entrada foi preenchido com esferas de vidro para estabelecimento do perfil de escoamento do ar e o de saída foi mantido vazio. Os módulos acessórios, localizados após a entrada e antes da saída, foram preenchidos com material inerte úmido e seco, respectivamente. O módulo acessório úmido protege o primeiro módulo inoculado da secagem, já o módulo seco é necessário para absorver gotículas de água condensadas nas paredes do módulo de saída devido ao contato com ambiente externo a temperatura mais baixa.

Termopares tipo T foram instalados em várias posições longitudinais do fermentador, sendo inseridos radialmente através de flanges de acoplamento entre os módulos, permitindo acompanhar a temperatura ao longo do processo. Os sinais foram registrados por sistema de aquisição de dados da *National Instruments* COMPAQ-DAQ, gerenciado por uma rotina do software *Labview* (*National Instruments*, Austin, USA).

## 2.4 Etapas *dowstream*

Para a extração das proteínas secretadas, foi construído um sistema utilizando os mesmos módulos dos experimentos de cultivo em biorreator, o qual consistiu em um módulo de entrada, um módulo intermediário contendo o material a ser extraído e um módulo de saída. A entrada foi preenchida com esferas de vidro a fim de dispersar a passagem de líquido no leito. A flange de separação entre os módulos de entrada e o intermediário foi modificada com a colagem de uma tela de nylon, além do acoplamento de uma placa perfurada de metal para evitar a passagem das esferas de vidro. A placa e a tela também foram adicionadas à flange

de saída para evitar arraste do substrato.

Foram comparadas duas vazões de percolação 60 e 2400 L/h, aplicadas nos módulos 3 e 5 da Figura 1, respectivamente. Em seguida, foi realizada a extração convencional em tanque, conforme Perez et al. (2019), empregando-se 10 mL de água destilada por grama de substrato sólido seco inicial, com objetivo de recuperar as proteínas remanescentes e avaliar a eficiência da extração por lixiviação. Para facilitar a identificação de cada extração foi utilizada a seguinte nomenclatura: M3L, M3B, M5L e M5B, que correspondem a extração do módulo 3 por lixiviação, extração do remanescente do módulo 3 em tanque, extração de 5 por lixiviação e de 5 em tanque, respectivamente.

A concentração de proteínas foi analisada pelo método de Bradford ( $20\mu\text{L}$  da amostra, 1 mL do reagente de Bradford, 5 min a temperatura ambiente) e a absorbância foi lida a 595 nm. A atividade de endoglucanase foi determinada de acordo com Ghose (1987), na qual 0,1 mL de amostra e 0,9 mL de solução 4 % (m/v) de carboximetilcelulose em tampão acetato 0,1 M pH 5,0 reagiram por 10 minutos a 60 °C. A quantificação de açúcares redutores liberados foi determinada segundo Miller (1959), com leitura de absorbância a 540 nm. Com os valores de absorbância lidos nos testes de Bradford e na quantificação de açúcares redutores, foram calculadas a concentração de proteínas, a atividade de endoglucanase e a atividade enzimática específica das amostras.

Para obtenção da concentração de proteínas, foi utilizada curva padrão de soro-albumina bovina, já para a obtenção da atividade de endoglucanase, uma curva padrão do reagente DNS foi construída, a partir de soluções com diferentes concentrações de glicose. Os valores de absorbância foram, então, convertidos em concentração de glicose em  $\mu\text{mol}/\text{mL}$ . Tal valor foi dividido pelo volume de extrato enzimático utilizado e pelo tempo de reação. A unidade foi convertida para U/gss (gss: gramas de substrato seco inicial) multiplicando-se o valor em U/mL pela razão de volume de água por massa de substrato seco na extração. Para cálculo da atividade específica, os valores em U/mL foram divididos pela concentração de proteínas (mg/mL), resultando em U/mg de proteína. Quanto maior a atividade específica, maior pureza de endoglucanase.

## 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Perfil térmico do biorreator

A Figura 2 apresenta o perfil térmico do biorreator operado em batelada, na qual é possível verificar que houve um pico de geração de calor por volta de 20 horas de cultivo. O valor máximo registrado foi de 32,6 °C alcançado na saída do módulo 4. Após esse pico, houve uma queda nas temperaturas, que pode ter ocorrido

devido ao ar ter ficado abaixo da saturação (devido ao aquecimento) nesse intervalo de tempo, desse modo tendo adquirido capacidade para remover calor evaporativo, fazendo com que as temperaturas diminuíssem. Além disso, a atividade metabólica do fungo tende a decair em função da curva de crescimento microbiano típica.

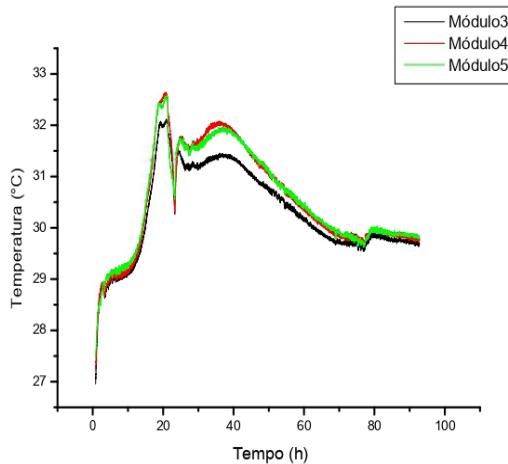


Figura 2: Temperatura dos módulos fermentativos do biorreator em função do tempo de cultivo.

Durante todo o cultivo, os módulos fermentativos mais distantes da entrada (módulos 4 e 5) apresentaram temperaturas superiores em relação ao módulo 3, o que já era esperado devido ao efeito advectivo da aeração ascendente e à dificuldade de remoção do calor metabólico gerado, uma vez que a condutividade térmica do substrato e o coeficiente convectivo de transferência de calor são baixos. No entanto, o aumento de temperatura não foi tão elevado quanto o que é reportado na literatura, o que pode ser decorrente da alta porosidade do substrato, proporcionada pelo bagaço de cana, o que favorece a remoção de calor metabólico (Casciatori et al., 2014). Além disso, o diâmetro do leito é tal que ainda proporciona significativa remoção de calor por condução radial (Casciatori et al., 2016). Ao final do cultivo, todos os módulos tenderam para a temperatura de circulação de água na camisa (30 °C), indicando redução da taxa de geração de calor.

Tendo em vista que a quantidade de módulos fermentativos foi baixa, a não homogeneidade térmica do biorreator foi pouco expressiva. Contudo, para um número maior de módulos, a temperatura pode aumentar até um ponto que comprometa o desempenho do biorreator. Uma das formas de minimizar esse problema, em leitos mais longos, é através da movimentação periódica dos módulos durante o cultivo, conforme proposto e mostrado como promissor no trabalho de

simulação realizado por Mitchell et al. (2010).

### 3.2 Extração de proteínas totais e com atividade de endoglucanase

Os resultados de massa total de proteínas solúveis extraídas, atividade de endoglucanase total recuperada e atividade enzimática específica dos módulos 3 e 5 são apresentadas na Tabela 1. Apesar de o módulo 5 ter apresentado a maior massa total de proteínas recuperadas e maior atividade de endoglucanase, este módulo não apresentou maior atividade enzimática específica, indicando que no módulo 3 a pureza do extrato enzimático em proteínas com atividade de endoglucanase foi maior. A diferença dos resultados entre os dois módulos não foi significativa ( $\alpha = 5\%$ ), todavia os maiores valores de proteínas totais e com atividade de endoglucanase foram observados no módulo 5, que estava a uma temperatura ligeiramente superior. Isso sugere que o aumento de temperatura não prejudicou o processo, podendo inclusive ter acelerado o crescimento e consequentemente a produção de proteínas totais, embora a seletividade pela síntese de enzimas com atividade de endoglucanase tenha diminuído, refletindo-se na menor atividade específica total. A Figura 3 apresenta os dados, respectivamente, da massa de proteínas totais extraídas (a), da atividade de endoglucanase por grama de substrato (b) e da atividade específica (c) dos módulos fermentativos 3 e 5, de acordo com o método de extração utilizado.

	Módulo 3	Módulo 5
<b>Massa de proteínas extraídas (mg)</b>	$247 \pm 51$	$332 \pm 19$
<b>Atividade de endoglucanase (U/gss)</b>	$148 \pm 29$	$211 \pm 84$
<b>Atividade específica (U/mg)</b>	$225 \pm 39$	$209 \pm 57$

Tabela 1: Proteínas totais, atividade endoglucanase e atividade específica dos módulos 3 e 5.

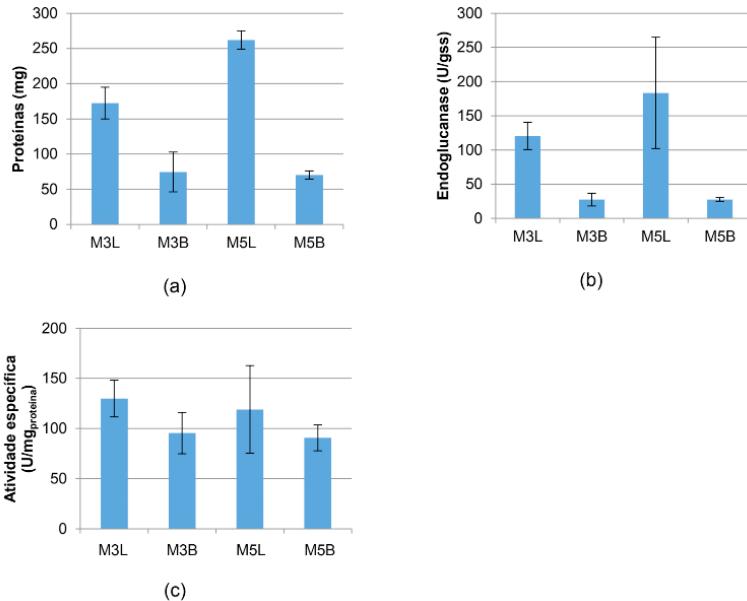


Figura 3: Dados da etapa *downstream* dos módulos 3 e 5 (a) massa de proteínas recuperada (mg); (b) atividade de endoglucanase recuperada (U/gss); (c) atividade específica do extrato ( $\text{U}/\text{mg}_{\text{proteína}}$ ).

De acordo com a Figura 3a, a lixiviação foi mais efetiva que o método convencional em batelada para extração de proteínas em ambos os módulos. No entanto, no módulo 3, 70 % da massa total de proteínas recuperadas foi extraída por percolação a 60 L/h, enquanto que no módulo 5 obteve-se 79 % da massa total de proteínas recuperada por percolação a 2400 L/h. Tal diferença foi estatisticamente significativa ( $\alpha = 5 \%$ ), o que denota que a mais alta vazão de percolação foi mais eficiente para recuperar as proteínas solúveis totais secretadas para o meio de cultivo.

Em termos de atividades absoluta (Figura 3b) e específica (Figura 3c) de endoglucanase, foi observada maior recuperação por lixiviação nos dois módulos em relação à extração em batelada, contudo não houve diferença significativa entre as vazões de percolação para estas variáveis respostas ( $\alpha = 5 \%$ ). No caso da atividade de endoglucanase, o resultado não significativo pode estar relacionado ao grande desvio padrão observado no módulo 5, o que é inerente ao método de determinação da atividade. Com respeito à comparação entre os valores médios de atividades entre as duas vazões, pode-se afirmar que a maior vazão foi mais favorável à extração proteínas com atividade de endoglucanase, o que pode estar associado ao fato de estas enzimas estarem fortemente adsorvidas à superfície das partículas de bagaço, ricas em celulose, que é o substrato da enzima.

Além disso, pode-se inferir que a maior vazão não causou a desnaturação das enzimas, uma vez que a análise de variância ( $\alpha = 5\%$ ) mostrou não haver diferença significativa entre as atividades específicas entre M3L e M5L, entre M3L e M3B e entre M5L e M5B, indicando que a atividade de endoglucanase foi preservada dentro do total de proteínas recuperadas pelos diferentes métodos.

## 4 | CONCLUSÕES

O biorreator de leito empacotado não apresentou homogeneidade térmica ao longo de seu comprimento, visto que os módulos mais distantes da entrada atingiram temperaturas mais elevadas, mas o aumento de temperatura não foi expressivo. Além disso, a maior produção de proteínas e maior atividade de endoglucanase no módulo superior indicam que o ligeiro aumento da temperatura não prejudicou o processo, podendo inclusive ter acelerado a reação bioquímica.

Quanto às etapas de *downstream*, tem-se que o sistema de extração sólido-líquido desenvolvido para extração de celulases produzidas por FES em biorreator de leito empacotado é viável e promissor, uma vez que a quantidade de proteínas com atividade de endoglucanase remanescentes após a extração por percolação foi baixa. Contudo, o sistema ainda pode ser otimizado, visto que o conteúdo de proteínas totais remanescentes ainda é elevado. Com respeito à vazão de percolação, a maior vazão melhorou o desempenho da extração e não causou desnaturação enzimática por cisalhamento.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP, Proc. 2018/00996-2), do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq, Proc. 430786/2018-2) e da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES, Código de Financiamento 001).

Também agradecem à FAPESP pelas bolsas de Iniciação Científica e de Mestrado (FAPESP Proc. 2018/26097-4 e 2018/16689-1), ao CNPq pela bolsa de Iniciação Científica (430786/2018-2) e à Secretaria de Educação Superior do Ministério da Educação (SESu/MEC) pela bolsa do Programa de Educação Tutorial (PET).

Agradem, finalmente, ao XXXIX Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados (ENEMP 2019), que permitiu a apresentação deste trabalho completo e a publicação do mesmo nos anais eletrônicos do evento, disponíveis em <<https://proceedings.science/enemp-2019>>.

## REFERÊNCIAS

- CASCIATORI, F. P. **Produção de celulases fúngicas por fermentação em estado sólido: ampliação de escala de biorreatores de leito fixo.** São José do Rio Preto: Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Tese (Doutorado), 2015.
- CASCIATORI, F. P.; BÜCK, A.; THOMÉO, J. C.; TSOTSAS, E. Two-phase and two-dimensional model describing heat and water transfer during solid-state fermentation within a packed-bed bioreactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 287, p. 103 – 116, 2016.
- CASCIATORI, F. P.; LAURENTINO, C. L.; LOPES, K. C. M.; SOUZA, A. G.; THOMÉO, J. C. Stagnant effective thermal conductivity of agro-industrial residues for solid state fermentation. **International Journal of Food Properties**, v. 16, n. 7, p. 1578-1593, 2013.
- CASCIATORI, F. P.; LAURENTINO, C. L.; TABOGA, S. R.; CASCIATORI, P. A.; THOMÉO, J. C. Structural properties of beds packed with agroindustrial solid by-products applicable for solid-state fermentation: Experimental data and effects on process performance. **Chemical Engineering Journal**, v. 255, p. 214-224, 2014.
- CASCIATORI, F. P.; THOMÉO, J. C. Utilização de resíduos agro-industriais para a produção de enzimas por fermentação em estado sólido. In: FREIRE, F.B.; FREIRE, F.B.; FREIRE, J.T. **Tópicos em tratamento de resíduos e meio ambiente**. Saarbruecken: Novas Edições Acadêmicas, p. 99-128, 2015.
- CASTRO, A. M. **Produção e propriedades de celulases de fungos filamentosos, obtidas a partir de celulignina de bagaço de cana-de-açúcar (*Saccharum spp.*)** Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro Dissertação (Mestrado), 2006.
- DHINGRA, O. D.; SINCLAIR, J. B. **Basic plant pathology methods**. Boca Raton: CRC Press, 1995.
- GHOSE, T.K. Measurement of Cellulase Activities. **Pure and Applied Chemistry**, v. 59, p. 257–268, 1987.
- MILLER, G. L. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. **Analytical Chemistry**, v. 31, p. 426-428, 1959.
- MITCHELL, D. A.; CUNHA, L. E. N.; MACHADO, A. V. L.; LUZ Jr., L. F. de L.; KRIEGER, N. A model based investigation of the potential advantages of multi-layer packed beds in solid-state fermentation. **Biochemical Engineering Journal**, v. 48, p. 195-203, 2010.
- MITCHELL, D.A.; KRIEGER, N.; BEROVIC, M. **Solid-state fermentation bioreactors: fundamentals, design and operation**. Berlim: Springer, 2006.
- NAUMAN, E. B. **Chemical reactor design, optimization and scale-up**. Nova York: McGraw-Hill, 2002.
- PANDEY, A. Solid-State Fermentation. **Biochemical Engineering Journal**, v. 13, p. 81-84, 2003.

PEREZ, C.L.; CASCIATORI, F.P.; THOMÉO, J. C. Strategies for scaling-up packed-bed bioreactors for solid-state fermentation: The case of cellulolytic enzymes production by a thermophilic fungus. **Chemical Engineering Journal**, v. 361, p. 1142-1151, 2019.

RICHARDSON, J.F.; HARKER, J.H.; BACKHURST, J.R. **Chemical Engineering Volume 2: Particle Technology and Separation Processes**. Oxford: Butter Worth Heinemann, 2002.

THOMÉO, J. C.; ROUILLER, C. O.; FREIRE, J. T. Experimental analysis of heat transfer in packed beds with air flow. **Industrial Engineering Chemical Research**, v. 43, p. 4140-4148, 2004.

WEN, D.; DING, Y. Heat transfer of gas flow through a packed bed. **Chemical Engineering Science**, v. 61, p. 3532-3542, 2006.

ZANELATO, A. I.; SHIOTA, V. M.; GOMES, E.; DA SILVA, R.; THOMÉO, J. C. Endoglucanase production with the newly isolated *Myceliophthora* sp. I1D3b in a packed bed solid state fermentor". **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 43, p. 1536-1544, 2012.

# CAPÍTULO 10

## EFEITO DA TEMPERATURA NA ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO USANDO BAGAÇO DE MALTE *IN NATURA*

Data de aceite: 01/09/2020

Data de submissão: 19/06/2020

**Renata Cândido Araújo de Lima**

Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Dois Vizinhos – Paraná  
<http://lattes.cnpq.br/5452230184419501>

**Kevyn Zapelão**

Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Dois Vizinhos – Paraná  
<http://lattes.cnpq.br/0999875305462816>

**Andréia Anschau**

Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Dois Vizinhos – Paraná  
<http://lattes.cnpq.br/3961734985713527>

**RESUMO:** A indústria têxtil, pela diversidade de processos utilizados, apresenta uma geração de grandes volumes de efluentes com alta carga poluidora. A adsorção é uma das técnicas que pode ser utilizada para uma remoção efetiva de corantes presentes em efluentes aquosos. No entanto, a eficiência do processo de adsorção depende da escolha de um adsorvente apropriado. Devido ao alto custo de alguns adsorventes convencionais, pesquisas vêm sendo direcionadas para o uso de adsorventes alternativos, incluindo diversos bioadsorventes. Biomassas vegetais e subprodutos industriais vêm se mostrando como alternativas em relação ao carvão ativado em processos de adsorção. Neste estudo, avaliou-se a influência da temperatura no processo de adsorção do

corante azul de metileno com bagaço de malte *in natura*. Para os experimentos foram utilizados 1,2 g do bagaço de malte (40 ASTM) e 200 mL de solução de azul de metileno (100 mg.L<sup>-1</sup>), nas temperaturas de 25, 35 e 45°C, as amostras foram retiradas nos tempos de 10 e 24 horas e o pH foi ajustado para 6.65 de acordo com o ponto de carga zero. Os resultados foram analisados estatisticamente por análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey com 5% de significância. A quantidade máxima de corante adsorvida ( $q_{eq}$ ) variou entre 15,64 a 16,09 mg. g<sup>-1</sup> indicando que no tempo de 10 horas o equilíbrio já tinha sido atingido. A remoção máxima de azul de metileno foi de 96,70% à 35°C em 24 horas, no entanto, a temperatura de 25°C também apresentou eficiência na remoção e teve uma menor variação significativa entre os tempos. Os resultados obtidos mostram a viabilidade da aplicação do bagaço de malte *in natura* como adsorvente na remoção de corantes sintéticos de meio aquoso à temperatura ambiente.

**PALAVRAS-CHAVE:** Efluente têxtil, corante sintético, biomassa vegetal, bioadsorção.

EFFECT OF TEMPERATURE ON THE  
ADSORPTION OF METHYLENE BLUE  
USING MALT BAGASSE

**ABSTRACT:** The textile industry, due to the diversity of processes used, has a generation of large volumes of effluents with a high polluting load. Adsorption is one of the techniques that can be used for effective removal of dyes present in aqueous effluents. However, the efficiency of the adsorption process depends on the choice of an appropriate adsorbent. Due to the high cost

of some conventional adsorbents, research has been directed towards the use of alternative adsorbents, including several biosorbents. Vegetable biomass and industrial by-products have been shown as alternatives to activated carbon in adsorption processes. In this study, the influence of temperature on the adsorption process of methylene blue dye with fresh malt bagasse was evaluated. For the experiments, 1.2 g of malt bagasse (40 ASTM) and 200 mL of methylene blue solution (100 mg. L<sup>-1</sup>) were used, at temperatures of 25, 35 and 45°C, the samples were taken 0, 10 and 24 hours and the pH were adjusted to 6.65 according to the zero-charge point. The results were analyzed statistically by analysis of variance (ANOVA) and Tukey's test with 5% significance. The maximum amount of adsorbed dye ( $q_{eq}$ ) ranged from 15.64 to 16.09 mg. g<sup>-1</sup>, indicating that within 10 hours the balance had already been reached. The maximum removal of methylene blue was 96.70% at 35°C in 24 hours, however, the temperature of 25°C also showed efficiency in removal and had a less significant variation between the times. The results obtained show the feasibility of applying fresh malt bagasse as an adsorbent in the removal of synthetic dyes from aqueous medium at room temperature.

**KEYWORDS:** Textile effluent, synthetic dye, vegetable biomass, biosorption.

## 1 | INTRODUÇÃO

Uma diversidade de corantes sintéticos é utilizada por diversos setores industriais, tais como alimentício, papel e celulose, couro, cosméticos e a indústria têxtil. Muitos desses corantes possuem efeitos prejudiciais à fauna e a flora, devido a sua baixa taxa de degradabilidade e toxicidade (DALLAGO; SMANIOTTO e DE OLIVEIRA, 2005). A indústria têxtil é considerada uma das principais responsáveis pela presença de corantes sintéticos no ambiente. Segundo estudos, são perdidos durante o processo de tingimento, cerca de 15 a 50% do corante, por este não ser capaz de se ligar ao tecido (KHADHRAOUI et al., 2009; MARMITT e PIROTTA, 2010; TAHA et al., 2015).

Os principais fatores preocupantes a respeito desses corantes são: lenta degradabilidade biológica, a toxicidade e a coloração intensa, que restringe a passagem dos raios solares nos corpos d'água, diminuindo sua atividade fotossintética, provocando alterações nocivas ao ecossistema (FRANCISKI, 2018). O estudo de novas tecnologias ambientalmente corretas têm sido alvo de muitas pesquisas, visando adequar as atividades industriais à conscientização ambiental (BENEDET, 2015). Em vista disso, diversos estudos têm sido realizados para o tratamento desses efluentes, que vão de métodos físicos a químicos, tais como a eletroquímica, precipitação, filtração, ozonização, adsorção entre outros, sendo esta última, o processo de tratamento mais utilizado pelas indústrias (GONÇALVES et al., 2015; FRANCISKI, 2018).

A adsorção é considerada um dos métodos mais empregados devido ao seu

baixo custo e altas taxas de remoção, além disso, é um método não destrutivo e que não gera componentes tóxicos ao meio ambiente (DALLAGO; SMANIOTTO e DE OLIVEIRA, 2005). Consiste de uma superfície em que ocorre a adsorção, denominada de adsorvente e o composto a ser adsorvido, chamado de adsorvato, que difere do processo de absorção (ARIM, RODRIGUES e ALMEIDA, 2015), como é demonstrado na Figura 1.

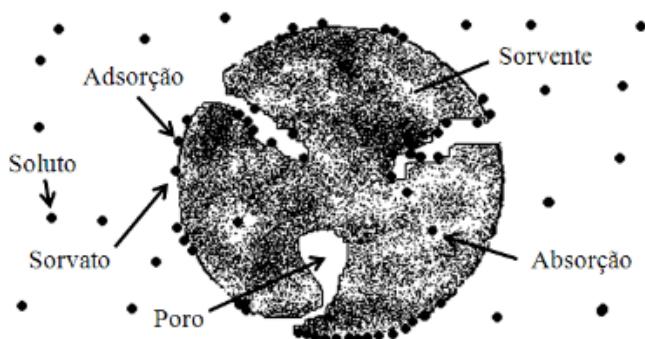


Figura 1 – Processos de absorção e adsorção em um material adsorvente.

Fonte: Bonetto, 2016.

Uma das matérias-primas mais eficientes para o processo de adsorção, é o carvão ativado, que possui uma estrutura microporosa e alta capacidade de retenção de moléculas (VASQUES, 2012). Entretanto, em padrões industriais, o carvão ativado possui um elevado custo, fato este, que levou a sua redução e espaço para novos estudos em busca do desenvolvimento de materiais alternativos, que fossem eficientes e mais viáveis (FRANCISIKI, 2018).

Desde então, diversos estudos têm sido realizados em busca de materiais alternativos de baixo custo e com boas capacidades adsorptivas, como argilas, resíduos celulósicos, bagaço de cana e outros materiais residuais da agroindústria (DALLAGO; SMANIOTTO e DE OLIVEIRA, 2005). Dentre estes materiais, os subprodutos da agroindústria vêm recebendo grande destaque pela questão econômica, uma vez que são gerados em grandes quantidades (ZHANG et al., 2014).

O bagaço de malte, resíduo do processo cervejeiro, possui uma eficiente capacidade de adsorção, devido ao seu alto teor de carbono. Em estudos realizados por Franciski (2018), o bagaço de malte de cevada apresentou boa característica como material adsorvente mesoporoso alternativo, removendo o azul de metileno

de meios aquosos. Gonçalves et al. (2015), observou que o bagaço de malte seco apresentou grande potencial como matéria prima para carvão ativo, além de ser um material de baixo custo.

Sendo assim, é apresentado neste trabalho, a utilização do processo de adsorção de corantes de efluentes têxteis sintéticos, utilizando como adsorvente o bagaço de malte. Foi estudada a influência da temperatura no processo de remoção do corante azul de metileno utilizando como matéria-prima, o bagaço de malte *in natura*.

## 2 | METODOLOGIA

### 2.1 Adsorvente

O bagaço de malte foi cedido por uma micro cervejaria do sudoeste do Paraná – Brasil. O bagaço foi submetido a um processo de lavagem com água corrente para a retirada de impurezas, seguido de secagem em estufa. Após, foi moído em um moinho de facas para obtenção da granulometria de 40 ASTM, anteriormente estabelecida.

### 2.2 Procedimento Experimental

Os ensaios de adsorção foram realizados em batelada de acordo com a Figura 2, com a adição de 1,2 g do adsorvente em 200 mL de solução de azul de metileno ( $100 \text{ mg. L}^{-1}$ ), em frascos de Erlenmeyers de 250 mL, totalizando uma dosagem de adsorvente de  $6 \text{ g.L}^{-1}$  em base seca. Os ensaios foram feitos em triplicata, com pH ajustado para 6,65 de acordo com os resultados obtidos do ponto de carga zero. Os frascos foram mantidos em Shaker a 100 rpm nas temperaturas de 25, 35 e 45°C. As amostras foram retiradas nos tempos de 0, 10 e 24 horas, sendo centrifugadas e quantificadas quanto à porcentagem de remoção do azul de metileno, através de análises realizadas em espectrofotômetro a 665 nm, comprimento de onda definido a partir de uma curva de calibração.

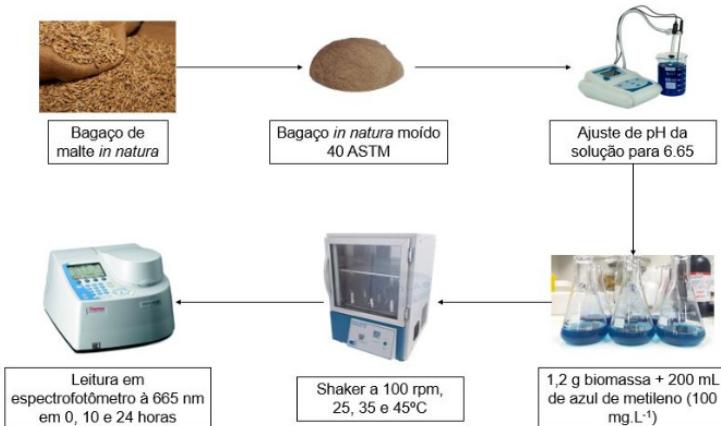


Figura 2 – Procedimento experimental para adsorção do corante azul de metileno pelo bagaço de malte *in natura* em diferentes temperaturas.

Fonte: autoria própria, 2020.

### 2.3 Equilíbrio de Adsorção

A quantidade de corante adsorvida no equilíbrio foi calculada a partir da Equação 1, sendo  $q_{eq}$  a quantidade de corante adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),  $C_0$  a concentração inicial de corante na fase líquida ( $\text{mg.L}^{-1}$ ),  $C_{eq}$  a concentração de corante na fase líquida no equilíbrio ( $\text{mg.L}^{-1}$ ),  $V$  o volume da solução de corante em litros e  $m$  a massa de bagaço de malte *in natura* (gramas):

$$q_{eq} = [(C_0 - C_{eq}) \times V] / m \quad (1)$$

### 2.4 Análise Estatística

Os resultados obtidos foram analisados estatisticamente utilizando o software STATISTICA 7.0 (*Analytical Software, Tallahassee, FL, USA*). A comparação de média foi realizada através do teste de Tukey a 5% de probabilidade de erro.

## 3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tabela 1 apresenta os resultados dos ensaios a 25, 35 e 45°C com seus respectivos resultados de remoção (%) e  $q_{eq}$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) em 0, 10 e 24 horas.

Ensaios		Remoção (%)	$q_{eq}$ (mg. g <sup>-1</sup> )
0 h	25°C	35,69 ± 3,36	5,95 ± 0,56
	35°C	38,98 ± 4,51	6,50 ± 0,75
	45°C	40,93 ± 1,85	6,82 ± 0,31
10 h	25°C	95,04 <sup>a</sup> ± 0,15	15,84 ± 0,03
	35°C	95,35 <sup>b</sup> ± 0,38	15,92 ± 0,06
	45°C	93,89 <sup>c</sup> ± 0,07	15,64 ± 0,01
24 h	25°C	95,16 <sup>a</sup> ± 0,20	15,88 ± 0,33
	35°C	96,70 <sup>b</sup> ± 0,50	16,09 ± 0,08
	45°C	94,58 <sup>c</sup> ± 0,06	15,77 ± 0,01

Tabela 1 – Remoção (%) e  $q_{eq}$  (mg. g<sup>-1</sup>) nas temperaturas de 25, 35 e 45°C para 0, 10 e 24 horas.

Fonte: Autoria própria, 2020.

De acordo com o Teste de *Tukey* realizado a 95% de confiabilidade, ao comparar a porcentagem de remoção do corante com mesma temperatura em ambos os tempos, é possível notar que não houve diferença estatisticamente significativa.

O experimento conduzido a 35°C por 24 horas apresentou resultado estatisticamente superior em relação aos demais. No entanto, o experimento conduzido a 25°C foi o que teve o menor desvio na porcentagem de remoção como mostra na Figura 3. Tendo em vista que processos à temperatura ambiente não demandam de equipamentos e energia, a temperatura de 25°C torna-se eficiente para remoção de azul de metileno utilizando bagaço de malte *in natura*.

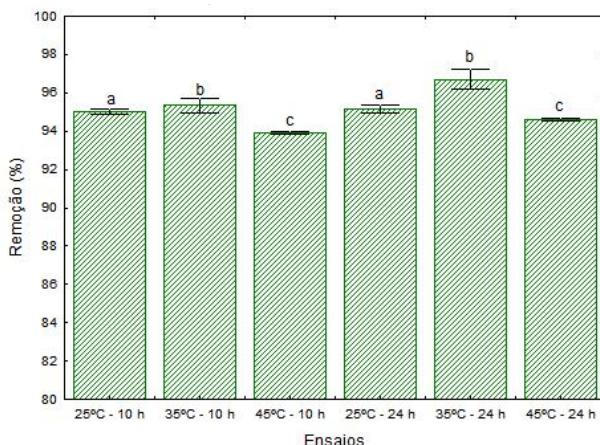


Figura 3 – Remoção (%) e desvio padrão nas temperaturas de 25, 35 e 45°C para 10 e 24 horas.

Fonte: Autoria própria, 2020.

Zanutto e Silva (2016) estudaram as temperaturas de 20, 30 e 40°C na adsorção do corante amarelo reafix B2R com bagaço de malte *in natura*. O comportamento cinético para as três temperaturas de ensaio foi similar e os autores concluíram que para uma possível aplicação industrial do estudo, a temperatura de trabalho indicada é de 30°C, uma vez que temperaturas próximas às ambientais se mostraram efetivas para o processo de bioassorção.

O valor de  $q_{eq}$ , considerado um parâmetro significativo em processos de adsorção, variou de 15,64 a 16,09 mg. g<sup>-1</sup>. Com isso verifica-se que o desvio das diferentes temperaturas estudadas no tempo de 10 e 24 horas foi mínimo, indicando que no tempo de 10 horas o sistema já havia entrado em equilíbrio, podendo-se finalizar o processo de adsorção neste período de tempo.

Zorzi et al. (2017) estudaram a capacidade de adsorção do bagaço de malte *in natura* para o corante azul de metileno e obtiveram 96,6% de remoção e um  $q_{eq}$  de 12,80 mg.g<sup>-1</sup> para proporção de 1 g de biomassa e 50 mL de solução (100 mg.L<sup>-1</sup>) em apenas 1 hora de reação, indicando que o equilíbrio da reação já ocorre nas primeiras horas de experimento.

Módenes et al. (2011) explica que no início da adsorção há uma grande quantidade de sítios vazios que são preenchidos rapidamente, logo, há uma relação entre a quantidade de sítios disponíveis e o tempo. Ao decorrer deste tempo, e com a diminuição destes sítios, é gerada uma força de repulsão e consequentemente há uma dificuldade de preenchimento dos outros sítios. Diante do exposto, comprehende-se o fato de não haver uma variação significativa no valor de  $q_{eq}$  entre os tempos e a determinação do equilíbrio nas primeiras horas de reação.

## 4 | CONCLUSÃO

O bagaço de malte, como biomassa adsorvente, biodegradável e de baixo custo, mostrou grande potencialidade na remoção de corantes, apresentando boas perspectivas para ser utilizado em um processo alternativo aos adsorventes convencionais. A biomassa mostrou-se eficiente, com alta capacidade de adsorção em temperaturas de 25 a 35°C. Uma vez que o processo de adsorção é bastante rápido e a biomassa de bagaço de malte é abundante, conclui-se a viabilidade da metodologia aplicada.

## REFERÊNCIAS

- ARIM, A. L.; RODRIGUES, L. M.; ALMEIDA, A. R. F. de. **Análise da eficiência de adsorção do corante vermelho do congo por semente de mamão formosa (*Carica papaya* L.) seca em leito fixo com fluxo de ar paralelo.** p. 6194-6200. In: Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ 2014 [Blucher Chemical Engineering Proceedings, v. 1, n. 2]. São Paulo: Blucher, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.5151/chemeng-cobeq2014-1684-18068-171560>. Acesso em: 17 jun. 2020.

BENEDET, J. J. et al. **Produção de adsorventes a partir de biomassa de efluentes industriais.** p. 8804-8810. In: Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ 2014 [Blucher Chemical Engineering Proceedings, v. 1, n. 2]. São Paulo: Blucher, 2015. Disponível: <https://doi.org/10.5151/chemeng-cobeq2014-1493-19019-143510>. Acesso em: 18 jun. 2020.

BONETTO, Luís Rafael. **Estudo da adsorção do corante azul de metileno por um resíduo sólido da indústria do suco de maçã.** 2016. 153 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais), Universidade de Caxias do Sul, 2016. Disponível em: <https://repositorio.ucs.br/handle/11338/1232>. Acesso em: 18 jun. 2020.

DALLAGO, Rogério Marcos; SMANIOTTO, Alessandra; DE OLIVEIRA, Luiz Carlos Alves. **Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso.** Química Nova, v. 28, n. 3, p. 433-437, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/s0100-40422005000300013>. Acesso em: 17 jun. 2020.

FRANCISCHI, Mauro Antônio. **Obtenção e caracterização de biocarvão a partir de bagaço de malte oriundo de cervejarias para utilização como adsorvente do corante azul de metileno.** 2018. 77 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Maria. 2018. Disponível em: <http://repositorio.ufsm.br/handle/1/15884>. Acesso em: 17 jun. 2020.

GONÇALVES, Gilberto da Cunha et al. **Produção e caracterização de carvão ativado granulado e bio-óleo a partir dos resíduos da indústria cervejeira.** p. 8237-8245. In: Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ 2014 [Blucher Chemical Engineering Proceedings, v. 1, n. 2]. São Paulo: Blucher, 2015. Disponível em: 10.5151/chemeng-cobeq2014-1114-20915-174584. Acesso em: 17 jun. 2020.

KHADHRAOUI, M. et al. **Discoloration and detoxification of a Congo red dye solution by means of ozone treatment for a possible water reuse.** Journal of Hazardous Materials, v. 161, n. 2-3, p. 974-981, 2009. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/18515006/>. Acesso em 18 jun. 2020.

MARMITT, Sandro; PIROTTA, Lilian V. Artigo. v. 33, n. 2, p. 384-388, 2010.

MÓDENES, Aparecido Nivaldo et al. **Utilização da macrófita *Egeria Densa* na biossorção do corante reativo 5G.** Engevista, v. 13, n. 3. p. 160-166, 2011. Disponível em: <https://periodicos.uff.br/engevista/article/view/8884/6354>. Acesso em: 16 jun. 2020.

TAHA, Muhammad. et al. **Synthesis of novel inhibitors of  $\alpha$ -glucosidase based on the benzothiazole skeleton containing benzohydrazide moiety and their molecular docking studies.** European Journal of Medicinal Chemistry, v. 92, p. 387–400, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejmch.2015.01.009>. Acesso em: 18 jun. 2020.

VASQUES, Andressa Regina. **Caracterização de adsorventes obtidos por combustão e pirólise de lodo residual e aplicação no tratamento de efluentes têxteis.** 130 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012. Disponível em: <http://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/100696>. Acesso em 18 jun. 2020.

ZANUTTO, Adriane; SILVA, Bruna Cassia da. **Avaliação do bagaço de malte como biossorvente do corante amarelo reafix B2R**. 2016. 81 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2016. Disponível em: <http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/7452>. Acesso em: 16 jun. 2020.

ZHANG, Y. et al. **Characterization of  $H_3PO_4$  treated rice husk adsorbent and adsorption of copper (II) from aqueous solution**. *BioMed Research International*, v. 2014, feb. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1155/2014/496878>. Acesso em: 18 jun. 2020.

ZORZI, Bárbara de et al. **Adsorção de corante catiônico utilizando resíduo da indústria cervejeira**. p. 3049-3054. In: Anais do XII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica [Blucher Chemical Engineering Proceedings, v. 1, n. 4]. ISSN Impresso: 2446-8711. São Paulo: Blucher, 2017. ISSN 2359-1757, DOI 10.5151/chemeng-cobeqic2017-488

# CAPÍTULO 11

## EFEITO DAS CONDIÇÕES DE REPROCESSAMENTO NA DEGRADAÇÃO DO POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE

Data de aceite: 01/09/2020

Data de submissão: 16/06/2020

**Lisete Cristine Scienza**

Universidade Federal do Rio Grande do Sul -  
UFRGS

Porto Alegre – RS

<http://lattes.cnpq.br/5146642075973511>

**Amanda Vecila Cheffer de Araújo**

Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
Porto Alegre - RS

<http://lattes.cnpq.br/2087987768045159>

**Hariel Marçal Kops Hubert**

UFRGS

Porto Alegre – RS

<http://lattes.cnpq.br/5306593090992653>

**Vinícius Martins**

Instituto Federal Sul-Riograndense-IFSUL  
Sapucaia do Sul – RS

<http://lattes.cnpq.br/4775042747513738>

**Luis Henrique Alves Cândido**

UFRGS

Porto Alegre – RS

<http://lattes.cnpq.br/5480346734351382>

**Ademir José Zattera**

Universidade de Caxias do Sul -UCS  
Caxias do Sul – RS

<http://lattes.cnpq.br/5764983862728793>

contribuído para o agravamento do efeito estufa e o crescimento exponencial de lixo plástico no mundo. As propostas de desenvolvimento, consumo e reciclagem de materiais poliméricos tem sido incentivadas pela indústria e consumidores com a finalidade de amenizar o problema ambiental existente. No entanto, para que um material reciclado sirva para as mesmas aplicações que um material virgem, é necessário conhecer suas propriedades uma vez que na reciclagem o material pode sofrer algum grau de degradação, comprometendo sua aplicação futura. O Polietileno de Alta Densidade (PEAD) é um dos polímeros termoplásticos mais consumidos no mundo, justificado pela versatilidade de suas propriedades físicas e químicas, constituindo uma parte significativa dos resíduos plásticos produzidos, o que torna sua reciclagem uma operação de extrema importância. O presente estudo avalia o efeito de extrusões sucessivas nas propriedades físicas e mecânicas do PEAD. Após cinco ciclos de extrusão em duas diferentes condições de processamento por extrusão, observou-se alteração na cor, redução da temperatura de fusão, aumento da cristalinidade, rigidez e resistência mecânica e redução na resistência ao impacto, de forma mais intensa no processamento mais severo conduzido em extrusora de duplarroscia. Os resultados sugerem que a cisão da cadeia é o mecanismo predominante no processo termomecânico de degradação do PEAD.

**PALAVRAS-CHAVE:** PEAD, reprocessamento, extrusão, degradação, propriedades.

**RESUMO:** Ao longo de décadas a fabricação e descarte de materiais poliméricos tem

# EFFECT OF REPROCESSING CONDITIONS ON DEGRADATION OF HIGH DENSITY POLYETHYLENE

**ABSTRACT:** For decades, the manufacture and disposal of polymeric materials has contributed to the worsening of the greenhouse effect and the exponential growth of plastic waste in the world. The proposals for the development, consumption and recycling of polymeric materials have been encouraged by industry and consumers in order to relieve the existing environmental problem. However, for a recycled material to serve the same applications as a virgin material, it is necessary to know its properties since in recycling the material may suffer some degree of degradation, compromising its future application. High Density Polyethylene (HDPE) is one of the most consumed thermoplastic polymers in the world, justified by the versatility of its physical and chemical properties, constituting a significant part of the plastic waste produced, which makes its recycling an extremely important operation. The present study evaluates the effect of successive extrusions on the physical and mechanical properties of HDPE. After five extrusion cycles in two different extrusion processing conditions, a change in color was observed, reduced melting temperature, increased crystallinity, rigidity and mechanical strength and reduced impact resistance, more intensely in the most severe processing conducted in double-screw extruder. The results suggest that chain scission is the predominant mechanism in the thermomechanical process of degradation of HDPE.

**KEYWORDS:** HDPE, reprocessing, extrusion, degradation, properties.

## 1 | INTRODUÇÃO

Muitas atividades da vida moderna dependem inteiramente de produtos plásticos devido às suas propriedades e ao seu baixo custo de produção. Polímeros sintéticos tradicionais, como polipropileno e polietileno, são derivados de petroquímicos e causam preocupações ambientais devido a sua natureza não biodegradável. Assim, o uso de matérias-primas não renováveis na produção de materiais poliméricos ocasiona a redução de estoques de combustíveis fósseis, além de propiciar poluição ambiental devido à geração de CO<sub>2</sub> durante a sua manufatura e problemas de degradação após serem descartados. Estes fatores, associados ao aumento de preço do petróleo, tem incentivado o emprego de processos de reciclagem.

A reciclagem de materiais poliméricos é considerada a maneira mais fácil de amenizar a quantidade de lixo plástico existente no mundo, bem como a preservação dos recursos naturais; e o polietileno está entre os polímeros reciclados por um maior número de empresas recicadoras (CANTO, 1995; SPINACÉ e DE PAOLI, 2005). As indústrias que optam por utilizar polímeros reciclados para a fabricação dos seus produtos ganham em competitividade e produtividade, pois o custo da matéria-prima – no caso o material reciclado e não a resina virgem – é menor.

Os processos de reciclagem dos polímeros termoplásticos são: Reciclagem Mecânica (Primária e Secundária), Reciclagem Química (Terciária), Reciclagem Energética (Quaternária) e Reutilização (Ordem Zero). A reciclagem mecânica é tradicional e a mais utilizada devido a seu custo operacional relativamente baixo comparado a outros processos de reciclagem. Na reciclagem mecânica primária ocorre o aproveitamento de peças defeituosas, aparas e rebarbas da linha de produção da própria fábrica. A limitação crítica para o excessivo uso da reciclagem primária consiste na necessidade de manter as propriedades do polímero acima do limite mínimo exigido, assegurando as especificações requeridas para os produtos intermediários e finais.

Entretanto, para que um material reciclado possa ter o seu uso incentivado dentro da indústria de artefatos plásticos e proporcione as mesmas aplicações onde um material não-reciclado é utilizado, torna-se necessário conhecer suas propriedades (mecânicas, químicas, ópticas e térmicas) e seu limite de reprocessabilidade (quantidade de vezes que o material sofreu o processo de reciclagem) para que se consiga gerar produtos sem que sua qualidade final fique comprometida (MORES, 2013).

Os polímeros termoplásticos são frequentemente afetados pelas propriedades da matéria-prima utilizada e por fatores inerentes ao processo de transformação utilizado. Em outras palavras pode-se afirmar que toda operação de transformação na qual um polímero é submetido envolve, individualmente ou de forma combinada, temperatura, pressão e esforços mecânicos, capazes ocasionar a degradação do material polimérico. A degradação é o conjunto de reações que envolvem a quebra de ligações primárias da cadeia principal do polímero e que ocasiona geralmente mudanças na estrutura química e alteração na massa molar do material, com consequentes mudanças nas suas propriedades.

A degradação mecânica em polímeros refere-se à cisão de cadeias ocasionada por qualquer tipo de indução mecânica. As macromoléculas são estendidas por cisalhamento na direção do movimento a que são submetidas e a cisão tende a ocorrer no interior da cadeia polimérica (COAQUIRA, 2004; RAUWENDAAL, 2001). Quando um polímero é exposto a temperaturas elevadas ocorre o rompimento de ligações em sua cadeia, gerando radicais livres que catalisam o processo de degradação. A oxidação é um tipo comum de degradação química em polímeros que, por muitas vezes, ocorre na extrusão de polímeros, onde o material em estado fundido encontra-se em elevada temperatura, rompendo algumas ligações de sua cadeia, formando radicais livres capazes de reagir com o oxigênio atmosférico (COAQUIRA, 2004; RAUWENDAAL, 2001; RABELLO, 2000).

Um mecanismo de degradação termo-oxidativa, apresentado resumidamente por Andersson et al. (2004), envolve a formação de radicais livres ( $R^*$ ) através da

ruptura de ligações covalentes, seguida pela reação com oxigênio para formar hidroperóxidos (ROOH) em uma reação em cadeia:



A decomposição de hidroperóxidos gera produtos oxigenados, os quais podem ser alcoóis, aldeídos, cetonas, ácidos e ésteres.

Assim, a degradação durante o processamento em extrusão do PEAD pode ocorrer por um ou mais mecanismos de degradação: cisão de cadeia, ramificação, reticulação e oxidação (DE PAOLI, 2008; CUADRI e MARTIN-ALFONSO, 2017). Segundo Mendes et al. (2011), mais de um mecanismo de degradação pode estar envolvido no processamento do PEAD havendo a predominância de deles, dependendo da estrutura do material e das condições de processamento.

Com a finalidade de analisar as alterações que sucessivos ciclos de processamento podem ocasionar durante a reciclagem primária do PEAD, o presente estudo consistiu em submeter o PEAD a extrusões sucessivas em duas diferentes condições de processamento (Processamento 1 – extrusora de monorrosca, 180 °C e 36 rpm; e Processamento 2 - extrusora de duplarrosca, 220 °C e 200 rpm), avaliando o efeito do reprocessamento nas propriedades físico-químicas e mecânicas do polímero.

## 2 | MATERIAIS E MÉTODOS

Polietileno de Alta Densidade (PEAD) na forma de *pellets* foi fornecido pela Braskem S.A., com densidade de 0,951 g/cm<sup>3</sup> e índice de fluidez de 0,35 g/10min (190 °C; 5 kg) foi submetido cinco ciclos de processamento em duas condições diferentes de extrusão, conforme apresentado na Tabela 1.

	Processamento 1	Processamento 2
Equipamento	Extrusora de monorrosca	Extrusora de duplarrosca
Marca/Modelo	SEIBT ES35	MH-COR 20-46-LAB
Razão L/D	35	46
Velocidade	36 rpm	200 rpm
Nº de zonas	5	12
Perfil de temperaturas	90 °C a 180 °C	80 °C a 220 °C

Tabela 1. Equipamentos e condições de processamento

As amostras foram identificadas conforme as condições de processamento

empregadas, a saber: PEAD-0 refere-se ao polietileno de alta densidade virgem, e PEAD-5-M e PEAD -5-D para 5 ciclos de processamento em extrusora de monorrosca (Processamento 1) e de duplarrosca (Processamento 2), respectivamente.

As análises térmicas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas de acordo com ASTM E794, empregando um calorímetro por fluxo de calor da marca Shimadzu, modelo DSC-60, na faixa de temperaturas de 30 °C a 220 °C, com taxa de 10 °C/min, sob a atmosfera de nitrogênio (vazão de 50 mL/min). A massa inicial das amostras foi de aproximadamente 10 mg. O índice de cristalinidade ( $X_c$ ) foi calculado a partir do pico endotérmico mostrado pela análise DSC pela Eq. (1):

$$X_c = \Delta H_f \div \Delta H_f^0 \quad (1)$$

sendo que  $X_c$  é o índice de cristalinidade,  $\Delta H_f$  é o calor de fusão da amostra, ou seja, o valor da área do pico de fusão da amostra e  $\Delta H_f^0$  é o calor do polímero hipoteticamente 100% cristalino. Para estes cálculos, tomou- se o valor 293 J/g para o PEAD puro (CANEVAROLO, 2003).

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas de acordo com ASTM E1131, em equipamento da marca Perkin Elmer, modelo Thermogravimetric Analyser TGA 4000, na faixa de temperaturas 30 °C a 550 °C, com taxa de 20 °C/min, sob atmosfera de ar (vazão de 20 mL/min). A massa inicial das amostras foi de aproximadamente 18 mg.

Para a confecção dos corpos-de-prova para os ensaios mecânicos, os polímeros foram previamente secos em estufa a 80°C por 2 h e obtidos por injeção a 180°C e 60 rpm em uma injetora da marca Himaco Hidráulicos, modelo LHS 150-80. Os corpos-de-prova para o ensaio de tração seguiram a norma ASTM D 638 para o tipo 1, nas dimensões apresentadas na Figura 1. A confecção dos corpos-de-prova do ensaio de impacto seguiu a norma ASTM D256, tendo as seguintes medidas: Espessura= 3,17 mm; Largura= 12,7 mm; Comprimento= 64 mm e Entalhe= 2,5 mm, 45°.

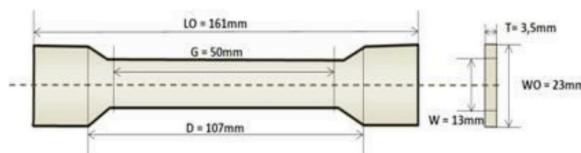


Figura 1. Corpo-de-prova para o ensaio de tração conforme ASTM D 638

O ensaio de tração foi realizado conforme a ASTM D 638, em máquina universal de ensaios da marca EMIC modelo DL 2000 com célula de carga Trd 26, ajustada para aplicar uma carga sobre o corpo de prova com uma velocidade de 10 mm/min. Foram ensaiados sete corpos-de-prova para cada amostra. Os ensaios de Impacto tipo Izod com entalhe foram realizados conforme ASTM D 256, com 8 repetições para cada amostra, em equipamento da marca CEAST, modelo Resil 25, com péndulo de 2 J na velocidade de 3,46 m/s. Os ensaios de Dureza Shore tipo D foram em durômetro, da marca Bareiss, modelo BS 61 II, utilizando mola com força de 44450 mN e pressão de contato de 5000 g, conforme ASTM D2240.

### 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após o processamento as amostras apresentaram alteração visível na cor em relação ao polímero virgem, como mostra a Figura 2. Nota-se claramente que houve amarelecimento e escurecimento em ambas as condições de processamento empregadas após cinco ciclos de extrusão, de forma mais intensa para o Processamento 2 (condição mais severa). Segundo Nardi (2004), o escurecimento de polímeros após processamentos sucessivos pode estar relacionado com o aparecimento de alguma espécie que proporcione o aumento da absorção da luz, sugerindo a formação de compostos oriundos da degradação da cadeia polimérica, que estaria ocorrendo de forma mais intensa no Processamento 2.

As análises térmicas foram realizadas com o objetivo de avaliar o efeito da elevação de temperatura na degradação do PEAD, identificando alguns dados físico-químicos importantes em relação às diferentes condições de processamento. As curvas de DSC para o PEAD virgem e reprocessado são mostradas na Figura 3 e os valores obtidos apresentados na Tabela 2; e na Figura 4 (a) e (b) são mostradas as curvas TG e DTG, respectivamente.



Figura 2. Aspecto dos corpos de prova após o processamento.

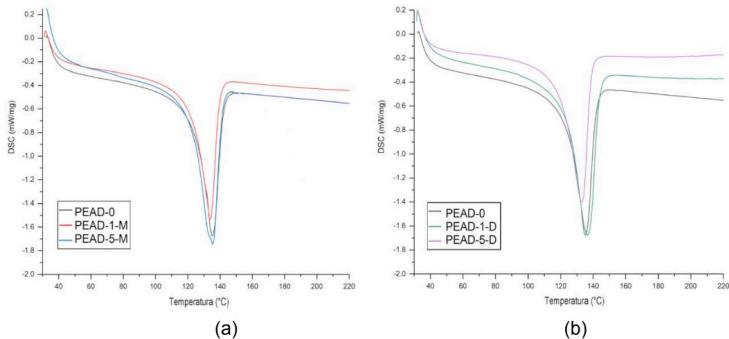


Figura 3. Termogramas de DSC para o PEAD virgem (PN-0) e após 1 e 5 ciclos de processamento em extrusora de (a) monorrosca (Processamento 1) e (b) duplarrosca (Processamento 2).

A Tabela 2 apresenta os valores utilizados para determinar o início e término do pico de fusão do material ( $T_{onset}$  e  $T_{endset}$ , respectivamente), a temperatura ( $T_f$ ) e a entalpia ( $H_f$ ) de fusão do material. Constatou-se que as amostras de PEAD reprocessado não apresentaram significativa alteração no seu ponto de fusão em comparação ao polímero virgem. Contudo, o início da degradação ( $T_{onset}$ ) diminuiu de forma mais acentuada para o processamento na extrusora de duplarrosca. O decréscimo na temperatura inicial de degradação está associado à presença de cadeias poliméricas mais curtas. A variação observada no grau de cristalinidade calculado ( $X_c$ ) mostrou aumento da cristalinidade nas duas condições de processamento após cinco ciclos de extrusão processamento, indicando que a reciclagem promoveu uma degradação onde predomina a degradação por cisão de cadeia.

Amostra	T <sub>onset</sub> (°C)	T <sub>endset</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	ΔH <sub>f</sub> (J/g)	Xc (%)
PEAD-0	126	141	135	88,12	30
PEAD-1-M	128	139	133	78,98	27
PEAD-5-M	122	141	135	114,93	39
PEAD-1-D	123	143	136	132,13	45
PEAD-5-D	119	138	133	109,36	37

Tabela 2. Dados de DSC obtidos a partir do 1º ciclo de aquecimento

Os termogramas obtidos (Figura 4-a) mostram um comportamento semelhante ao encontrado na literatura para o PEAD (CANEVAROLO, 2003). As amostras (virgem e reprocessadas) apresentaram perda de massa inferior a 1% até próximo a 300 °C e, a partir dessa temperatura, observa-se uma diminuição acentuada de sua massa inicial até cerca de 480 °C. Nas curvas DTG para as amostras reprocessadas (Figura 4-b) observa-se a existência de dois picos, um menor e outro maior que indicam a ocorrência de reações de degradação de fragmentos menores simultaneamente com a reação principal. As temperaturas de máxima ( $T_{\text{máx}}$ ) de degradação ficaram próximas a 461 °C para o polímero virgem, 465 °C para a amostra processada na extrusora de duplarrosca (Processamento 2), e em torno de 456 °C para a amostra processada na extrusora de monorrosca (Processamento 1). Estes resultados apontam para um mecanismo de degradação predominante baseado na cisão de cadeia, corroborando com os estudos de Pinheiro et al. (2006), que concluíram ser este o mecanismo de degradação preferência de polietilenos obtidos a partir do catalisador Ziegler-Natta, como o caso do polímero em estudo.

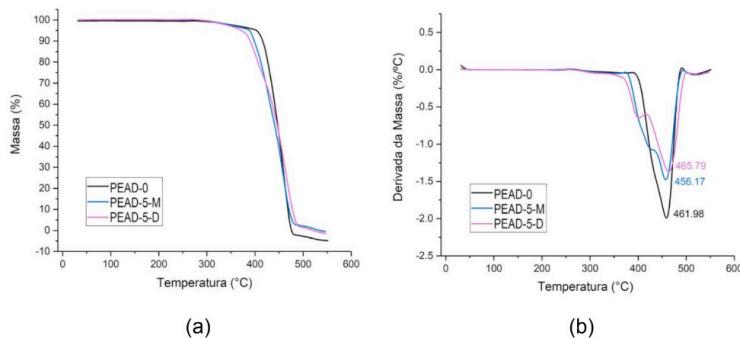


Figura 4. Curvas de (a) TG e (b) DTG para o PEAD virgem (PEAD-0) e após 5 ciclos de processamento em extrusora de monorrosca (PEAD-5-M) e de duplarrosca (PEAD-5-D)

Uma vez que o processamento é capaz de ocasionar variações estruturais

nos polímeros, a análise do efeito nas propriedades mecânicas torna-se essencial, em especial, quando o material é submetido a ciclos consecutivos de processamento, o que é muito comum na reciclagem primária.

Os resultados dos ensaios mecânicos são apresentados na Tabela 3. Um aumento na resistência mecânica foi observado para o PEAD processado na condição mais severa (Processamento 2), com base na tensão máxima (limite de resistência à tração). Nesta condição o polímero também apresentou um aumento sutil no módulo de elasticidade, o que caracteriza uma maior rigidez do polímero, e menor resistência ao impacto. Este comportamento pode ser explicado pelo aumento da cristalinidade e corrobora com o trabalho de Oblak et al. (2015), que também constataram um aumento de cristalinidade associado a um pequeno incremento no módulo de elasticidade nos primeiros ciclos de processamento. Estes resultados são um indicativo de que o mecanismo de cisão de cadeia prevalece sobre o de reticulação nos primeiros ciclos de reprocessamento de PEAD. Pelos valores apresentados na Tabela 3 é possível observar ainda que a variação de dureza superficial é muito pequena, pois o polímero virgem foi de aproximadamente 58, enquanto que o material processado ficou em torno de 62. Conforme a ASTM D2240, que classifica o PEAD, os valores encontrados na escala Shore D caracterizam os termoplásticos rígidos e estão de acordo com o que é esperado para o PEAD.

Amostra	Tensão Máxima (Mpa)	Tensão na Ruptura (Mpa)	Módulo de Elasticidade (Mpa)	Resistência ao Impacto (KJ/m <sup>2</sup> )	Dureza (Shore D)
PEAD-0	22,43 ± 0,44	4,68 ± 2,30	456 ± 11,88	31,14 ± 1,50	58 ± 0,5
PEAD-1-M	23,00 ± 0,36	8,04 ± 0,75	478 ± 10,51	30,44 ± 2,13	62 ± 1,3
PEAD-5-M	22,66 ± 0,24	4,56 ± 1,90	438 ± 11,42	35,16 ± 2,14	61 ± 0,9
PEAD-1-D	24,13 ± 0,15	6,41 ± 2,21	469 ± 13,41	37,94 ± 8,29	62 ± 0,5
PEAD-5-D	24,87 ± 0,21	10,99 ± 1,97	502 ± 12,77	20,28 ± 17,58	62 ± 0,4

Tabela 3. Dados obtidos nos ensaios mecânicos

Como o polietileno é considerado um polímero muito estável, um número expressivo de ciclos de reprocessamento (mais de dez) deve ser realizado para resultar em alterações importantes das propriedades mecânicas, como resistência ao impacto. Oblak e colaboradores (2015) descobriram que a reciclagem mecânica causava evidente deterioração das propriedades mecânicas do PEAD somente após o 10º ciclo de reprocessamento. Eles também enfatizaram que mesmo após 100 ciclos de reciclagem do PEAD foi possível reter 80% de suas propriedades

mecânicas iniciais. Os resultados obtidos no presente estudo indicam que as alterações estruturais possivelmente ocorridas durante o processamento não alteraram significativamente as propriedades mecânicas do PEAD nas condições de processamento a que foi submetido, o que sugere que este polímero permanece com suas propriedades mecânicas conservadas após procedimentos de reciclagem.

## 4 | CONCLUSÕES

Os resultados mostraram que a degradação de um material polimérico depende das condições de processamento a que são submetidos. Extrusões sucessivas do PEAD ocasionaram alterações visuais (alteração da cor) e estruturais no polímero, ocorrendo de forma mais intensa conforme a severidade das condições de processamento. A degradação por cisão da cadeia polimérica mostrou ser o mecanismo predominante, repercutindo na diminuição da temperatura de fusão e no aumento do grau de cristalinidade do polímero.

Os processamentos sucessivos, em ambas as condições de processamento estudadas, não comprometeram apreciavelmente as propriedades mecânicas (dureza, resistência à tração e ao impacto) do PEAD, embora um pequeno aumento na rigidez dos polímeros tenha sido constatada em relação ao polímero virgem sob condições de processamento severo (Processamento 2).

## AGRADECIMENTOS

Os autores são gratos ao CNPq, UFRGS, UCS, IFSul e BRASKEM pelo apoio dado a esta pesquisa.

## REFERÊNCIAS

1. ANDERSON, T.; STÅLBOM, B.; WESSLÉN, B. Degradation of polyethylene during extrusion. II. Degradation of low-density polyethylene, linear low-density polyethylene, and high-density polyethylene in film extrusion. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 91, n. 5, p. 1525–1537, 2004.
2. CANEVAROLO, S. V. Técnicas de Caracterização de Polímeros. São Paulo: Artliber, 2003.
3. CANTO, E. L. **Plástico: bem supérfluo ou mal necessário**, Moderna, São Paulo, 1995.
4. COAQUIRA, C. A. **Grau de Cisão de Cadeia na Degradação Termomecânica de Polímeros sob Múltiplas Extrusões**. Dissertação de Mestrado. São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 2004.
5. CUADRI, A. A.; MARTIN-ALFONSO, J. E. The effect of thermal and thermo-oxidative degradation conditions on rheological, chemical and thermal properties of HDPE. *Polymer Degradation and Stability*, v. 141, P. 11-18, 2017.

6. DE PAOLI, M. A. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. 2<sup>a</sup> Ed., Artliber, 2009.
7. MENDES, A. A.; CUNHA, A. M.; BERNARDO, C. A. Study of degradation mechanisms of polyethylene during reprocessing. **Polymer Degradation and Stability**, v. 96, p. 1125-1133, 2011.
8. MORES, G. D. **Inovação e Sustentabilidade na Cadeia Produtiva do Plástico Verde**. Dissertação de Mestrado. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2013.
9. NARDI, D. T. **Estudo da Formação de Cor em Polímeros Irradiados com Feixe de Elétrons**. Dissertação de mestrado. São Paulo: IPEN/USP, 2004.
10. OBLAK, P.; GONZALEZ-GUTIERREZ, J.; ZUPANCIC, B.; AULOVA, A.. Processability and mechanical properties of extensive recycled high density polyethylene. **Polymer Degradation and Stability**, v. 114, p. 133-145, 2015.
11. PINHEIRO, L.; CHINELATTO, M.; CANEVAROLO, S. Evaluation of Philips and Ziegler-Natta high density polyethylene degradation during processing in an internal mixer using the chain scission and branching distributing function analysis. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, p. 2324-2332, 2006.
12. RABELLO, M. **Aditivação de Polímeros**. Artliber Editora, São Paulo, 2000.
13. RAUWENDAAL, C. **Polymer Extrusion**. 4<sup>a</sup> Edição. Hanser Publishers, Munich, 2001.
14. SPINACÉ, M. A., DE PAOLI, M. A. A Tecnologia da Reciclagem de Polímeros. **Química Nova**, v. 28, p. 65-72, 2005.

# CAPÍTULO 12

## ENCAPSULAMENTO DE ZEÓLITA FERTILIZANTE UTILIZANDO BIOPOLÍMERO

Data de aceite: 01/09/2020

Data de submissão: 07/07/2020

### Suzana Frighetto Ferrarini

UERGS, Universidade Estadual do Rio Grande do Sul, Unidade Hortênsias  
São Francisco de Paula – RS  
PUCRS

Porto Alegre – RS

<http://lattes.cnpq.br/8091675289256349>

### Beatriz Bonetti

PUCRS

Porto Alegre – RS

<http://lattes.cnpq.br/6338628905928513>

### Marta Eliza Hammerschmitt

PUCRS

Porto Alegre – RS

<http://lattes.cnpq.br/0652400462960299>

### Camila Fensterseifer Galli

PUCRS

Porto Alegre – RS

<http://lattes.cnpq.br/2037799596007446>

### Marçal José Rodrigues Pires

PUCRS

Porto Alegre – RS

<http://lattes.cnpq.br/2495957476572303>

de fertilizantes de liberação lenta, fertilizantes zeolíticos revestidos com biopolímeros para o desenvolvimento de diferentes sementes, é um importante fator na produção de mudas com melhores qualidades. Esses compósitos podem atender demandas nutricionais de diferentes espécies e estender o intervalo entre as aplicações ao proporcionar uma liberação mais gradual. Neste cenário, o estudo visou a otimização do preparo de uma zeólita fertilizante encapsulada com o biopolímero quitosana, afim de obter um fertilizante de liberação lenta. Testes de lixiviação do compósito (cápsula quitosana/zeólita fertilizante) foram realizados e indicaram uma liberação lenta do K no período investigado. O teste de comparação com uma zeólita sem encapsulamento mostrou uma liberação total do nutriente em um período relativamente menor (24 h). Um acompanhamento de propriedades como condutividade e pH da solução, ao longo do período dos testes, complementaram os estudos de lixiviação. Os resultados preliminares obtidos para o compósito desenvolvido, indicaram a viabilidade de obtenção de um fertilizante a base de K, com liberação lenta, garantindo à planta uma adequada manutenção do nutriente no período essencial do seu crescimento.

**PALAVRAS-CHAVE:** Cápsulas de zeólita fertilizante, uso de biopolímero, fertilização do solo, liberação lenta.

### ZEOLITE FERTILIZER ENCAPSULATION UTILIZING BIOPOLYMER

**ABSTRACT:** The use of composites based on biopolymer and zeolite is promising for different

**RESUMO:** A utilização de compósitos a base de biopolímero e zeólita é promissora para diferentes aplicações na área ambiental, uma vez que, substituem substâncias a base de petróleo e trazem uma abordagem sustentável. A utilização

applications in the environmental field, once they replace petroleum based substances and offer a sustainable approach. The use of slow-release fertilizers, zeolitic fertilizers coated with biopolymers for development of different seeds, is an important factor in the production of seedlings with better qualities. These composites can meet nutritional demands of different species and extend the interval between applications by providing a more gradual release. In this scenario, the study aimed to optimize the preparation of a fertilizer zeolite encapsulated with the chitosan biopolymer, in order to obtain a slow release fertilizer. Leaching tests for the composite (chitosan/zeolite capsule fertilizer) were performed and indicated a slow release of K on the investigated period. The comparison test with a zeolite without encapsulation presented a total release of the nutrient in a relatively shorter period (24 h). A properties monitoring such as solutions conductivity and pH, throughout the testing period, complemented the leaching studies. The preliminary results obtained for the developed composite indicated the viability of obtaining a K-based fertilizer, with slow release, ensuring to the plant an adequate nutrient maintenance during its essential period of growth.

**KEYWORDS:** Zeolite fertilizer capsules, use of biopolymer, soil fertilization, slow release.

## 1 | INTRODUÇÃO

A aplicação de fertilizantes dá-se em grande parte devido à incapacidade de os vegetais produzirem seu próprio alimento e a baixa fertilitade da grande maioria dos solos. Esses materiais são compostos orgânicos ou inorgânicos que tem a finalidade de repor os nutrientes essenciais ao desenvolvimento vegetal. Apesar de serem abundantes no meio ambiente, os macronutrientes como, por exemplo, N, P e K, são de difícil assimilação pelos vegetais. Esse fato está relacionado principalmente com a forma com que estas substâncias estão disponíveis. Nesta classe de nutrientes/fertilizantes pode-se destacar os a base de potássio (K) que, além de atuarem no desenvolvimento das sementes, possuem a importante função de defesa dos vegetais contra doenças [1].

Em nível mundial, o fertilizante a base de K mais utilizado é o cloreto de potássio (KCl) respondendo por quase 70% de toda a demanda. Em países como Estados Unidos, Brasil e Índia, os fertilizantes a base de K representam mais de 90% das vendas [2].

Diversos estudos [3,4,5,6,7] utilizam zeólitas (aluminossilicatos) como fertilizantes por serem reguladoras de crescimento, prevenirem pragas, aumentarem a absorção e retenção de nutrientes, água e micronutrientes pelos vegetais [3]. Entretanto, na maioria dos estudos citados, há a utilização de zeólitas naturais e no formato de pó.

A utilização de zeólitas produzidas de resíduos ambientais como as cinzas resultantes da queima de carvão, ricos em Si e Al, é vantajosa tanto do ponto de

vista ambiental, quanto do ponto de vista econômico pois possibilitam a agregação de valor a um subproduto que é produzido em grande escala, principalmente na região Sul do Brasil.

O encapsulamento/revestimento da zeólita fertilizante utilizando polímeros biodegradáveis (quitosana, quitina, xantana, entre outros) possui várias vantagens, entre elas: a minimização de perdas do nutriente, a liberação gradativa do nutriente, além de manter a umidade por um tempo relativamente maior, tão essencial nos primeiros períodos de crescimento e desenvolvimento da planta. Diante disso, os nutrientes presentes na estrutura porosa da zeólita poderão ser liberados gradativamente, garantindo a manutenção de um sincronismo entre a liberação de nutrientes ao longo do tempo e, as necessidades nutricionais, favorecendo assim o crescimento e o desenvolvimento adequado das plantas [8]. Em tal casos, a aplicação da zeólita fertilizante no formato pó acaba não sendo favorável.

O Encapsulamento de fertilizantes nitrogenados e fosfatados de liberação lenta é relatada na literatura [8,9,10] entretanto, não foi localizado nenhum trabalho que faça a união das propriedades da zeólita como fertilizante e as propriedades de um filme polimérico biodegradável para liberação do nutriente K.

Diante do exposto, o propósito da presente pesquisa é avaliar o encapsulamento de uma zeólita potássica (do tipo 3A) com o uso do biopolímero quitosana empregando-se a técnica de gotejamento e, posteriormente, aplicá-la em testes de lixiviação a fim de simular a liberação do nutriente K. Pata tanto, os dados serão comparados com uma zeólita fertilizante do mesmo tipo sem a mesma passar pelo processo de encapsulamento, ou seja, na forma de pó, e também fertilizantes comerciais, entre estes, um fertilizante encapsulado (com revestimento).

## 2 | MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Materiais

A zeólita fertilizante utilizada, do tipo 3A, foi obtida através de um processo de troca iônica otimizado em estudos anteriores do grupo [11] e possui um carregamento inicial em massa de K de 14%. Para tanto, a zeólita de partida foi do tipo 4A obtida pela ativação hidrotérmica de cinzas de carvão (cinzas leves de carvão do Complexo Termelétrico Jorge Lacerda - CTJL, situado no município de Capivari de Baixo/SC). Esse processo também foi otimizado em estudos feitos no grupo de pesquisa [12].

Quitosana comercial (Aldrich), ácido acético glacial anidro (Merck) e solução de hidróxido de sódio 2 mol L<sup>-1</sup> (Merk) foram utilizadas para o processo de formação e de encapsulamento da zeólita fertilizante.

## 2.2 Encapsulamento da zeólita fertilizante

O método de preparo das cápsulas baseou-se em adaptação da literatura onde foi utilizado para o preparo das mesmas montmorilonita (grupo de minerais argilosos) [13]. Além da substituição da montmorilonita pela zeólita fertilizante, como adaptação principal cita-se a concentração do ácido. As zeólicas, especialmente as do tipo A, sofrem degradação em meio ácido, dessa forma, com base em extenso estudo (resultados não apresentados), chegou-se a concentração segura do ácido acético de 0,25% (v/v). Desta forma, o preparo baseou-se na solubilização inicial da quitosana em meio ácido em temperatura ambiente e sob agitação magnética. Na sequência, um percentual de 33% em zeólita fertilizante foi incorporada sob agitação, até a completa solubilização da quitosana e dispersão da carga (zeólita fertilizante) na matriz polimérica. A mistura quitosana zeólita fertilizante, quitosana pura (branco) e quitosana bentonita (teste da adaptação)<sup>1</sup> seguiram para a etapa de gotejamento. Para tanto, uma seringa foi empregada e a mistura gotejada em uma solução de NaOH 2 molL<sup>-1</sup> originando as cápsulas. A etapa final envolveu a separação das cápsulas da solução empregando-se filtração a vácuo e lavagem com água deionizada até pH neutro (Fig.1A) e, posterior secagem a uma temperatura de 60 °C (Fig.1B).



Figura 1. A - Microesferas de quitosana após filtração; B - Microesferas após secagem.

## 2.3 Testes de lixiviação em solução aquosa

Os testes basearam-se na norma Europeia EN 13266 [14] e foram realizados utilizando-se água deionizada e temperatura ambiente. As amostras submetidas ao teste foram: cápsulas de quitosana contendo a zeólita fertilizante, zeólita fertilizante na forma de pó, ou seja, sem encapsulamento três fertilizantes comerciais denominados aqui de x, y e z contendo diferentes teores de K (teores de K em percentual mássico: x=17; y=34 e z=41%). O teste foi realizado em triplicata para

<sup>1</sup> O artigo tomado como base neste estudo empregou um tipo de argila, ou seja, a montmorilonita. Neste sentido, apenas com o intuito de comparação, foi preparado uma cápsula contendo quitosana e bentonita. A bentonita é uma argila com alto teor de montmorilonita, justificando a sua escolha.

cada uma das 5 amostras envolvidas onde, após pesagem, houve a transferência para pequenos “bags” (sacos de nylon). Os bags foram submersos, sem encostar no fundo do recipiente (Fig.2). O procedimento de substituição da solução de lixiviação (água deionizada), nos referidos períodos (1, 3, 7 e 14 dias), foi realizado removendo-se o líquido de contato e, adicionando-se novamente o mesmo volume de água nos bags. Após a troca do líquido, os bags foram recolocados para formar nova solução de lixiviação.

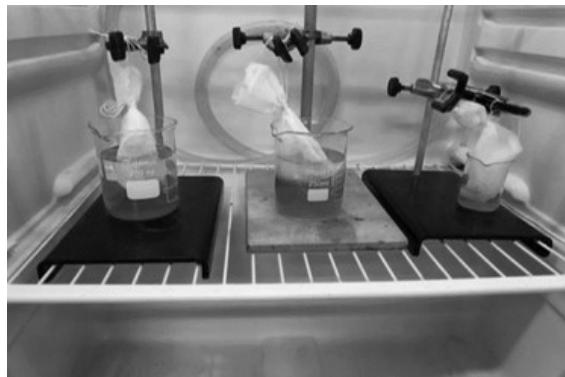


Figura 2. Sistema de realização dos testes de lixiviação segundo norma Europeia EN 13266.

Além da concentração de K, parâmetros como pH e condutividade também foram monitorados ao longo de todo o período do teste de lixiviação, nas diferentes amostras.

## 2.4 Instrumentação

A morfologia e distribuição das cargas nas cápsulas de quitosana foram avaliadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Esta técnica também foi empregada para uma caracterização morfológica dos fertilizantes comerciais.

A concentração inicial de K na zeólita fertilizante e em cada um dos fertilizantes comerciais foram feitas empregando-se a técnica de Fluorescência de Raio-X.

O monitoramento das concentrações de K durante o teste de lixiviação foi feita com o uso da técnica de Cromatografia Iônica.

# 3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

## 3.1 Caracterização das cápsulas e fertilizantes comerciais

A Figura 3 traz imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura para a

cápsula de quitosana pura (branco da análise), cápsula quitosana/zeólita fertilizante (compósito biopolímero/zeólita) e cápsula de quitosana/bentonita. Através da figura é possível observar que para a cápsula de quitosana pura (Fig.3A) restaram fragmentos do biopolímero não solubilizados. Esse fato mostra que a concentração do ácido utilizada possivelmente não tenha sido adequada, porém, ao se empregar uma concentração superior a utilizada, a estrutura zeolítica é atacada. Manter a estrutura da zeólita intacta durante o preparo das cápsulas é de suma importância para que a mesma desempenhe suas funções fertilizante. Devido a isso, a concentração de ácido foi mantida nos próximos testes. Já, para a cápsula de quitosana/zeólita fertilizante (Fig.3B) pode-se notar claramente a presença da estrutura típica da zeólita A (cubos facetados), intacta e com um bom revestimento de quitosana. Observa-se também que a carga (zeólita fertilizante) encontra-se bem dispersa na quitosana demonstrando a compatibilização das fases [13] e, também, que a argila pode tranquilamente ser substituída pela zeólita. A Figura 3C mostra a imagem obtida para a cápsula de quitosana e bentonita e, demonstra essa compatibilização das fases citada.

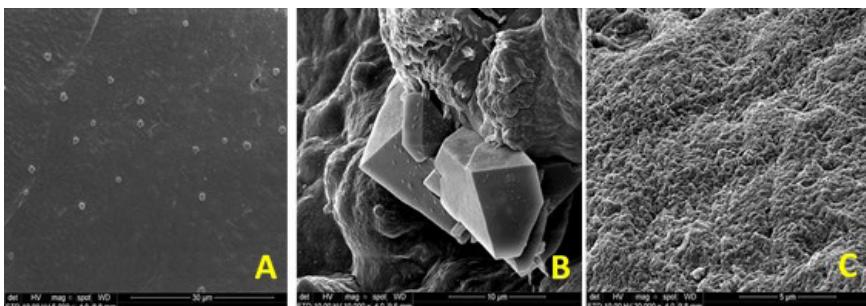


Figura 3. Imagens MEV: A –Cápsula de quitosana pura; B –Cápsula de quitosana/zeólita fertilizante (zeólita potássica); C - Cápsula de quitosana/bentonita.

A Figura 4 traz a caracterização obtida também por Microscopia Eletrônica para os fertilizantes comerciais utilizados neste trabalho. A utilização dos mesmos teve a finalidade de comparação com o compósito quitosana/zeólita fertilizante em termos de liberação lenta do nutriente K. Para essa caracterização morfológica não foram encontrados dados na literatura para comparação. Salienta-se apenas que os fertilizantes y e z possuem uma morfologia de certa forma até semelhante com as zeólitas, ou seja, com faces bem definidas, até mesmo com formato de um cubo no caso do fertilizante Z. Entretanto, foi encontrado um trabalho que teve como um dos objetivos a comprovação do revestimento polimérico do fertilizante comercial Z (fertilizante revestido) porém, com o nutriente N ao invés de K. Neste trabalho a

imensagem MEV sugere que o mesmo não possui revestimento [15]. Essa constatação é condizente com os dados de liberação de K obtidos para o fertilizante revestido e, serão apresentados posteriormente.

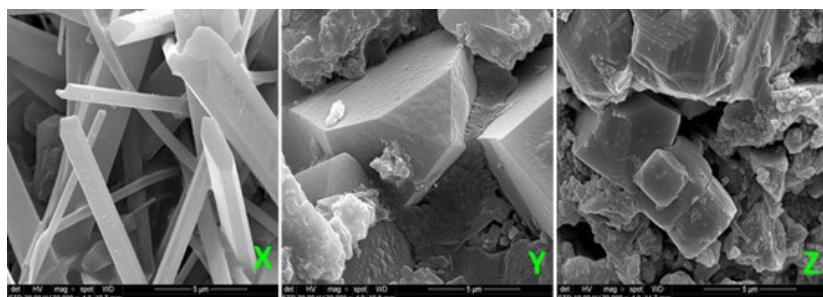


Figura 4. Imagens MEV dos fertilizantes comerciais: A – Fertilizante x; B – Fertilizante y; C – Fertilizante Z.

### 3.2 Testes de lixiviação segundo EN 13266

#### 3.2.1 Monitoramento da condutividade e do pH

Os parâmetros pH e condutividade foram avaliadas em paralelo ao período dos testes em todas as amostras investigadas. O parâmetro condutividade, de forma geral, apresentou os maiores valores nas primeiras 24 h de lixiviação e, possivelmente relacionam-se com a liberação de uma ampla variedade de eletrólitos na solução. Entretanto, para o parâmetro pH, os valores variaram em menor amplitude ao longo do teste. Para os três fertilizantes comerciais, o pH variou ~1 unidade e oscilou entre 6,0 a 7,0. Entretanto, para as cápsulas de quitosana as variações foram relativamente maiores oscilando de 7,0 a 12. Essa oscilação (aumento da basicidade) provavelmente está associada ao processo de formação das cápsulas que ocorreu em meio alcalino. Esse dado mostra que mesmo após o processo de lavagem até pH neutro restam vestígios do reagente alcalino empregado. As zeólitas possuem estrutura porosa e, além disso, estão revestidas pelo biopolímero, fatos estes que podem justificar o ocorrido, ou seja, a alcalinidade residual é liberada dessa estrutura quando ocorre o contato com a solução de lixiviação, neste caso, a água. Um terceiro fator que deve ser levado em consideração é que a própria zeólita de partida é produzida em meio altamente alcalino ( $\text{NaOH}$  2 mol/L).

A significativa elevação do pH do meio ocorrida nas zeólitas encapsuladas demonstram a necessidade de novos testes de forma a avaliar a influência deste na liberação do K.

### 3.2.2 Monitoramento da liberação de potássio

O resultado dos testes de lixiviação para os três fertilizantes comerciais obtidos para K por Cromatografia Iônica, em 1, 3, 7 e 14 dias, demonstraram uma capacidade de liberação de K extremamente rápida já nas primeiras 24 h sendo, em média 100, 79 e 87% para os fertilizantes x, y, z, respectivamente (Fig.5). Este comportamento sugere que mesmo com um revestimento tripla (fertilizante z), em condições extremas, não é possível reter o nutriente no interior de suas camadas por um longo período. Conforme comentado no item Caracterização, dados da literatura [15] mostram que não foi possível comprovar a existência das camadas de revestimento polimérica para o fertilizante comercial z. A única diferença para o fertilizante deste estudo é o tipo de nutriente presente N ao invés de K.

Na Figura 5 também é apresentado os resultados do mesmo teste de lixiviação, porém na zeólita fertilizante encapsulada no biopolímero quitosana (Zeo-PCE) e na zeólita fertilizante sem encapsulamento, ou seja, no formato de pó (Zeo-PSE). Os percentuais de liberação de K (foram calculados com base na concentração inicial de K obtidos pela técnica de FRX) indicam que o encapsulamento com o biopolímero proporcionou uma liberação mais lenta do nutriente (22% em 24 h). Para essa amostra obteve-se uma liberação de 27% de K ao longo dos 14 dias.

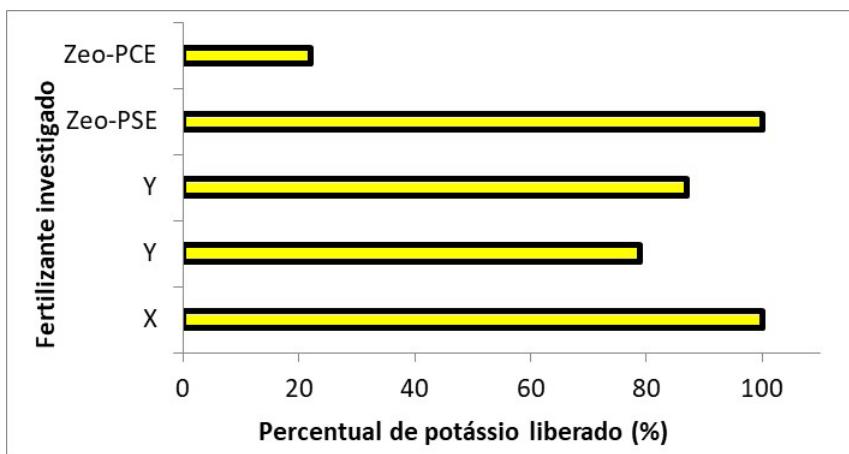


Figura 5. Percentual de potássio liberado no período de 24 horas de lixiviação para os fertilizantes comerciais (X, Y e Z) e para as zeólitas fertilizantes sem (Zeo-PSE) e com encapsulamento (Zeo-PCE).

Esses resultados indicam a necessidade de continuidade do trabalho e realização de novos testes a fim de melhor avaliar os fatores que possam estar contribuindo para tais resultados. Há também a necessidade de averiguação se

esse percentual de liberação é condizente com os percentuais de liberação lenta para fertilizantes do mesmo tipo, ou seja, fertilizantes potássicos.

A norma de lixiviação empregada cita os mesmos procedimentos básicos tanto para a lixiviação em água quanto para a lixiviação em solo, porém, há uma grande diferença no que concerne ao procedimento de quantificação do nutriente liberado. No teste de lixiviação realizado em água deionizada, a quantificação do nutriente liberado é realizada diretamente no extrato aquoso resultante do contato com o fertilizante já, para o teste realizado em solo, esse acompanhamento é realizado diretamente no sólido resultante do contato com o fertilizante. Há nesse último caso a necessidade de submeter as amostras a um procedimento de decomposição ácida, uma vez que, a maioria das técnicas analíticas de quantificação não possuem acessórios que permitam a introdução direta de amostras sólidas. Além disso, apesar de o analito ser o mesmo (K), será necessário o emprego de uma técnica de quantificação distinta, uma vez que, não é recomendado a introdução de amostras de caráter ácido em um equipamento de Cromatografia Iônica. Neste sentido, com o intuito de complemento/continuidade ao estudo apresentado, o teste de lixiviação da zeólita fertilizante encapsulada com o biopolímero quitosana será aplicado em solo padrão.

## 4 | CONCLUSÕES

O teste de lixiviação empregado com a finalidade de simular a liberação do nutriente K, demonstrou um bom desempenho para a compósito desenvolvido neste estudo, ou seja, uma zeólita fertilizante encapsulada com o biopolímero quitosana. No período investigado (14 dias) o compósito liberou 27% de K. A comparação com a zeólita fertilizante do mesmo tipo, porém sem encapsulamento (formato de pó), mostrou a liberação completa do nutriente já nas primeiras 24 h de teste. Esse mesmo comportamento de liberação rápida e foi observado para os três fertilizantes comerciais investigados. A liberação de K para esses materiais nas 24 h iniciais foi superior a 80%. Destaca-se que entre esses fertilizantes há um que, teoricamente, contém um triplo revestimento polimérico, sendo por tanto, incoerente com os dados de liberação obtidos. Os resultados obtidos para a zeólita fertilizante encapsulada com quitosana, sugerem uma liberação lenta do nutriente nas condições testadas. Porém, salienta-se a importância da realização de novos testes a fim de melhor avaliar os fatores que possam estar contribuindo para tais resultados e, também averiguar se esse percentual de liberação é condizente com os percentuais de liberação lenta para fertilizantes do mesmo tipo. Neste sentido, testes em solo também serão realizados para complementar o estudo e, dessa forma, obter dados de liberação frente a uma matriz real.

## AGRADECIMENTOS

S. F. Ferrarini e M. E. Hammerschmitt agradecem à Capes pelas bolsas de pós-doutorado e mestrado, respectivamente. C. F. Galli agradece à PUCRS pela bolsa de iniciação científica. M. Pires agradece ao CNPq pela Bolsa de Produtividade em Pesquisa.

S. F. Ferrarini e M. E. Hammerschmitt agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) pelas bolsas de Pós-Doutorado e Mestrado, respectivamente. Beatriz Bonetti também agradece à CAPES – Código de Financiamento 001 pela bolsa de Doutorado concedida. C. F. Galli agradece à PUCRS pela bolsa de Iniciação Científica. M. Pires agradece ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela Bolsa de Produtividade em Pesquisa.

## REFERÊNCIAS

1. INÁCIO, T. D. **Estudo sobre zeólitas 4A de liberação lenta de nutrientes**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais. PUCRS, 2016.
2. International Fertilizer Association – IFA. **World potash consumption**. Disponível em: <http://www.fertilizer.org/>. Acesso em 16/201.
3. NOKKOUL, R.; WICHITPARP, T. Effects of Zeolite on Seed Quality of Organic Upland Rice. **Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology**. United Kingdom, v. 8, n. 17, p. 1870-1874, nov. 2014.
4. LI, J.; ZHUANG, X.; FONT, O.; MORENO, N.; VALLEJO, V.R.; QUEROL, X.; TOBIAS, A. **Synthesis of Merlinoite from Chinese Coal Fly Ashes and Its Potential Utilization as Slow Release K-fertilizer**. Journal of Hazardous Materials. Netherlands, v.26, n.1, p. 242-265, jan. 2014.
5. LI, Z. **Use of surfactant-modified zeolite as fertilizer carriers to control nitrate release**. Microporous and Mesoporous Materials. Amsterdam, v.61, p. 181-188, jul. 2003.
6. PICKERING, H.W.; MENENZIES N.W.; HUNTER M.N. **Zeolite/rock phosphate - a novel slow release phosphorous fertilizer for potted plant production**. Scientia Horticulturae. Amsterdam, v. 94, p. 333-343, jun. 2002
7. DEL PINO, N. J.S.; PADRÓN, A. M. M.; GONZÁLEZ, M.; HERNANDEZ, J. G. **Phosphorus and potassium release from phillipsite-based slow-release fertilizers controlled Release**. Amsterdam, v.34, p. 25-29, apr.1995.
8. MACHADO, V.J; 2012. **Resposta da cultura do milho aos fertilizantes fosfatados e nitrogenados revestidos com polímeros**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2012.

9. FIGUEIREDO, C. C.; BARBOSA, D. V.; OLIVEIRA, S. A.; FAGIOLI, M.; SATO, J. H. **Adubo fosfatado revestido com polímero e calagem na produção e parâmetros morfológicos de milho.** Revista Ciência Agronômica, v. 43, p. 446-452, 2012.
10. RYCHTER, P.; KOT, M.; BAJER, K.; ROGACZ, D.; SISKOVÁ, A.; KAPUSNIAK, J. **Utilization of starch films plasticized with urea as fertilizer for improvement of plant growth.** Carbohydrate Polymers, v.137, p. 127-138, 2016.
11. GALLI, C.F.; Ferrarini, S.F.; Pires, M.J.R.; Abruzzi, R.C.; Hammerschmitt, M.E.; Travi, M.L.; **Obtenção de zeólita fertilizante através de troca iônica com o uso de zeólita do tipo 4A sintetizadas a partir de cinza de carvão fóssil.** CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 23., 2018, Foz do Iguaçu, Anais. Foz do Iguaçu: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2018, 126 p. Tema: Pesquisa, Desenvolvimento & Inovação na área de materiais. ISSN 1519-4787.
12. HAMMERSCHMITT, M. E. **Escalonamento da síntese de zeólitas a partir de resíduos de carvão e da produção de alumínio.** Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) - Faculdade de Engenharia, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018.
13. SANTOS, B.R; BACALHAU, F.B; PEREIRA, T. S; SOUZA, C.F; FAEZ, R. **Chitosan-Montmorillonite Microspheres: A Sustainable Fertilizer Delivery System.** Carbohydrate Polymers. Amsterdam, v. 127, p. 340-346, aug 2015.
14. GERMAN INSTITUTE FOR STANDARDISATION. DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG - DIN. EN 13266, **Determination of the release of the nutrientes- Method for coated fertilizers.** German; DIN, 2002.
15. MINATO, E.A; CASSIM, B.M.A.R; BESEN, M.R; MAZZI, F.L; INOE, T.T; BATISTA, M.A. **Controlled-release nitrogen fertilizers: characterization, ammonia volatilization, and effects on second-season corn.** Revista Brasileira de Ciência do Solo. 44:e0190108, 2020.

# CAPÍTULO 13

## ENVELHECIMENTO NATURAL: COMPARAÇÃO DE TECIDOS DE POLIETILENO DE ULTRA ALTA MASSA MOLAR APLICADOS EM PROTEÇÃO BALÍSTICA

Data de aceite: 01/09/2020

Data de submissão: 12/06/2020

**Vitor Hugo Cordeiro Konarzewski**

LAPOL - Universidade Federal do Rio Grande  
do Sul

Porto Alegre, RS

<http://lattes.cnpq.br/7525477945388891>

**Ruth Marlene Campomanes Santana**

LAPOL - Universidade Federal do Rio Grande  
do Sul

Porto Alegre, RS

<http://lattes.cnpq.br/0920196032137472>

**Edson Luiz Fancisquetti**

Instituto Federal do Rio Grande do Sul

Farroupilha, RS

<http://lattes.cnpq.br/6164298311589928>

usadas neste estudo e expostas ao intemperismo natural por um período total de um ano (fevereiro de 2014 a fevereiro de 2015), na cidade de Porto Alegre, região sul do Brasil. As amostras foram caracterizadas por ensaios ópticos (cor e brilho), umidade, FTIR, mecânicos e morfológicos, cujos resultados confirmaram a estabilidade no desempenho mecânico do material. Após o envelhecimento natural, observou-se que o processo de degradação é mais acentuado na camada externa das lâminas dos coletes (tecidos laminados com uma película polimérica), verificando-se baixa absorção de umidade, por se tratar de polímero hidrofóbico e pouca perda das propriedades mecânicas, indicando um tempo de vida útil dos coletes superior aos cinco anos de uso.

**PALAVRAS-CHAVE:** Colete balístico, degradação, PEUAM, envelhecimento natural.

**RESUMO:** Os coletes balísticos são fabricados com polímeros de alto desempenho, como a poliaramida ou o polietileno de ultra alta massa molar (PEUAM), conhecida comercialmente como Spectra® ou Dyneema®. Em função de legislação o tempo de validade dos coletes balísticos no Brasil é estipulado pelos fabricantes, com prazo de apenas 5 anos. A caracterização inicial dos materiais busca identificar alterações relacionados a degradação por influência da exposição natural em um ano, avaliando a influência das alterações nas propriedades físicas envolvidas. Os coletes com diferentes datas de fabricação (2004 e 2007, usado por cinco anos e sem uso respectivamente) foram

NATURAL AGING: COMPARISON  
OF ULTRA HIGH MOLAR MASS  
POLYETHYLENE FABRICS APPLIED IN  
BALLISTIC PROTECTION

**ABSTRACT:** Armor vests are manufactured from high performance polymers such as polymer or ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE), named commercially as Spectra® or Dyneema®. Due to Brazilian legislation, the warranty of ballistic vests in Brazil is stipulated by manufacturers, by only 5 years. The initial characterization of materials search changes of the parameters for natural exposure degradation by one year, assessing the influence of the changes to the physical properties involved. The armour with different manufacturing dates (2004

and 2007, used for five years and unused armour respectively) were used in this study and were exposed to natural weathering for a total period of one year (February 2014 to February 2015), in Porto Alegre city, southern region in Brazil. The samples were characterized by optical tests (color and brightness), humidity, FTIR, mechanical and morphological tests, whose results confirmed the stability of the material. After natural aging, it was observed that the degradation process is more accentuated in the outer layer of armour sheets. (fabrics laminated with a polymeric film). Also was found low humidity absorption, because it is a hydrophobic polymer, and few losses of mechanical properties, indicating that life warranty could be bigger than five years of armor use.

**KEYWORDS:** Ballistic armor, degradation, UHMWPE, natural aging.

## 1 | INTRODUÇÃO

No Brasil existe um mercado potencial para uso de coletes balísticos de aproximadamente um milhão de usuários relacionados diretamente nas ações de polícia e outras atividades inerentes, cuja utilidade é incontestável tanto no meio militar como no policial(EXÉRCITO BRASILEIRO, 2015). O desenvolvimento de fibras leves de alto desempenho ocorreu na década de 60 e 70, tais como a poliaramida(CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS, 2010), assim como o polietileno de ultra alta massa molar (PEUAM), conhecido comercialmente por Dyneema® ou Spectra®, variando no tocante à gramatura do polímero e combinação de blendas poliméricas na busca de redução do peso do equipamento sem comprometer a proteção e ergonomia(KURTZ, 2009)(ZHANG et al., 2015).

O PEUAM tem a massa molar mais elevada sendo utilizado como parâmetro acima de  $31 \times 10^5$ , possuindo elevada resistência à abrasão, baixo coeficiente de atrito, alta resistência a impactos, baixa absorção de água e excelente resistência à degradação química, tendo uma densidade aproximada de 970 a 980 Kg/m<sup>3</sup>, podendo flutuar sobre a água com ampla utilização para proteção balística(VIVAS, 2013)(PADOVANI; MEULMAN; LOUWERS, 2012).

Na confecção dos coletes os fios são entrelaçados num tecido, ou dispostos em lâminas com as fibras dispostas de forma paralela e calandradas. O número de lâminas irá determinar o nível de proteção do painel balístico, podendo chegar a mais de 30 camadas, de acordo com a matéria prima(C.B.C., 2013). No momento do impacto do projétil, a energia que ele possui é transferida para o painel por meio de fricção, absorção e dissipaçāo das ondas de choque evitando a perfuração(SUDHIR SASTRY et al., 2014)(GALDINO, 2014)(SHAKTIVESH et al., 2013), conforme pode ser visualizado na Figura 1.

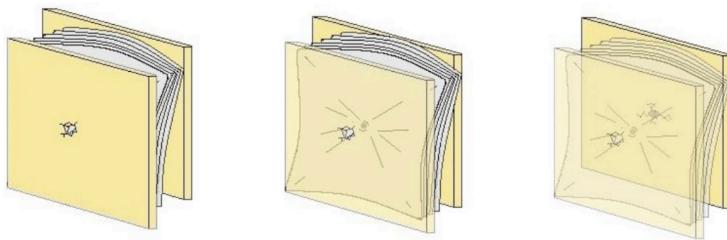


Figura 1 – Mecanismo do impacto balístico em amostras de multicamada

Independente da origem do material para confecção dos coletes balísticos, o prazo de validade dos coletes no Brasil é estipulado a partir da fabricação em cinco anos, sendo que a legislação determina a destruição do material por picotamento ou incineração após prazo teórico de vencimento(BRASIL, 2006)(OLIVEIRA, 2008) objetivando, dentro desse contexto, verificar a validade dos coletes balísticos. Este estudo tem como objetivo comparar o grau de degradação de fibras de polietileno de ultra alta massa molar (PEUAM) utilizadas como matéria prima para fabricação de coletes balísticos com diferentes datas de fabricação e uso, a fim de possibilitar estabelecer o real ciclo de degradação do produto, evitando-se perdas significativas de recursos públicos, sem o prejuízo do usuário. A caracterização inicial dos materiais visa avaliar a degradação do PEUAM por exposição ao intemperismo natural por um período total de um ano, comparando com amostras de coletes sem exposição à intempérie.

## 2 | EXPERIMENTAL

### 2.1 Materiais

As amostras de PEUAM foram oriundas dos coletes balísticos da Brigada Militar, vencidos há mais de cinco anos. As amostras dos tecidos dos coletes correspondiam a datas de fabricação de 2004 e 2007 denominados como Dyn04 e Dyn07 respectivamente. As fibras possuíam em média 1550 dtex (Dyn07n - colete sem uso) e Dyn04u (cujo colete foi utilizado normalmente por cinco anos). Os coletes foram preservados em local interno sem variação de umidade e luz desde 2010.

### 2.2 Procedimento experimental

Os tecidos foram recortados em tamanho 100 mm x 100 mm, a partir da primeira camada de proteção do colete, sendo expostos em ambiente natural entre fevereiro de 2014 e fevereiro de 2015, na cidade de Porto Alegre, conforme a Figura 2. A cada dois meses foi retirada uma amostra, cujo método adotado foi através da ASTM D1435-13.



Figura 2 - Amostra de PEUAM e corpos de provas utilizados em exposição à intempéries

As amostras de PEUAM foram separadas, sendo acondicionadas em local protegido da exposição à luz solar e variações de temperatura para posterior medição em série, a fim de manter as mesmas condições de testes.

## 2.3 Caracterização

As amostras antes e após envelhecimento natural foram caracterizados por análises ópticas (brilho e cor), umidade, infravermelho, ensaio mecânico de tração e análise morfológico. A cor foi avaliada com um colorímetro portátil modelo BYK Garden Spectro-guide, n6834 adotando-se o sistema de cores CIELAB, da Comissão Internacional de Iluminação, usando a norma ASTM D2244.

A umidade das amostras foi determinada por gravimetria. Foram pesadas todas as amostras previamente, sendo colocadas posteriormente numa estufa e mantidas a 60 °C. Após 72 horas foram retiradas e novamente pesadas, sendo que a partir da diferença das massas foi possível se obter o percentual de umidade dos tecidos. A espectroscopia de infravermelho por refletância total atenuada (FTIR-ATR) foi realizada no espectrofotômetro Perkin Elmer e software versão spectrum 10.03.06, na faixa compreendida entre 600 e 4000 cm<sup>-1</sup>.

As fibras foram coladas numa base de papel, com gramatura de 180g/m<sup>2</sup>, medindo 2 x 5 mm, sendo vazada ao centro. Figura-3-(a). Depois de fixadas foram realizados cortes laterais no centro da base, ficando somente a fibra submetida à tração(AGOPYAN; MOTTA, 2007).

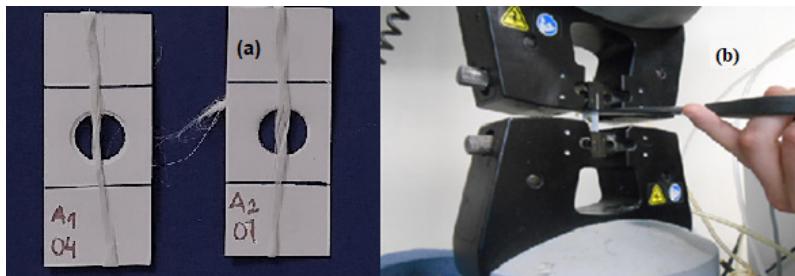


Figura 3 - Amostra de PEUAM e corpos de provas utilizados em teste de tração S.

Foi adotada a norma D3822M-14 para o ensaio de tração em função da limitação do tamanho das amostras, usando-se a máquina de ensaios universal INSTRON 3382. Para as amostras dos coletes foram utilizados fios com comprimento de 100 mm e velocidade do teste de 5 mm/min. Figura 3-(b).

A análise morfológica foi realizada por MEV, com ampliação de 1000 vezes no equipamento marca JOEL modelo 6060 e tensão de aceleração de 2 kV. As amostras foram previamente preparadas com o recobrimento da superfície por uma camada fina de ouro, utilizando-se um metalizador por um tempo de exposição de 3 minutos. Para o cálculo dos diâmetros de fibras de PEUAM utilizou-se uma escala de 50 microns e baseando-se na imagem dividida em áreas iguais contendo uma quantidade significativa de fibras para análise. Dentro de cada área, contou-se a quantidade de fibras, se obtendo o diâmetro das mesmas pela média.

## 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Ação do intemperismo e absorção de umidade

Conforme a Figura 4, os índices de radiação UV foram severos ao longo do ano, estando próximos do máximo, não só no período do verão como no outono, os quais podem influenciar diretamente na degradação fotoquímica, cuja energia permite o rompimento das energias de ligação dos átomos de carbono.

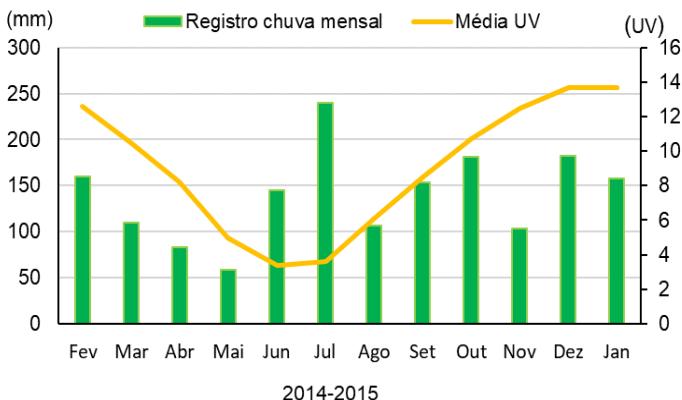


Figura 4 - Condições climáticas no período de exposição de 12 meses

O período de precipitação ao longo de um ano apresentou índices altos, especialmente entre o 5º e 10º mês, podendo ter influenciado diretamente na absorção de umidade das amostras.

Os resultados de absorção da umidade das fibras de PEUAM, conforme a Figura 5 no início da exposição à intempéries mostra que a amostra Dyn 04u absorveu  $0,47 \pm 0,06\%$  e Dyn 07n absorveu  $0,71 \pm 0,07\%$ .

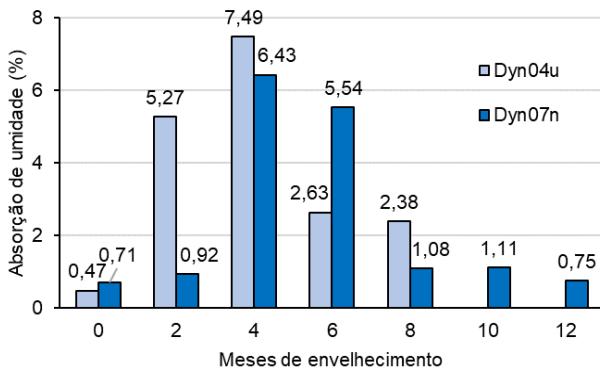


Figura 5 - Absorção de umidade nas amostras

As diferenças de absorção de umidade foram reduzidas ao longo de 12 meses, sendo que o aumento da absorção nos meses intermediários ocorreu principalmente em função do tipo de construção das lâminas. A ação do intemperismo sobre a amostra separou as camadas externas, expondo as fibras de PEUAM. A exposição

às chuvas acima da média gerou a degradação significativa, atingindo um pico aos seis meses de exposição. Este efeito pode ser observado nos primeiros meses, tanto na amostra Dyn04u quanto na Dyn07n.

### 3.2 Análise Colorimétrica

A Figura 6 (a) e (b) apresenta os resultados colorimétricos para o parâmetro “a” e “b” em amostras envelhecidas por 12 meses. Inicialmente, conforme a Figura 6-(a), observa-se uma alteração do vermelho para o verde destacada nos primeiros seis meses de envelhecimento das amostras Dyn04u e Dyn07n, com uma tendência à estabilização após seis meses de exposição.

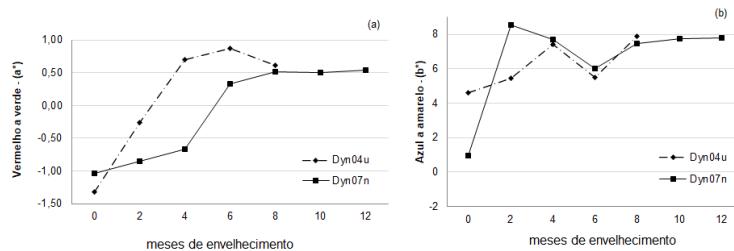


Figura 6 – Resultados da análise de colorimetria das amostras de PEUAM Dyn04u e Dyn07n: (a) parâmetro “a” (b) parâmetro “b”

Na Figuras 6-(b) são apresentados os resultados do parâmetro colorimétrico “b” das amostras de PEUAM Dyn04u, Dyn07n, onde é possível verificar uma tendência de amarelamento das amostras após envelhecidas nos dois primeiros meses, estabilizando-se posteriormente, o que reforça descobertas da estabilidade do material e baixa degradação por exposição à intempéries(FORSTER et al., 2015). Já a Figura 7 (a) refere-se aos parâmetros de luminosidade (L) e a figura 7-(b) ao brilho (G).

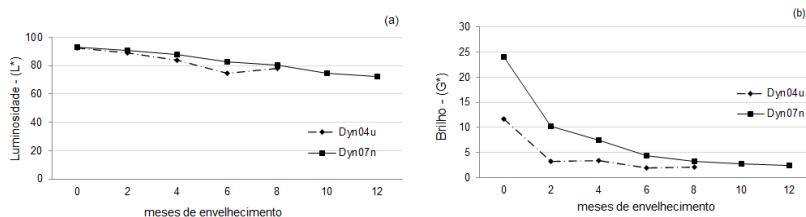


Figura 7 – Luminosidade (a) e brilho (g) das amostras de PEUAM Dyn04u e Dyn07n

Os resultados iniciais para o brilho das amostras, tanto a Dyn04u, quanto Dyn07n foram muito próximos inicialmente tendo uma redução gradual do referido parâmetro, mas sem apresentar um aumento de opacidade significativo, quando comparadas diferentes amostras do mesmo material expostas a intempéries. A perda de brilho é mais perceptível nas amostras Dyn04u, ressaltando-se que as perdas iniciais do brilho nas amostras do polietileno referem-se às camadas externas da blenda. Após dois meses de exposição à intempérie e à delaminação, a perda do brilho do PEUAM tende a se estabilizar.

### 3.3 Análise da degradação por FTIR

A Figura 8 apresenta os espectros de amostras Dyn04u, Dyn07n, comparando-se com padrão de amostra Dyn fibra, submetidas ao envelhecimento pelo período de um ano, para amostra Dyn04, usada por cinco anos, comparando-se com a amostra Dyn07n, sem uso, e envelhecida ao mesmo tempo da amostra Dyn04, cujo controle foi até os 8 meses em função de perda das amostras durante o processo de envelhecimento. Após 8 meses de exposição as amostras Dyn04u foram danificadas em função da delaminação das camadas externas da blenda, prejudicando o acompanhamento do resultado.

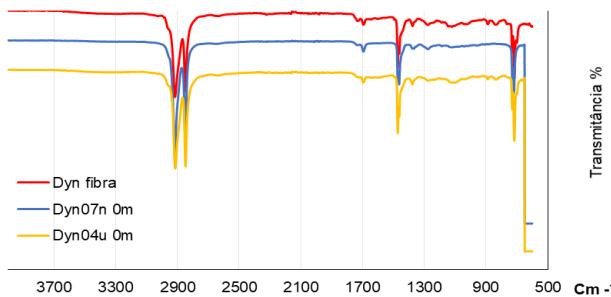


Figura 8 - Espectros de FTIR das amostras iniciais de PEUAM Dyn04u, Dyn07n e Dyn Fibra

Os espectros de amostras iniciais apresentados na Fig. 8 não mostraram mudanças significativas entre elas indicando que a proteção fornecida pela capa dos coletes ao longo de mais de 10 anos apresentou uma barreira eficaz (VIVAS, 2013). Tais resultados podem indicar que os mecanismos de cisão e reticulação das cadeias macromoleculares, que ocorrem com a exposição do PEUAM à degradação natural não foram encontrados com esta metodologia nas amostras.

As amostras envelhecidas foram sobrepostas e analisadas por FTIR, a

fim de compará-las com os resultados iniciais de PEUAM, sendo apresentadas na Figura 9. De uma forma geral, observa-se uma alteração mais pronunciada em algumas faixas de frequência, especialmente para as amostras envelhecidas por 8 e 12 meses. Conforme a Figura 7, em  $1720\text{ cm}^{-1}$ , as faixas de transmitância foram mais destacadas para as amostras Dyn04u em 8 meses de envelhecimento e Dyn07n após 12 meses. Nesta faixa de frequência, os grupos químicos analisados representam as carbonilas ( $\text{C=O}$ ) e hidroperóxidos ( $\text{RO-OH}$ ), os quais absorvem fortemente a radiação solar na região do UV, comprometendo a estabilidade destes polímeros e causando sua fotodegradação(VIVAS, 2013).

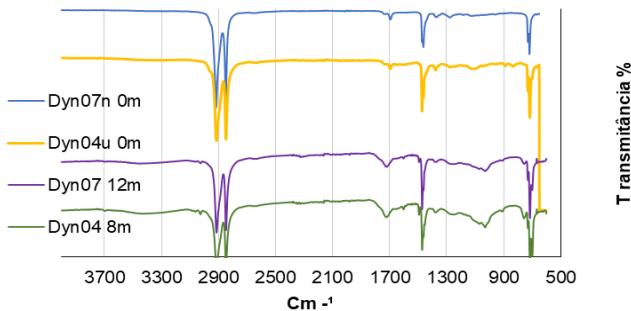


Figura 9 - Espectros de FTIR das amostras de PEUAM Dyn04u, Dyn07n submetidas ao envelhecimento natural

Na faixa de  $1472\text{ cm}^{-1}$ , observa-se flexão pouco pronunciada de moléculas do grupo  $\text{CH}_2$ , tanto para amostras Dyn04u quanto para Dyn07n. Na faixa próxima a  $1300$  e  $1260\text{ cm}^{-1}$ , existem indicativos de acoplamento das bandas e modificação da estrutura química, o que sugere o aumento da cristalinidade(BRANDÃO; PEREIRA; VIVAS, 2017). Na região compreendida entre  $1082$  e  $1020\text{ cm}^{-1}$  as alterações sugerem modificações de ligações simples entre C-O, que podem estar associadas a processos de hidrólise. A cisão das cadeias pode levar a aparição do grupo éster  $(-\text{CO-O-C})$  (WIEBECK; HARADA, 2005). A superposição dos espectros apresenta a diferença entre as amostras envelhecidas, especialmente na faixa de  $1720\text{ cm}^{-1}$  e região próxima a  $1020\text{ cm}^{-1}$ , caracterizando a tendência à degradação por fotodegradação e hidrólise(DE PAOLI, 2009).

Na Tabela 2 são apresentados os resultados do ensaio de tração das fibras provenientes de coletes confeccionados com PEUAM expostas ao intemperismo natural em um ano. Inicialmente observa-se que não apresenta perda significativa da tenacidade das amostras iniciais Dyn04u e Dyn07n que nunca tinha sido utilizada e

estava preservada, comparada as amostras Dyn04u oriundas de um colete utilizado operacionalmente por 5 anos. A exposição das amostras expostas à intempéries ao longo de 12 meses, produziu uma pequena perda de tenacidade, assim como uma redução da capacidade de alongamento até a ruptura.

Tempo de exposição (meses)	Tenacidade (mN/dtex)		Elongação até Ruptura (%)	
	Dyn04u	Dyn07n	Dyn04u	Dyn07n
0	144,4 ± 23,9	145,1 ± 20,2	10	9
2	174,3 ± 37,3	209,3 ± 24,2	6	6
4	166,6 ± 12,6	209,4 ± 18,5	6	6
6	159,2 ± 20,0	214,3 ± 30,0	7	6
8	165,4 ± 23,6	138,1 ± 30,2	6	4
10	-*	126,1 ± 21,0	-*	4
12	-*	128,3 ± 24,5	-*	5

Tabela 2: Propriedades mecânicas do PEUAM antes e após exposição ao intemperismo

\*Amostras inviabilizadas

O resultado dessas perdas é compatível com a pesquisa de Padovani e outros autores ao verificar o comportamento do PEUAM em câmara de envelhecimento, indicando pouca perda de tenacidade ao longo de um período de envelhecimento artificial (PADOVANI; MEULMAN; LOUWERS, 2012).

A Figura 10 apresenta a lâmina em seu aspecto original, Figura 10-(a), antes de ser exposta ao envelhecimento natural, e após um ano, onde observa-se a delaminação da blenda composta por polietileno de baixa densidade, ficando somente a fibra de PEUAM, Figura 10-(b).

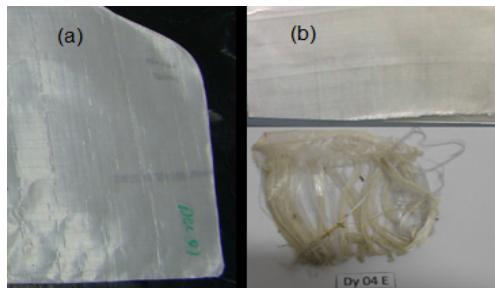


Figura 10 – Imagem de lâmina PEUAM: (a) antes e (b) após envelhecimento natural no período total de um ano

Quanto às condições climáticas, as fibras de polietileno de baixa densidade que recobrem o PEUAM por meio de blenda, além de degradação oxidativa e térmica, podem sofrer degradação fotoquímica após serem formados alguns grupos cromóforos nas suas macromoléculas. Tal oxidação influenciou a cor do filme de recobrimento, deixando-o num tom com tendência ao amarelado. A Figura 11 apresenta a imagem em MEV das amostras iniciais de Dyn04u (a) e Dyn07n (b), ampliadas 1000 vezes. Observa-se pouca variação do diâmetro da fibra de PEUAM das amostras do ano de 2004 e de 2007, sem uso. A avaliação da morfologia indica que inicialmente as amostras das fibras mantém sua estabilidade, mesmo passados cinco anos de uso, para as fibras de Dyn 04u, sem maiores diferenças morfológicas comparando-se às fibras de Dyn 07n.

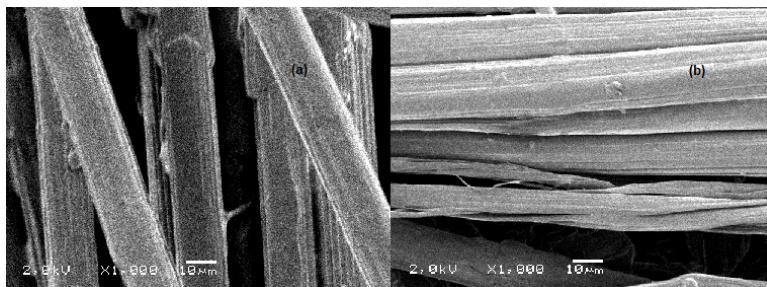


Figura 11 – Micrografia das fibras das amostras: (a) Dyn04u e (b) Dyn07n

A tabela 3 apresenta o diâmetro comparados das fibras de PEUAM ao longo do processo de envelhecimento natural. Observa-se pouca variação do diâmetro da fibra de PEUAM das amostras do ano de 2004 de coletes utilizados por cinco anos contínuos e das amostras de coletes de 2007, sem uso.

Meses	PEUAM	
	Dyn04u (μm)	Dyn07n (μm)
0	17,62 ±0,5	17,97 ±0,81
4	17,74 ±0,45	17,98 ±0,82
8	17,80 ±0,36	17,81 ±0,35
12	-	18,31 ±0,37

Tabela 3 - Diâmetro de fibras de PEUAM ao longo de um ano de envelhecimento

A avaliação da morfologia indica que inicialmente as fibras mantém sua

estabilidade, tanto no caso de Dyn 04u, como as fibras de Dyn 07n, inferindo-se que a estabilidade da fibra perante o uso normal do colete não foi afetada significativamente em cinco anos, ainda de acordo com estudos anteriores (CHABBA et al., 2007). Mesmo considerando-se a degradação em 12 meses, a variação do diâmetro das fibras foi baixa, próxima a 2%. A análise da variação de diâmetros das fibras de PEUAM em função da primeira camada dos coletes indica uma estabilidade da fibra de poliamida, compreendendo entre 17,62 e 18,59  $\mu\text{m}$ . Tais dimensões são compatíveis com Padovani (PADOVANI; MEULMAN; LOUWERS, 2012)e até inferiores ao diâmetro médio apresentado por Rocha et al(ROCHA; MANSUR; MANSUR, 2009), que apontou 23,47  $\mu\text{m}$ .

## 4 | CONCLUSÕES

Os resultados deste estudo mostraram que a forma de construção de um colete, o método de confecção de suas lâminas e as condições climáticas podem influenciar nas perdas do desempenho mecânico das amostras expostas. As maiores frequências de precipitações do período podem ter facilitado o aparecimento de stress-cracking na blenda que compõe o colete de PEUAM da fibra. Os resultados obtidos para amostras iniciais de polietileno não apresentaram perdas acentuadas de propriedades mecânicas das fibras de PEUAM, tampouco diferenças significativas do diâmetro das amostras iniciais, fato que reforça a orientação dos fabricantes de coletes de manter a proteção da fibra à exposição da luz com armazenagem de painéis balísticos de forma adequada, longe da incidência da luz e umidade excessiva. Mesmo sob uma exposição severa à intempérie, onde os picos de incidência de radiação U.V. foram extremos em boa parte do ano com exposição contínua à chuva, calor e sol, as amostras apresentaram uma boa estabilidade, muito além dos cinco anos de usuais de garantia dos coletes balísticos, levando a crer que a vida útil destes polímeros de alto desempenho vão muito além da especificação comercial, o que pode representar uma substancial economia.

Embora tenha mostrado um pequeno aumento no amarelamento, perda do brilho e aparição de grupo carbonila após 8 meses de exposição, esta condição de envelhecimento foi realizada com os tecidos e não com a camada de proteção do colete.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao LAPOL-UFRGS, à Brigada Militar do Estado do Rio Grande do Sul e ao IFSUL – Farroupilha.

## REFERÊNCIAS

- AGOPYAN, Vahan; MOTTA, Leila Aparecida de Castro. **Caracterização de Fibras Curtas Empregadas na Construção Civil.** Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP Departamento, [s. I.], p. 23, 2007.
- BRANDÃO, Darcia; PEREIRA, Iaci M.; VIVAS, Viviane. **Avaliação do envelhecimento acelerado com lâmpada de xenônio de fibras de PEUAPM.** [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<https://www.marinha.mil.br/ipqm/sites/www.marinha.mil.br.ipqm/files/etmq/18.pdf>>. Acesso em: 23 abr. 2018.
- BRASIL, Exército Brasileiro. **Portaria Nº 18 - D LOG.** 2006. Disponível em: <<http://www.dfpc.eb.mil.br/index.php/noticias-menu/302-blindagem-balistica>>.
- C.B.C. . **CBC Nacional.** [s. I.], 2013. Disponível em: <<http://www.cbc.com.br/coletes-balisticos-subcat-29.htm>>. Acesso em: 21 out. 2013.
- CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS. **Materiais Avançados no Brasil 2010-2022.** Brasília, 2010.
- CHABBA, S. et al. **Accelerated aging study of ultra high molecular weight polyethylene yarn and unidirectional composites for ballistic applications.** Journal of Materials Science, [s. I.], v. 42, n. 8, p. 2891–2893, 2007. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10853-007-1617-7>>. Acesso em: 5 set. 2018.
- DE PAOLI, Marco-Aurelio. **Degradação E Estabilização De Polímeros.** [s. I.], p. 286, 2009.
- EXÉRCITO BRASILEIRO. **Relatório do Comando Terrestre.** Brasília, DF.
- FORSTER, Amanda L. et al. **Long-term stability of UHMWPE fibers.** [s. I.], v. 114, p. 45–51, 2015.
- GALDINO, Gérson Vargas. **Avaliação do efeito do reprocessamento do polietileno de ultra alto peso molecular sobre suas propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas.** 2014. [s. I.], 2014. Disponível em: <<http://tede2.pucrs.br/tede2/bitstream/tede/3257/1/458759.pdf>>. Acesso em: 23 abr. 2018.
- KURTZ, Steven M. **Uhmwpe Biomaterials Handbook.** [s.l.] : Elsevier Inc., 2009.
- OLIVEIRA, Cristiane Nunes De. **Validade dos Coletes Balísticos.** Porto Alegre, 2008.
- PADOVANI, Michela; MEULMAN, Johannes H.; LOUWERS, Dirk. **Effect of Real Aging on Ballistic Articles made of Dyneema® UD.** Pass 2012, [s. I.], n. 1, p. 1–10, 2012. Disponível em: <<https://www.army-technology.com/wp-content/uploads/sites/3/2017/09/3bb07265-1eba-4fb2-b1ad-b0a6c8020dd3.pdf>>. Acesso em: 5 set. 2018.
- ROCHA, Magda; MANSUR, Alexandra; MANSUR, Herman. **Characterization and Accelerated Ageing of UHMWPE Used in Orthopedic Prostheses by Peroxide.** Materials, [s. I.], v. 2, n. 2, p. 562–576, 2009. Disponível em: <<http://www.mdpi.com/1996-1944/2/2/562/>>. Acesso em: 15 out. 2017.

SHAKTIVESH et al. **Ballistic impact performance of composite targets. Materials and Design**, [s. l.], v. 51, p. 833–846, 2013.

SUDHIR SASTRY, Y. B. et al. **Studies on ballistic impact of the composite panels**. Theoretical and Applied Fracture Mechanics, [s. l.], v. 72, n. 1, p. 2–12, 2014.

VIVAS, Viviane. **Influência da degradação ambiental no comportamento mecânico e balístico de compósitos produzidos com fibra de Polietileno De Ultra Alto Peso Molecular**. 2013. [s. l.], 2013. Disponível em: <[http://www.ime.eb.mil.br/arquivos/teses/se4/cm/dissertacao\\_Viviane\\_Vivas.pdf](http://www.ime.eb.mil.br/arquivos/teses/se4/cm/dissertacao_Viviane_Vivas.pdf)>. Acesso em: 15 out. 2017.

WIEBECK, Hélio; HARADA, Julio. **Polietileno de ultra alto peso molecular - PEUAPM**. Plásticos de engenharia - Tecnologia e aplicações, [s. l.], 2005.

ZHANG, Timothy G. et al. **Ballistic impact response of Ultra-High-Molecular-Weight Polyethylene (UHMWPE)**. Composite Structures, [s. l.], v. 133, p. 191–201, 2015. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0263822315005905>>. Acesso em: 30 set. 2018.

# CAPÍTULO 14

## ESTUDO DA PRODUÇÃO DE PISOS DE BORRACHA SBR, E DE SILICONE, UTILIZANDO A BORRACHA DE SILICONE RECICLADA COMO CARGA

Data de aceite: 01/09/2020

Data de submissão: 07/06/2020

### Miriam Lucia Chiquetto Machado

Universidade Presbiteriana Mackenzie (UPM)  
São Paulo – SP

<http://lattes.cnpq.br/6055131505316210>

### Blenda de Assunção Cardoso Gaspar

Universidade Presbiteriana Mackenzie (UPM)  
São Paulo - SP

<http://lattes.cnpq.br/9570210355488171>

### Nilson Casimiro Pereira

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares  
(IPEN)  
CETER

São Paulo – SP

<http://lattes.cnpq.br/0007203552115915>

### Max Filipe Silva Gonçalves

Universidade Presbiteriana Mackenzie (UPM)  
São Paulo - SP

<http://lattes.cnpq.br/6651553674877930>

### Cícera Soares Pereira

Sabó Indústria e Comércio  
São Paulo - SP

<http://lattes.cnpq.br/5004344514874001>

**RESUMO:** Os elastômeros possuem degradação lenta, causando sérios problemas ambientais depois de descartados. A borracha de silicone é um material de grande uso, podendo ser utilizada, após descarte, como carga em compostos poliméricos. O objetivo deste trabalho

é estudar a influência da utilização da borracha de silicone reciclada, microlizada, como carga em compostos de borracha de silicone virgem e de borracha estireno-butadieno (SBR), nas propriedades mecânicas destes, visando a produção de pisos e tapetes para locais públicos, como metrôs e condomínios residenciais. Foram preparados compostos de borracha SBR, e de borracha de silicone virgem, com 10%, 20% e 30%, em massa, de borracha de silicone reciclada (como carga). Os compostos foram processados em calandra e em moldagem por compressão, para vulcanização. As propriedades foram caracterizadas através de ensaios de resistência à tração, de dureza Shore A, ensaio de deformação permanente à compressão, ensaio de inchamento ao óleo e análise por Microscopia Eletrônica de Varredura, procurando-se comparar as propriedades dos compostos de borrachas SBR e de silicone virgem, sem carga, com as propriedades dos compostos com carga. Observou-se que a carga elevou a rigidez das borrachas, ocorrendo boa adesão entre as mesmas. Conclui-se que é possível produzir tapetes e pisos para locais públicos utilizando-se borracha reciclada, uma vez que as propriedades dos compostos de borracha, tanto de SBR como de silicone, não sofreram alterações significativas para este fim. A adição de cargas de borracha reciclada em borrachas virgens diminui o custo de produção dos produtos de borracha e possibilita uma produção industrial mais sustentável.

**PALAVRAS-CHAVE:** Borracha de Estireno-butadieno (SBR), Borracha de silicone, Reciclagem.

# STUDY OF THE PRODUCTION OF SBR RUBBER AND SILICONE RUBBER FLOORS USING THE RECYCLED SILICONE RUBBER AS A FILLER

**ABSTRACT:** Elastomers are slowly degraded, causing serious environmental problems after disposal. Silicone rubber is a material of great use and can be used, after disposal, as a filler in polymeric compounds. The objective of this work is to study the influence of the use of recycled, microlized silicone rubber as filler in virgin silicone rubber and in styrene-butadiene rubber (SBR) compounds on their mechanical properties, aiming at the production of floors and carpets for public places such as subways and residential condominiums. SBR rubber and virgin silicone rubber compounds were prepared with 10%, 20% and 30% by weight of recycled silicone rubber (as filler). The compounds were processed in calender and compression molding for vulcanization. The properties were characterized by tensile strength tests, Shore A hardness tests, permanent compression deformation tests, oil swelling tests and Scanning Electron Microscopy analysis, trying to compare the properties of SBR and virgin silicone rubber compounds, uncharged, with the properties of the charged compounds. It was observed that the load increased the stiffness of the rubbers, with good adhesion between them. It is concluded that it is possible to produce carpets and floors for public places using recycled rubber, since the properties of rubber compounds, both SBR and silicone, did not change significantly for this purpose. The addition of recycled rubber fillers to virgin rubbers reduces the cost of producing rubber products and enables more sustainable industrial production.

**KEYWORDS:** Styrene-butadiene Rubber (SBR), Silicone rubber, Recycling.

## 1 | INTRODUÇÃO

Ao se analisar pesquisas de novos produtos não se pode deixar de estudar soluções sustentáveis, por exemplo, o reaproveitamento de resíduos de borrachas. As borrachas (elastômeros) depois de descartadas possuem degradação lenta e causam problemas ambientais quando descartadas incorretamente, como contaminação de solos. Tem-se procurado soluções sustentáveis para reciclagem destes materiais. Os resíduos de borrachas podem ser utilizados como carga, tanto em termoplásticos rígidos, tornando-os mais flexíveis, como em compostos de borracha, com modificação em suas propriedades mecânicas (Rabello, 2000).

A borracha estireno-butadieno (SBR) é um elastômero sintético, muito parecido com a borracha natural. A borracha SBR, após polimerização, apresenta estrutura química apresentada na figura 1.

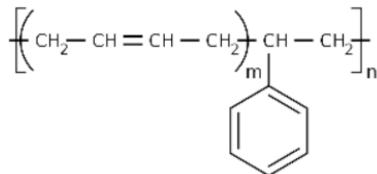


Figura 1 - Fórmula estrutural da borracha SBR

Fonte rubberpedia

Como principais propriedades da borracha SBR, destacam-se: a compatibilidade com a maioria dos elastômeros, ou seja, mistura-se bem com outros tipos de borracha, apresenta uma melhor resistência à abrasão do que a borracha natural, assim como uma melhor resistência a altas temperaturas (100 °C) e ao envelhecimento, mas uma menor flexibilidade e elasticidade a baixas temperaturas. É a borracha mais consumida no mundo porque é utilizada na fabricação da maior parte de pneus.

A borracha de silicone (denominada MQ) é sintética e apresenta em sua cadeia polimérica átomos de silício e oxigénio. Uma das suas características é a resistência a altas temperaturas e rasgos, apresentando flexibilidade e capacidade de alongamento. Devido a elevadas aplicações em artigos médicos, de aeronáutica, moldes, automóvel, componentes eletrônicos, reatores nucleares entre outros, esses materiais são, também, muito descartados, causando problemas ambientais, se não forem corretamente descartados, ou reaproveitados. A figura 2 apresenta a estrutura química dessa borracha.

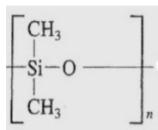


Figura 2- Borracha MQ

Fonte rubberpedia

Quando a borracha de silicone ou qualquer outra borracha está no estado reticulado (material termofixo), não é possível seu reprocessamento de forma convencional, como os materiais termoplásticos, mas podem ser utilizadas como cargas em compostos poliméricos.

Os resíduos são a expressão visível e mais palpável dos riscos ambientais. Segundo a definição da Organização Mundial da Saúde, um resíduo é algo que seu proprietário não mais deseja, em um dado momento e em determinado local, e que não tem um valor de mercado (Valle, 1995).

Os principais tipos de reciclagem de polímeros são: reciclagem química, reciclagem energética e reciclagem mecânica.

No Brasil, destaca-se a reciclagem mecânica, método empregado neste trabalho de pesquisa. Na reciclagem mecânica os resíduos coletados são transformados em pequenos grãos, a serem utilizados na produção de novos bens. A reciclagem mecânica classifica-se em:

a) Reciclagem Primária ou Pré-consumo: reaproveitamento de resíduos e sobras dentro da própria indústria;

b) Reciclagem Secundária ou Pós-consumo: reaproveitamento de resíduos de artigos já consumidos, provenientes das mais variadas origens e, obtidos geralmente em lixões, aterros sanitários ou por meio de coleta seletiva.

Alguns tipos de pisos e tapetes são produzidos com o uso de materiais reciclados como pneus, para aplicação em lugares públicos como metrôs e condomínios residenciais, entre outros locais.

O objetivo desta pesquisa foi estudar a influência da utilização da borracha de silicone reciclada, na forma de partículas microlizadas, como carga, em compostos tanto de borracha de silicone, como de borracha SBR, com relação às alterações de propriedades, diminuição de custos, e redução do impacto ambiental devido ao descarte de borracha após seu uso. O estudo desses materiais compostos visa a produção de pisos e tapetes, que podem ser produzidos com o emprego de materiais reciclados.

A borracha de silicone reciclada (denominada RMQ) utilizada neste trabalho foi fornecida, na forma de discos, por fábrica de bijuteria localizada na cidade de São Paulo, estado de São Paulo. Esses discos são utilizados como moldes para bijuterias ou semi-jóias, sendo descartados, em grande quantidade, após uso, por várias fábricas. Na figura 3 observam-se pilhas de discos de borracha de silicone da fábrica doadora do material para este trabalho, aguardando para ser descartado.



Figura 3 – Pilhas de discos de borracha de silicone pós-uso, que serão descartados.

## 2 | METODOLOGIA

Foram utilizadas Borracha SBR virgem (denominada SBR), Borracha de silicone virgem (denominada MQ) e Borracha de silicone reciclada (denominada RMQ).

Os discos de borracha, fornecidos pela fábrica de bijuterias, foram submetidos a Trituração a fim de se obter o material microlizado. Esse processo ocorreu em empresa especializada em Trituração de borracha, localizada no interior do estado de São Paulo.

A preparação dos compostos e a caracterização dos mesmos, realizada através de vários testes, foi realizada no Laboratório de Caracterização e Processamento de Materiais da Universidade Presbiteriana Mackenzie, campus Higienópolis. Serão apresentadas algumas fotografias de equipamentos e ensaios realizados para demonstração.

Foram processadas formulações para os compostos das borrachas SBR e MQ, conforme tabelas 1 e 2. As formulações para as matrizes SBR e MQ seguiram as composições-padrão para esses elastômeros, acrescidas da carga de borracha de silicone reciclada (RMQ), em concentrações iguais, com o objetivo de verificar a influência dessa carga, nas propriedades dos diferentes compostos (SBR e MQ) (Nagdi, 1993).

Nos compostos de Borracha de silicone (MQ/RMQ) foram adicionados o agente reticulante peróxido de dicumila; cargas, como talco (carga não-reforçante), e negro de fumo, NF (carga reforçante e pigmento), além dos resíduos de borracha de silicone (RMQ).

Nos compostos de SBR (SBR/RMQ) foram adicionados ácido esteárico (agente peptizante), óxido de zinco (ativador de reticulação), dióxido de silício (carga de reforço), negro de fumo (carga de reforço e pigmento); Dissulfeto de Benzotiazila, MBTS (acelerador de vulcanização de média velocidade); Dissulfeto de tetrametil-tiuran, TMTD (acelerador de alta velocidade) e enxofre (agente de vulcanização).

Na tabela 1, MQ refere-se à matriz virgem de silicone. Os compostos MQ 10, MQ 20 e MQ 30 referem-se aos compostos de borracha de silicone com 10% de resíduos de borracha de silicone (RMQ), 20% de resíduos de borracha de silicone (RMQ), e 30% de resíduos de borracha de silicone (RMQ), respectivamente. Denominação semelhante é utilizada na tabela 2 para os compostos de SBR. Nas duas tabelas, as proporções dos diversos componentes são referentes a 100 partes em peso de borracha (peso em kg do componente considerando-se 100 kg de borracha), em inglês phr (per hundred rubber).

	MQ (phr)	MQ 10 (phr)	MQ 20 (phr)	MQ 30 (phr)
Peróxido de dicumila	0,5	0,5	0,5	0,5
RMQ	-	10	20	30
Talco	2,0	2,0	2,0	2,0
NF	1,0	1,0	1,0	1,0

Tabela 1 – Formulações dos compostos MQ/RMQ

	SBR (phr)	SBR 10 (phr)	SBR 20 (phr)	SBR 30 (phr)
Ácido esteárico	2,0	0,5	0,5	0,5
ZnO	3,0	10,0	20,0	30,0
SiO <sub>2</sub>	20,0	2,0	2,0	2,0
RMQ	-	10,0	20,0	30,0
MBTS	1,0	1,0	1,0	1,0
TMTD	0,5	0,5	0,5	0,5
NF	1,0	1,0	1,0	1,0
Enxofre	2,5	2,5	2,5	2,5

Tabela 2 – Composição dos compostos SBR/RMQ

Os compostos de borrachas foram processados por calandragem, para mistura dos componentes, e ensaiados em reômetro MDR (Reômetro Dinâmico de Cavidade Móvel) para determinação do tempo de vulcanização. A seguir, os compostos foram processados em moldagem por compressão, para vulcanização, a 150°C e determinado tempo, indicado pelo teste reológico. A figura 4 mostra fotos dos equipamentos utilizados.

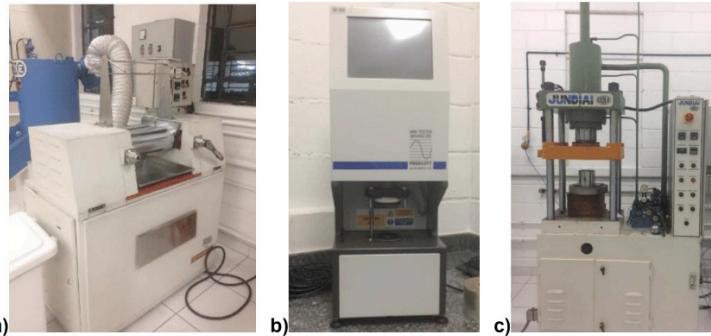


Figura 4 – Equipamentos do Laboratório de Caracterização e Processamento de Materiais da Universidade Presbiteriana Mackenzie:

a) Calandra; b) Reômetro MDR; c) Prensa Hidráulica

Os compostos obtidos foram caracterizados por ensaios mecânicos de resistência à tração, de acordo com a norma ASTM D 412, e de dureza Shore A, de acordo com a norma ASTM D 2240, ensaio de deformação permanente à compressão (Compression set), de acordo com a norma ASTM D 395, ensaio de inchamento ao óleo, de acordo com a norma ASTM D 471 e análise por Microscopia Eletrônica de Varredura. Os resultados foram obtidos a partir da média de 10 medidas para cada material.

Na figura 5 encontram-se os dispositivos utilizados para realização dos ensaios de deformação permanente à compressão (Compression set).



Figura 5 - Dispositivos utilizados para realização dos ensaios de deformação permanente à compressão (Compression set)

Na figura 6 encontram-se modelo de corpo de prova utilizado no ensaio de inchamento ao óleo e os recipientes com óleo, nos quais estão submersos os

corpos de prova.

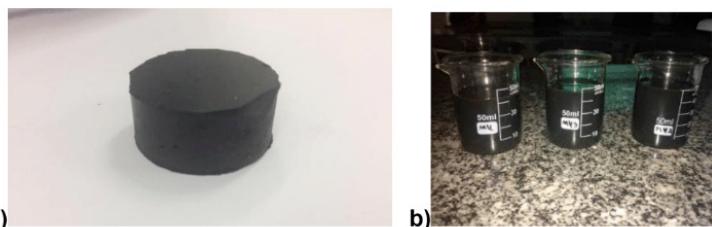


Figura 6 - a) Modelo de corpo de prova antes de ser submetido ao ensaio de inchamento ao óleo; b) recipientes com óleo nos quais estão imersos os corpos de prova.

### 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Serão apresentados todos os resultados obtidos nos ensaios realizados, com as respectivas análises e discussões sobre os mesmos.

Na tabela 3 encontram-se os resultados obtidos no ensaio reológico para determinação do tempo de vulcanização tanto para os compostos puros como para as misturas com borracha reciclada.

Ensaio reológico	
Composto	Tempo de vulcanização (min)
MQ	9,52
MQ 10	9,50
MQ 20	9,45
MQ 30	9,30
SBR	11,07
SBR 10	9,43
SBR 20	9,47
SBR 30	10,35

Tabela 3 - Tempo de vulcanização para os materiais puros e compostos

Os tempos de vulcanização ( $t_{90}$ ) obtidos no reômetro MDR, para os compostos de silicone, praticamente não se alteraram, mostrando que a adição dos resíduos não influenciou na vulcanização dos compostos. Em relação ao SBR sem resíduos, os compostos de SBR, apresentaram uma queda no tempo de vulcanização de aproximadamente 15%, para os compostos com 10% e 20% de carga. Assim, os

ensaios reológicos para SBR mostraram que a borracha sem adição de resíduos precisou de mais tempo para vulcanização. Pode-se concluir, comparativamente entre os compostos, que a adição de resíduos pouco influenciou na vulcanização dos compostos, tanto de SBR, como para a borracha de Silicone.

Na tabela 4, estão os resultados de Dureza Shore A obtidos.

Composto	Média
<b>SBR</b>	$53,5 + 2,6$
<b>SBR 10</b>	$51,2 + 2,5$
<b>SBR 20</b>	$57,0 + 1,9$
<b>SBR 30</b>	$57,4 + 2,3$
<b>MQ</b>	$74,4 + 3,2$
<b>MQ 10</b>	$74,3 + 2,5$
<b>MQ 20</b>	$77,6 + 1,5$
<b>MQ 30</b>	$78,3 + 1,3$

Tabela 4 – Resultados de dureza para os materiais puros e compostos

A dureza dos materiais, tanto para a borracha de silicone como para a SBR, apresentou um incremento com adição de 20% e 30% de borracha reciclada. Para a SBR, o incremento foi de cerca de 7% e, para a MQ, o incremento foi de cerca de 5%, para as duas composições. Os ensaios de dureza mostraram que os resíduos de borracha se comportaram como carga rígida, elevando a dureza dos compostos.

Os resultados dos ensaios de Tração estão apresentados na tabela 5.

	E (Mpa)	$\sigma$ (Mpa)	$\varepsilon$ (%)
<b>MQ</b>	$12,0 \pm 2,78$	$4,49 \pm 0,933$	$260 \pm 47$
<b>MQ10</b>	$19,8 \pm 0,580$	$6,13 \pm 0,425$	$160 \pm 11$
<b>MQ20</b>	$18,5 \pm 3,75$	$5,74 \pm 0,501$	$140 \pm 18$
<b>MQ30</b>	$19 \pm 0,785$	$5,19 \pm 0,291$	$140 \pm 12$
<b>SBR</b>	$0,786 \pm 0,561$	$4,72 \pm 1,30$	$530 \pm 110$
<b>SBR10</b>	$1,43 \pm 0,538$	$4,16 \pm 0,704$	$370 \pm 66$
<b>SBR20</b>	$2,09 \pm 0,849$	$4,92 \pm 1,07$	$440 \pm 110$
<b>SBR30</b>	$1,56 \pm 0,360$	$4,67 \pm 1,09$	$560 \pm 120$

Tabela 5 – Resultados de tração para os materiais puros e compostos

Em relação aos ensaios de tração para SBR, observam-se variações de valores nos resultados de deformação máxima na ruptura. Provavelmente os resíduos de borracha não ficaram bem distribuídos (distribuição heterogênea), provocando variações de valores nos resultados de deformação, e a adesão das partículas de resíduos de borracha à matriz SBR foi muito baixa. Independentemente das variações de alguns resultados, pode-se concluir que a utilização dos resíduos de borracha reciclada eleva a rigidez, a deformação, e a deformação na ruptura.

Em relação aos ensaios de tração para os compostos de borracha de silicone (MQ) com resíduos de borracha reciclada, os resultados apresentaram comportamento esperado, ou seja, elevação nas propriedades de módulo, resistência até a ruptura, e diminuição da deformação na ruptura.

Considerando-se que se trata de elastômeros, de estruturas químicas diferentes, por hipótese, acredita-se que as diferenças nas propriedades estão relacionadas à melhor compatibilidade química da carga RMQ, no elastômero de silicone (MQ).

Os resultados obtidos do teste de imersão em óleo estão apresentados na tabela 6.

Composto	Medidas antes do teste			Medidas depois do teste			%massa de óleo absorvida
	Massa(gr)	Diâmetro(mm)	Altura (mm)	Massa(gr)	Diâmetro(mm)	Altura (mm)	
MQ	12,64	28,01	12,44	13,3	29,31	13,04	5,22
MQ 10	13,54	26,57	13,7	14,18	29,55	13,73	4,73
MQ 20	13,4	28,84	13,63	14,12	29,63	13,71	5,37
MQ 30	13,23	28,4	12,81	13,86	29,08	13,08	4,76
SBR	9,57	28,22	12,41	10,4	28,68	13,28	8,67
SBR 10	9,72	28,7	12,87	10,86	29,37	13,3	11,72
SBR 20	10,42	27,99	13,3	11,3	29,43	13,62	8,44
SBR 30	10,18	28,87	12,91	11,34	28,88	13,15	11,39

Tabela 6- Ensaio do teste de imersão em óleo

A porcentagem de massa de óleo absorvida pelos compostos foi calculada de acordo com a fórmula apresentada a seguir:

$$\% \text{ massa absorvida} = \frac{(\text{massa do corpo depois do teste} - \text{massa do corpo antes do teste}) \times 100}{\text{massa do corpo antes do teste}}$$

Os resultados dos testes de imersão ao óleo mostraram que todos os compostos absorvem pequena quantidade de óleo. Os compostos de borracha de silicone apresentaram absorção de óleo superior aos compostos de SBR, mas a absorção de óleo pelas borrachas não foi significativamente afetada pela presença da carga nos compostos.

Os resultados do ensaio de deformação permanente à compressão “Compresion set” estão na tabela 7.

	Medidas antes do teste		Medidas depois do teste		Redução De diâmetro	Redução de altura
Composto	Diâmetro(mm)	Altura (mm)	Diâmetro(mm)	Altura (mm)	%	%
MQ (phr)	28,69	13,01	27,01	13	5,86	0,08
MQ 10 (phr)	29,31	13,02	29,13	12,86	0,61	1,22
MQ 20 (phr)	29,43	12,8	28,82	12,32	2,07	3,75
MQ 30 (phr)	29,08	13	28,51	12,89	1,96	0,85
SBR (phr)	29,62	12,65	28,32	11,27	4,39	10,91
SBR 10 (phr)	29,88	13,09	28,45	11,43	4,79	12,68
SBR 20 (phr)	27,81	13,67	27,33	12,24	1,73	10,46
SBR 30 (phr)	30,53	12,96	28,44	11,56	6,85	10,80

Tabela 7- Ensaios de deformação permanente à compressão (“Compresion set”)

A porcentagem de redução de diâmetro e de altura dos compostos foi calculada de acordo com a fórmula apresentada a seguir:

$$\% \text{ redução da medida} = \frac{(\text{medida do corpo antes do teste} - \text{medida do corpo depois do teste}) \times 100}{\text{medida do corpo antes do teste}}$$

Os corpos de prova submetidos ao ensaio de deformação permanente à compressão apresentaram alterações nas suas medidas antes e depois do teste. Os compostos de SBR em relação aos compostos de MQ tiveram maior redução da medida, mas as reduções em ambos materiais não foram significativamente afetadas pela presença da carga.

Os compostos foram analisados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para verificação da interação entre a carga e matriz. As micrografias tanto para os compostos da borracha de silicone (MQ), como para os compostos de SBR mostraram que houve boa adesão entre a matriz e os resíduos de borracha de silicone.

Amostras de tapetes foram confeccionadas com os compostos de contendo borracha reciclada. Na figura 7 estão apresentadas algumas amostras,

confeccionadas a partir dos compostos MQ20 e MQ30.

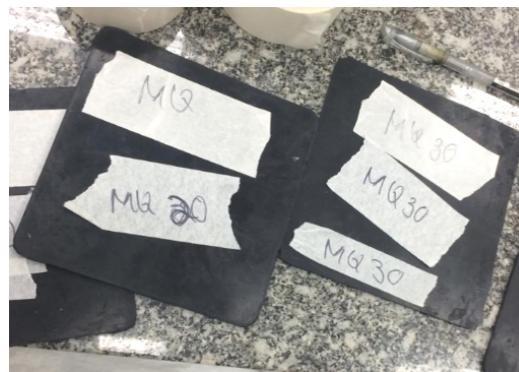


Figura 7 – Amostras de tapetes produzidas a partir dos compostos MQ 20 e MQ 30

#### 4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

Comparando-se a borracha de silicone (MQ) com a borracha SBR, observa-se que a borracha MQ, em relação à borracha SBR, apresenta propriedades mecânicas bastante elevadas. Quando se utilizam resíduos de borracha reciclada de mesma origem, ou seja, borracha reciclada vulcanizada de MQ, como carga, os resultados ficam potencializados, conforme mostra a tabela 5.

Os resultados dos ensaios de dureza confirmaram que a borracha reciclada elevou a rigidez das borrachas, sendo mostrado, também, pelos resultados dos módulos de elasticidade.

A partir de todos os resultados obtidos conclui-se que é possível produzir tapetes e pisos para locais públicos utilizando-se borracha reciclada, com até 30% de composição em massa, uma vez que as propriedades dos compostos de borracha, tanto de SBR como de silicone, não sofreram alterações significativas para este fim, comparando-se os compostos obtidos sem a mistura com borracha reciclada e os compostos com a mistura de borracha reciclada.

O estudo do emprego de borracha reciclada, como carga, para obtenção de outros produtos, como tapetes e pisos, é de grande importância uma vez que não é possível o reprocessamento de borrachas de forma convencional, como os materiais termoplásticos. A adição de cargas de borracha reciclada em borrachas virgens diminui o custo de produção dos produtos de borracha, colaborando com o importante problema de poluição ambiental gerado pelo descarte de grandes quantidades de borracha pós-uso, proporcionando uma produção industrial mais sustentável.

Sendo este um trabalho inicial sobre o estudo de incorporação de borracha

microlizada obtida a partir de borracha de silicone descartada em grandes quantidades no meio ambiente, sugere-se para futuros trabalhos o aprofundamento do estudo buscando-se outros produtos que possam ser obtidos com parte do material composto por borracha reciclada microlizada, aproveitando o estudo de propriedades dos compostos realizado neste trabalho.

## AGRADECIMENTO

Agradecimento ao Programa Institucional de Bolsa de Iniciação Científica (PIBIC) da Universidade Presbiteriana Mackenzie (UPM) pela concessão de Bolsa à aluna Blenda de Assunção Cardoso Gaspar (Escola de Engenharia).

## REFERÊNCIAS

NAGDI, Khairi. **Rubber as an engineering material: guideline for users.** Munich; New York: Hanser Publishers, 1993.

RABELLO, Marcelo. **Aditivação de Polímeros.** São Paulo: Artliber, 2000.

VALLE, Cyro Eyer do. **Qualidade ambiental: como ser competitivo protegendo o meio ambiente:** (como se preparar para as Normas ISSO 14000). São Paulo: Pioneira, 1995.

Rubberpedia: Portal da Indústria da Borracha. Disponível em: <http://www.rubberpedia.com/borrachas/borracha-butadieno-estireno.php>. Acesso em: 14 março 2018.

# CAPÍTULO 15

## SUPORTE HÍBRIDO CONTENDO $\text{Fe}_3\text{O}_4$ E QUITOSANA PARA IMOBILIZAÇÃO DA PAPAÍNA

Data de aceite: 01/09/2020

Data de submissão: 22/07/2020

### Aurileide Maria Bispo Frazão Soares

Universidade Federal do Piauí  
Teresina – Piauí

<http://lattes.cnpq.br/9346123079665344>

### Lízia Maria Oliveira Gonçalves

Universidade Federal do Piauí  
Teresina – Piauí  
<http://lattes.cnpq.br/8610941865895820>

### Samuel de Macêdo Rocha

Universidade Federal de Santa Catarina  
Florianópolis – Santa Catarina  
<http://lattes.cnpq.br/4581563346022900>

### Wallonilson Veras Rodrigues

Instituto Federal de Educação, Ciência e  
Tecnologia do Estado do Maranhão  
Caxias – Maranhão  
<http://lattes.cnpq.br/1397793364158233>

### Anderson Fernando Magalhães dos Santos

Universidade Federal do Piauí  
Teresina – Piauí  
<http://lattes.cnpq.br/8492762985248770>

### Anderson Nogueira Mendes

Universidade Federal do Piauí  
Teresina – Piauí  
<http://lattes.cnpq.br/3475177618039218>

### Welter Cantanhêde da Silva

Universidade Federal do Piauí  
Teresina – Piauí  
<http://lattes.cnpq.br/5196604770480188>

**RESUMO:** Neste trabalho a papaína foi covalentemente imobilizada no suporte híbrido contendo nanopartículas de magnetita modificadas quitosana ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /quitosana). A Cristalinidade, organização e estrutura foram investigadas por difração de raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Espectroscopia nas regiões do UV-Vis e infravermelho (FTIR). Os planos cristalográficos confirmaram a obtenção das  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs de morfologia quase esférica, observado por MET. A funcionalização das  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  com quitosana foi evidenciada pela reação com ninidrina, através da formação do complexo Roxo de Ruhemann. A incorporação da papaína às NPs se deu via formação de ligação imida com o suporte  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /quitosana ativado com glutaraldeído, confirmada por FTIR. Os ensaios de atividade proteolítica frente ao colágeno e caseína confirmam que a papaína não perdeu sua atividade após imobilização nas NPs. Dessa forma, material sintetizado no presente trabalho apresenta potencial para aplicações que requerem a atividade proteolítica da papaína associada ao caráter magnético das  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs como aplicações que necessitem a separação e reutilização do biocatalisador.

**PALAVRAS-CHAVE:**  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs, Quitosana, Papaína, Imobilização Enzimática.

### HYBRID SUPPORT COTAIN $\text{Fe}_3\text{O}_4$ AND CHITOSAN FOR PAPAIN IMMOBILIZATION

**ABSTRACT:** In this work, papain was covalently immobilized on the hybrid support containing magnetite nanoparticles modified by chitosan

(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> / chitosan). Crystallinity, organization and structure were investigated by X-ray diffraction (XRD), Transmission Electron Microscopy (TEM), and spectroscopy in the UV-Vis and infrared (FTIR) regions. The crystallographic planes confirmed the achievement of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPs of almost spherical morphology, observed by MET. The functionalization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> with chitosan was evidenced by the reaction with ninhydrin, through the formation of the Ruhemann Purple complex. The papain incorporation to the NPs occurred via the formation of an imide bond with the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> / chitosan support activated with glutaraldehyde, confirmed by FTIR. The tests of proteolytic activity against collagen and casein confirm that papain did not lose its activity after immobilization in NPs. Thus, material synthesized in the present work has potential for applications that require the papain proteolytic activity associated with the magnetic character of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPs as applications that require the separation and reuse of the biocatalyst.

**KEYWORDS:** Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPs, Chitosan, Papain, Enzymatic Immobilization.

## 1 | INTRODUÇÃO

A papaína é enzima proteolítica de origem vegetal presente nas folhas e nos frutos do mamão que possui atividade associada à clivagem de ligações peptídicas (LEITE et al., 2012). Com ação anti-inflamatória, bactericida, bacteriostática, desbridante, aceleradora e modeladora do tecido de granulação e dos processos de cicatrização tecidual, a papaína possui uma ampla faixa de aplicações na indústria alimentar, como amaciante de carnes, fabricação de cervejas, na indústria de lacticínios e panificação, remoção de cárie dentária, constituinte de cosméticos e detergentes e tratamento de feridas (PERES et al., 2015; RAŠKOVIC et al., 2015).

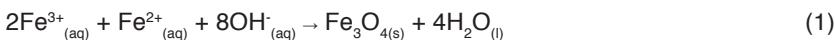
Contudo, uma das limitações da aplicação de enzimas em processos industriais consiste na sua utilização na forma solúvel, apresentando dificuldade de remoção do meio reacional após aplicação, promovendo a contaminação do produto obtido e impedindo reutilização do biocatalisador (LOU et al., 2016; MENDES et al., 2011; WAHBA, 2017).

A estratégia de imobilização de enzimas em substratos sólidos por interações físicas ou químicas é vista como vantajosa para o setor industrial, visto que pode garantir uma maior estabilidade à enzima, reduzindo a sua inativação por influência de mudanças de pH, temperatura e natureza do solvente utilizado (WAHBA, 2017).

Nanopartículas de magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPs) são amplamente empregadas para imobilização de diversos tipos de enzimas, devido ao seu caráter superparamagnético, o que facilita a separação do meio reacional e garante a reutilização do biocatalizador. Bordbar e colaboradores (2017) estudaram as aplicações e avanços da imobilização da enzima celulase em nanopartículas magnéticas. Sarno et al (2017) investigaram a atividade da lipase na produção de aromatizantes artificiais, observando uma alta atividade e estabilidade da enzima imobilizada.

As Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPs vêm despertando grande atenção da comunidade científica devido suas diversas propriedades, tais como grande comportamento magnético, biocompatibilidade, rota sintética simples, baixa toxicidade, facilidade de obtenção, superfície diversificadamente funcionalizável, dentre outros (CHEN et al., 2016; DING et al., 2014; FARAJI; YAMINI; REZAAE, 2010; NAZIFI; NAEIMI, 2013).

Ao longo do tempo, métodos de preparação da magnetita vem sendo desenvolvidos, de acordo com sua aplicação, de modo que se pode produzi-las com um número distinto de componentes e fases (FARAJI; YAMINI; REZAAE, 2010; LU et al., 2011). Dentro os métodos de preparação, destaca-se a coprecipitação já que promove uma síntese rápida, com água como solvente, baixos custo e temperatura de reação, além de permitir bom controle de tamanho e forma de partícula. O método de coprecipitação consiste na adição de uma base sobre uma mistura de íons Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup> na proporção molar de 1:2, respectivamente (Equação 1).



Para imobilização de enzimas nas Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPs, faz-se necessário o processo de funcionalização das nanopartículas com agentes que possuam grupos funcionais aptos a interagir com grupos específicos das enzimas. A quitosana, biopolímero obtido a partir da reação de desacetilação da quitina, possui a função de agente estabilizante, evitando a agregação das nanopartículas a partir de impedimento estérico bem como a funcionalização de suportes nanoestruturados para interação com outros materiais como, por exemplo, enzimas a partir da formação de ligações amídicas (BORDBAR et al., 2017; RINAUDO, 2006; TAVARES et al., 2017; ZANG et al., 2014).

Nesse contexto, este trabalho consiste na imobilização da enzima papaína em nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> funcionalizadas com quitosana, caracterização do suporte nanoestruturado e avaliação da atividade proteolítica frente a degradação da caseína.

## 2 | PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 2.1 Materiais e Reagentes

Cloreto de ferro (III) hexahidratado (FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O, Sigma Aldrich), cloreto de ferro (II) tetrahidratado (FeCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O, Sigma Aldrich) e hidróxido de amônio 30 % (NH<sub>4</sub>OH, Dinâmica), ácido acético glacial P.A. (CH<sub>3</sub>COOH, Netec), hidróxido de sódio 99 % (NaOH, Impex), biopolímero quitosana (Polymar Ciência e Nutrição S/A, Glutaraldeído 25 % (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>, Sigma Aldrich) e a enzima papaína (farmácia de manipulação Galeno) foram os materiais utilizados nesta pesquisa. Todos os reagentes utilizados no desenvolvimento deste trabalho foram de grau analítico sem a necessidade de purificação adicional.

## 2.2 Síntese das nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4$

As nanopartículas de magnetita foram sintetizadas pelo método de coprecipitação (ZANG et al., 2014). Inicialmente, 50,00 mL de uma solução constituída de  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0,01 mol; 1,99 g) e  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,02 mol; 5,40 g) foi mantida sob condições de agitação magnética vigorosa, atmosfera de  $\text{N}_2$  e aquecimento a 80 °C por 30 min. Logo após, adicionaram-se gota a gota 10,00 mL de 7,20 mol L<sup>-1</sup>  $\text{NH}_4\text{OH}$  (0,07 mol) para obtenção de um precipitado de coloração preta, característico das  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs, que foi mantido nas condições reacionais por 2 h. Por fim, o precipitado foi lavado com água ultrapura até obtenção do pH = 7 e seco em estufa a 90 °C por 3 h.

## 2.3 Síntese do suporte $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /quitosana

A preparação do suporte  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /quitosana foi realizada sob adaptação do método descrito por Zang e colaboradores (2014). Inicialmente, dissolveram-se 125 mg de quitosana em 25,00 mL de ácido acético 1% (v/v). Em seguida, adicionou-se 1 g de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs e a mistura foi mantida por 30 minutos sob agitação magnética. Posteriormente, adicionaram-se 25,00 mL de NaOH (1,0 mol L<sup>-1</sup>) sobre à mistura para precipitação da quitosana sobre as  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs. O precipitado obtido foi lavado com água ultrapura até obtenção do pH 7,0 e reservado para a imobilização.

## 2.4 Imobilização da Papaína

Sob 330,0 mg do suporte  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /quitosana, adicionaram-se 10,00 mL de uma solução de glutaraldeído a 2,5 % (v/v), que permaneceu sob agitação por 2 h a temperatura ambiente. Em seguida, o precipitado foi lavado três vezes com água ultrapura para remoção do excesso de glutaraldeído. Sob as NPs obtidas, adicionaram-se 16,50 mL de solução de papaína a 6,0 mg mL<sup>-1</sup> e o sistema foi mantido sob agitação magnética suave por 2 h a temperatura ambiente. As NPs obtidas foram lavadas três vezes com água ultrapura para remover a papaína que não reagiu e seco em estufa a 40 °C por 1 h.

## 2.5 Caracterizações dos nanomateriais sintetizados

A cristalinidade e organização dos materiais sintetizados foram investigadas por difração de raios X (DRX) utilizando um difratômetro de raios X Empyrean Instrument (PANanalitical) com radiação Co-Ka e velocidade de varredura de 0,026 °/min num intervalo de 10 a 90°. A organização estrutural e morfologia dos materiais foram investigados por microscopia eletrônica de transmissão (MET) obtidas em um microscópio TECNAI 20 utilizando uma voltagem de aceleração de 200 KV, respectivamente. As medidas de Espectroscopia de Eletrônica na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis) foram realizadas utilizando um espectrofotômetro

UV-6100S da Allcrom (Mapada Instruments) de feixe duplo utilizando cubetas de quartzo com 1 cm de caminho ótico. Os espectros na região do infravermelho (FTIR) foram obtidos utilizando um espectrômetro da Perkin Elmer Spectrum 100 na faixa de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup> e as amostras foram preparadas em pastilha de KBr.

## 2.6 Teste de atividade da enzima imobilizada a partir da hidrólise do colágeno

A capacidade proteolítica da enzima imobilizada foi avaliada utilizando teste com gelatina, conforme descrito por Lima e colaboradores (2008). Para isso, 10,00 mL de gelatina foram adicionadas a três tubos de ensaio denominados como A, B e C. Em seguida, adicionaram-se 3,00 mL de água no tubo A para o controle negativo, 3,00 mL de 1 mg mL<sup>-1</sup> de papaína livre no tubo B para o controle positivo e 3,00 mL de 10 mg mL<sup>-1</sup> de papaína imobilizada no tubo C, deixando-os sob agitação até homogeneização, seguida de resfriamento por 4 h. A capacidade de proteólise da enzima imobilizada foi avaliada mediante a observação de formação do gel.

## 2.7 Teste de degradação da caseína pela papaína imobilizada

Em uma dispersão de 6,0 mg mL<sup>-1</sup> de papaína imobilizada, adicionaram-se 10,00 mL de leite, e manteve-se o sistema sob agitação constante por 300 min a temperatura ambiente. A degradação da caseína foi acompanhada por espectroscopia na região do UV-Vis, onde se obteve espectros a partir de uma dispersão contendo 20 µL do meio reacional e 6,00 mL de água nos intervalos de tempo correspondentes a 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240, 300 min (CARREIRA et al, 2003).

# 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

## 3.1 Síntese, estrutura molecular e cristalinidade

A modificação das Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> com quitosana ocorreu a partir de interações eletrostáticas e formação de ligações de hidrogênio entre grupos –OH, presentes nas NPs e grupos –NH<sub>2</sub> da quitosana. Após aminofuncionalização, a superfície das NPs foi modificada com grupos aldeídios via ativação com glutaraldeído, agente bifuncional que reage com grupos –NH<sub>2</sub> para formação de ligações iminas, e a papaína foi então ligada covalentemente ao suporte (FAHAMÍ; BEALL, 2015; QI; XU, 2004).

A organização e estrutura molecular dos materiais sintetizados e de seus percursos foram investigados por Difração de Raios X (DRX). Para a quitosana (Fig. 1a) os picos em  $2\theta = 12^\circ$  e  $23^\circ$  são atribuídos à rede cristalina a desse biopolímero, uma vez que as fortes interações intermoleculares e intramoleculares provenientes das ligações de hidrogênio existentes nos grupamentos hidroxila, amina e outros

grupos funcionais presentes na molécula conferem um perfil semicristalino a esse polímero (KUMAR, 2004; URAGAMI; TOKURA, 2006). Para a papaína livre na Fig. 1b, o pico de difração em  $2\theta = 23^\circ$  está associado a larga extensão dos sítios ativos da enzima que podem ser divididos em 7 domínios, no qual cada um deles acomoda um resíduo de aminoácido do substrato peptídico. Nesses domínios há presença de fendas em que ocorre o encaixe do substrato, o que acaba por conferir um perfil semicristalino a papaína (SCHECHTER, 1967; SCHRBDER et al., 1993).

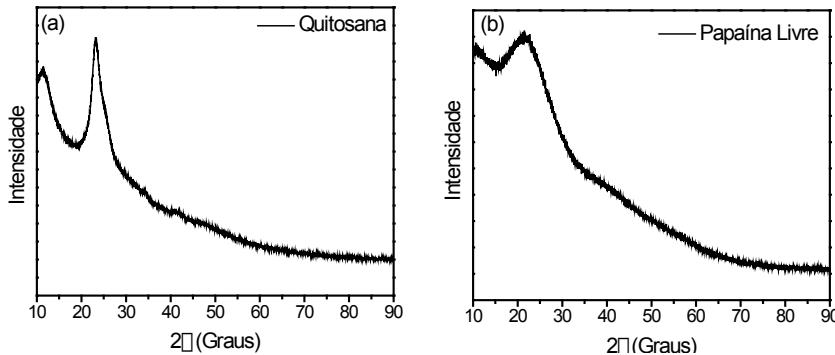


Figura 1. Difratogramas para: (a) Quitosana e (b) Papaína Livre.

As  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs que apresentaram nove planos cristalográficos (Fig. 2) em  $2\theta = 21^\circ; 35^\circ; 41^\circ; 50^\circ; 63^\circ; 67^\circ; 74^\circ; 85^\circ$  e  $89^\circ$  referentes aos planos (111), (220), (311), (400), (422), (511), (440), (620) e (533), respectivamente, que correspondem a estrutura cristalina cúbica de espinélio invertido da magnetita, de acordo com o padrão JCPDS 01-088-0315 (ZHANG et al., 2010).

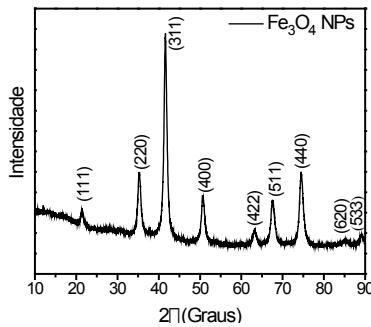


Figura 2. Difratograma para as  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs.

Nos padrões cristalográficos do suporte  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /quitosana e da Papaína Imobilizada, Fig. 3a e 3b, respectivamente, estão presentes todos os picos cristalográficos referentes a estrutura cubica de espinélio invertido das  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs. Não foi possível observar o plano característico da quitosana ou da papaína nos difratogramas dos nanomateriais  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /quitosana e papaína imobilizada, entretanto a mudança da linha de base na faixa de  $10^\circ$  a  $20^\circ$  sugere a incorporação desses materiais na estrutura da magnetita.

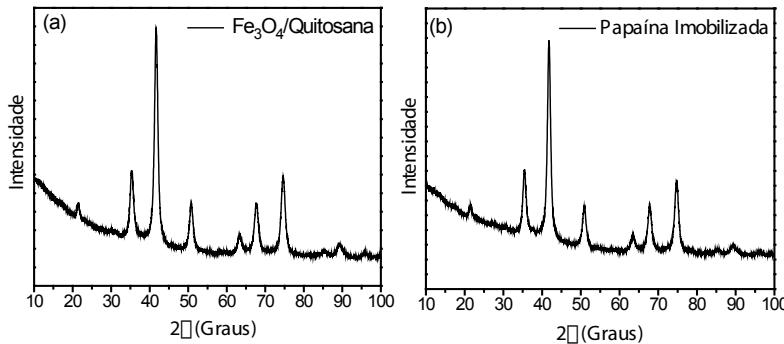


Figura 3. Difratogramas para: (a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /quitosana e (b) Papaína Imobilizada.

### 3.2 Investigação espectroscópica e reatividade

A fim de investigar a formação dos materiais em suspensão coloidal, realizaram-se medidas de Espectroscopia Eletrônica na região do UV-Vis. Observou-se para as  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs (Fig. 4) um aumento da linha de base do espectro que é provocado pelo efeito de dispersão da luz, fenômeno associado ao tamanho nanométrico do material obtido, com aumento na absorção em torno de 350 nm (SANTOS; MELO; CRESPILHO, 2014; SILVA, 2015; MELO et al., 2013). A papaína livre apresentou uma absorção em 192 nm, atribuída a transição eletrônica do orbital não ligante n para o orbital antiligante σ desocupado ( $n \rightarrow \sigma^*$ ), sendo possível devido a presença do grupo amina e amida presentes na estrutura da enzima (PAVIA, 2010).

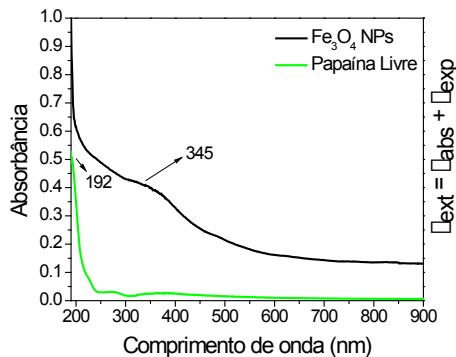


Figura 4. Espectros eletrônicos na região do UV-Vis para papaína livre e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs.

Nos espectros de UV-Vis para o suporte  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /quitosana (Fig. 5a), observou-se uma absorção em torno de 356 nm que ocorre devido a presença das  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs, bem como o aumento da linha de base característico das NPs (MELO et al., 2013). A presença de quitosana no suporte foi evidenciada através da reação com ninidrina, teste específico para determinação de grupos NH<sub>2</sub> uma vez que, em condições de pH ácido e elevada temperatura, a ninidrina reage com grupos NH<sub>2</sub> livres formando um composto de coloração púrpura, conhecido como Roxo de Ruhemann que possui absorção característica em 568 nm (Fig. 5b) (LU, 2013).

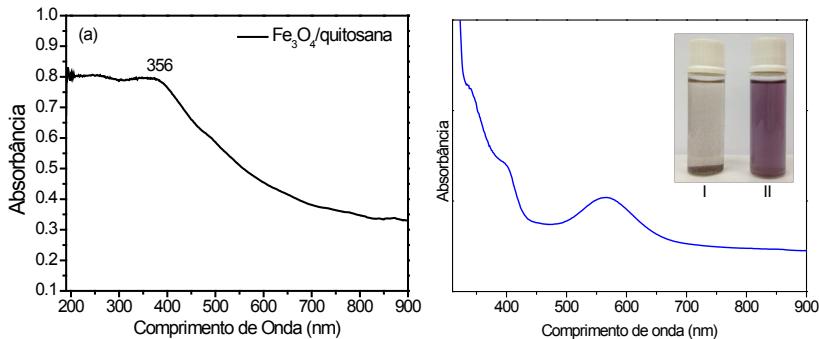


Figura 5. Espectros eletrônicos na região do UV-Vis para: a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /quitosana e b) reação da ninidrina com  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /quitosana (I: Antes e II: Depois da reação com ninidrina).

No espetro da papaína imobilizada (Fig. 6), observou-se que a absorção característica das  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs sofreu deslocamento batocrômico para 381 nm, podendo este ser indicativo de interação com a enzima.

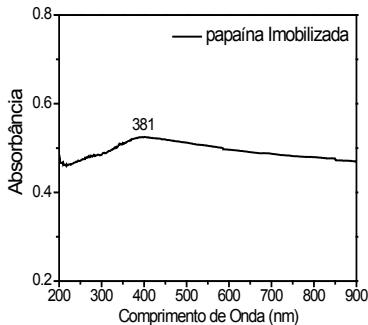


Figura 6. Espectros eletrônicos na região do UV-Vis para Papaína imobilizada.

Na Fig. 7 estão dispostos os espectros de FTIR para a quitosana e papaína livre. A quitosana apresenta a absorção em torno de  $3350\text{ cm}^{-1}$ , atribuído aos estiramentos O-H e N-H e as ligações de hidrogênio intra e intermoleculares das moléculas de quitosana. As absorções em  $2931\text{ e }2875\text{ cm}^{-1}$  são típicas de  $\nu\text{C-H}$ , enquanto as absorções em  $1658\text{, }1583\text{, }1418\text{, }1315\text{ cm}^{-1}$  foram atribuídas à amida I, deformação  $\nu\text{N-H}$  presente no grupo  $\text{NH}_2$ , deformação axial  $\nu\text{C-N}$  e da amida III, respectivamente. As vibrações em  $1074\text{ e }1034\text{ cm}^{-1}$  foram atribuídas aos estiramentos C-O de C3-OH e C6-OH (DEHAGHI et al, 2014; CAI et al 2015). Para a papaína livre, a banda larga entre  $3594\text{ e }3033\text{ cm}^{-1}$   $2931\text{ cm}^{-1}$  foi atribuída aos  $\nu\text{OH}$ ,  $\nu\text{N-H}$  da amina secundária e  $\nu_{\text{ass}}\text{C-H sp}^3$ . O espectro de FTIR da papaína também apresentou absorções em  $1638\text{ e }1532\text{ cm}^{-1}$ , correspondentes a vibrações de estiramento  $\nu\text{C=O}$  de amida I e II, respectivamente (MAHMOUD et al., 2013). Na região entre  $1074\text{ e }928\text{ cm}^{-1}$  notou-se uma sobreposição de diversas bandas, nas quais, encontram-se presentes as deformações em  $1050\text{ cm}^{-1}$ ,  $1076\text{ cm}^{-1}$  e  $844\text{ cm}^{-1}$  provenientes dos estiramentos C-S de sulfeto e dissulfeto (PERES et al., 2015; SHARMA et al., 2011).

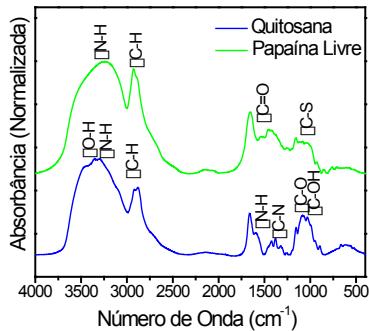


Figura 7. Espectros de FTIR para quitosana e papaína.

A formação da funcionalização das  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs também foi investigada por FTIR. Para a magnetita (Fig. 8a) nota-se a presença de absorção em 3401 e 1625  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídos aos estiramentos da ligação O-H de moléculas OH- adsorvidas na superfície das NPs, além da absorção em 588  $\text{cm}^{-1}$ , associada ao estiramento da ligação Fe-O (WANG et al., 2012; SHARAFI; SEYEDSADJADI, 2013). Para o nanomaterial  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /quitosana (Fig. 8b) percebeu-se a presença de todos as absorções características da quitosana, bem como das  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ NPs que interagem entre si por meio de interações eletrostáticas e ligação de hidrogênio (ZANG et al., 2014).

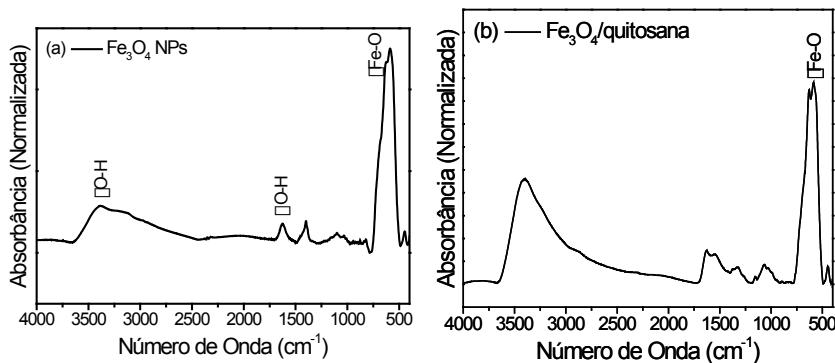


Figura 8. Espectros de FTIR para: a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs b) suporte  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /quitosana.

Imobilização da papaína no suporte proposto,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /quitosana foi confirmada por FTIR, Fig. 9, visto que o aumento na absorção em 1640  $\text{cm}^{-1}$  para  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /quitosana-glutaraldeído e papaína imobilizada confirmaram a formação da ligação C=N entre o suporte e a enzima. A formação da ligação C=N é possível devido a presença dos grupos NH<sub>2</sub> no suporte  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /quitosana e na enzima, pois estes agem como nucleófilos e atacam os grupos aldeídios presentes no glutaraldeído formando a ligação imina, facilmente observada por FTIR (KRAJEWESKA, 2004; HANEFELD; GARDOSSI; MAGNER, 2009).

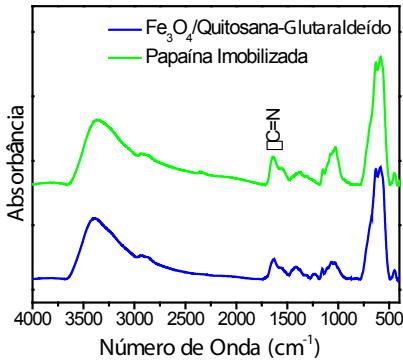


Figura 9. Espectros de FTIR para  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /quitosana-Glutaraldeído e Papaína imobilizada.

### 3.3 Arranjo supramolecular e tamanho

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi utilizada com o intuito de analisar a organização supramolecular, a morfologia e o tamanho dos materiais obtidos. A Fig. 10a mostra a formação das  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs com morfologia quase esférica com tamanho de aproximadamente 16 nm. Além disso, as  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs se mostraram polidispersas com formação de agregados em virtude de sua natureza magnética (ZANG et al., 2014). O mesmo comportamento é observado para a enzima imobilizada, Fig. 10b, entretanto, a formação de agregados maiores ocorreu devido da condensação das moléculas de quitosana quando estas foram submetidas a reação com glutaraldeído (ZANG et al., 2014).

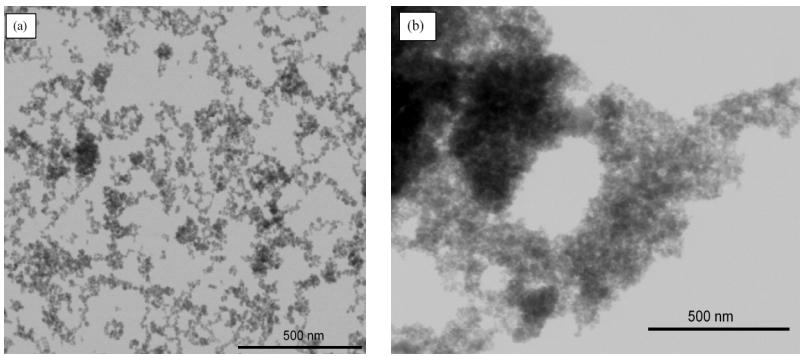


Figura 10. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão para (a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs e (b) papaína imobilizada.

### 3.4 Ensaio de Atividade Proteolítica

A avaliação da capacidade proteolítica da papaína imobilizada se torna necessário uma vez que a imobilização de enzimas via ligação covalente pode

interferir na sua estabilidade e desempenho catalítico (KRAJEWSKA, 2004). A Fig. 11 mostra o resultado do teste qualitativo realizado utilizando gelatina comercial para avaliação da atividade proteolítica da papaína imobilizada. Neste ensaio observou-se que para o controle negativo, Fig. 11a, houve total gelificação, já que não houve hidrólise da proteína presente na gelatina, uma vez que no meio não há a presença de enzima proteolítica (LIMA, 2008). Por outro lado, para a papaína livre (controle positivo) e papaína imobilizada (Fig. 11b e 11c), a presença de proteólise acarretou na não formação de gel, devido a presença da enzima no meio causando hidrólise das moléculas de proteínas presentes na gelatina, interrompendo o processo de gelificação (LIMA, 2008). Isso indica que o processo de imobilização da papaína no suporte  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /quitosana não promoveu a perda da atividade enzimática da papaína.



Figura 11. Teste da atividade proteolítica sob a formação da gelatina para: a) controle negativo b) controle positivo (Papaína livre) e c) papaína imobilizada

Outra maneira utilizada para avaliar a atividade proteolítica da enzima imobilizada foi através da reação de hidrólise da caseína. Sabe-se que o leite bovino possui alto teor de caseína, sendo, portanto, um material acessível para encontrar essa proteína (CARREIRA, et al., 2003). A Fig. 12a mostra o espectro de absorção na região do UV-Vis para uma amostra de leite diluída em água. Observou-se a presença de uma absorção em 235 nm que foi atribuída as moléculas de caseína e aminoácidos aromáticos presentes no leite (CARREIRA, et al., 2003).

A reação de hidrólise da caseína pela papaína imobilizada foi acompanhada por espectrofotometria na região do UV-Vis. É válido destacar que a papaína pode hidrolisar a caseína presente no leite em peptídeos menores (CARREIRA et al., 2003), tornando possível a avaliação de sua atividade proteolítica por este método. Pode-se observar na Fig. 12b que a papaína imobilizada não perdeu atividade visto que promove a degradação da caseína, observada pela diminuição significativa da absorção característica da caseína com o tempo.

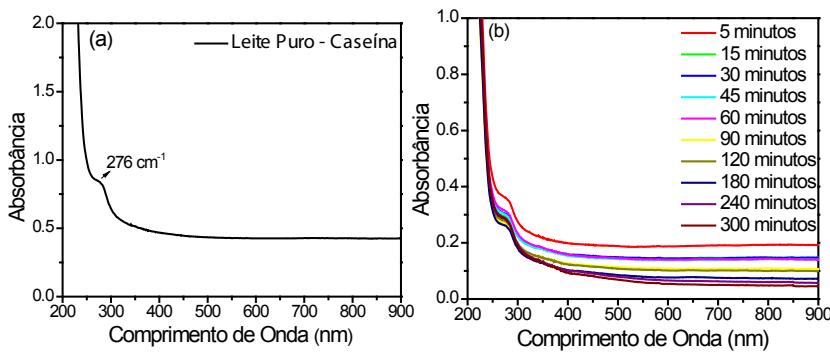


Figura 12. Espectros eletrônicos na região do UV-Vis para: (a) leite puro e teste de atividade proteolítica para papaína imobilizada por 300 min.

## 4 | CONCLUSÃO

A papaína foi imobilizada no suporte híbrido contendo nanopartículas esféricas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  modificadas com quitosana. A imobilização da papaína às NPs ocorreu via adsorção química com formação de ligação imina entre a enzima e o suporte ativado com glutaraldeído. Os testes de formação do colágeno e degradação da caseína indicam que a enzima imobilizada não perdeu sua capacidade proteolítica, mostrando assim que o nanomaterial obtido tem potencialidade para ser empregado em aplicações que necessitem da atividade proteolítica da papaína e magnética das  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  para recuperação do biocatalisador.

## REFERÊNCIAS

- BORDBAR, A. et al. Immobilization of cellulase enzyme onto magnetic nanoparticles: Applications and recent advances. *Molecular Catalysis*, v. 442, p. 66–73, 2017.
- CAI, J. et al. Preparation and characterization of N-benzoyl-O-acetyl-chitosan. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 77, p. 52–58, 2015.
- CARREIRA, R. L. et al. Otimização da hidrólise da caseína para elevar o teor de pequenos peptídeos: emprego da pepsina. *Ciência e Agrotecnologia*, v. 27, n. 3, p. 625–634, 2003.
- CHEN, X. et al. Biopanning and characterization of peptides with  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles-binding capability via phage display random peptide library technique. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 141, p. 537–545, 2016.
- DE LIMA, S. L. T. et al. Estudo da Atividade Proteolítica de Enzimas Presentes em Frutos. *Química Nova na Escola*, v. 28, p. 2008, 2008.
- DEHAGHI, S. M. et al. Removal of permethrin pesticide from water by chitosan-zinc oxide nanoparticles composite as an adsorbent. *Journal of Saudi Chemical Society*, v. 18, n. 4, p. 348–355, 2014.

DING, X. et al. Colloidal synthesis of ultrathin g-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoplates. **RSC Advances**, v. 4, n. 18, p. 9314–9320, 2014.

FAHAMÍ, A.; BEALL, G. W. Mechanosynthesis of carbonate doped chlorapatite–ZnO nanocomposite with negative zeta potential. **Ceramics International**, v. 41, n. 9, p. 12323–12330, 2015.

FARAJI, M.; YAMINI, Y.; REZAEE, M. Magnetic nanoparticles: Synthesis, stabilization, functionalization, characterization, and applications. **Journal of the Iranian Chemical Society**, v. 7, n. 1, p. 1–37, 2010.

KRAJEWSKA, B. Application of chitin- and chitosan-based materials for enzyme immobilizations: A review. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 35, n. 2-3, p.126–139, 2004.

KUMAR, A. B. V et al. Low molecular weight chitosans: Preparation with the aid of papain and characterization. **Biochimica et Biophysica Acta - General Subjects**, v.1670, n. 2, p. 137–146, 2004.

LEITE, A. P. et al. Uso e efetividade da papaína no processo de cicatrização de feridas: uma revisão sistemática. **Rev Gaúcha Enferm.**, v. 33, n. 3, p. 198–207, 2012.

LOU, W. et a. Recent advances in immobilized enzymes on nanocarriers. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 37, p. 1814–1823, 2016.

LU, G. Q. M. et al. Magnetic nanocomposites with mesoporous structures: synthesys and applications. **Small**, v. 7, n. 4, p. 425-443, 2011.

LU, H.-T. Synthesis and characterization of amino-functionalized silica nanoparticles. **Colloid Journal**, v. 75, n. 3, p. 311–318, 2013.

MAHMOUD, K. A. et al. Preparation of Well-Dispersed Gold/Magnetite Nanoparticles Embedded on Cellulose Nanocrystals for Efficient Immobilization of Papain Enzyme. **Applied Materials e Interfaces**, v. 5, 2013.

MELO, A. F. A. A. ET AL. Highly Stable Magnetite Modified with Chitosan, Ferrocene and Enzyme for Application in Magneto-Switchable Bioelectrocatalysis. **J. Braz.Chem. Soc.**, v. 24, n. 2, p. 285–294, 2013.

MENDES, A. A. et al. Aplicação de quitosana como suporte para a imobilização de enzimas de interesse industrial. **Química Nova**, v. 34, n. 5, p. 831–840, 2011.

NAZIFI, Z. S.; NAEIMI, H. A highly efficient nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> encapsulated-silica particles bearing sulfonic acid groups as a solid acid catalyst for synthesis of 1,8-dioxo-octahydroxanthene derivatives. **Journal of nanoparticle research**, v. 15, p. 2026–2036, 2013.

PAVIA D. L., LAMPMAN G. M., KRIZ G. S., **Introduction to Spectroscopy. A Guide for Students of Organic Chemistry**, 3 ed., S. College.

PERES, R. S. et al. Applied Surface Science Transport and antifouling properties of papain-based antifouling coatings. **Applied Surface Science**, v. 341, p. 75–85, 2015.

QI, L.; XU, Z. Lead sorption from aqueous solutions on chitosan nanoparticles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 251, n. 1-3, p. 183–190, 2004.

RAŠKOVIC, B. et al. Molecular and Biomolecular Spectroscopy Fourier transform infrared spectroscopy provides an evidence of papain denaturation and aggregation during cold storage. **Spectrochimica Acta**, v. 150, p. 238–246, 2015.

RINAUDO, M. Chitin and chitosan: properties and applications. **Progress in polymer science**, v. 31, p 603-632, 2006.

SANTOS, G. P.; MELO, A. F. A. A.; CRESPILOHO, F. N. detection via particle – electrode collisions. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 16, p. 8012–8018, 2014.

SARNO, M. et al. High activity and selectivity immobilized lipase on  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles for banana flavour synthesis. **Process Biochemistry**, v. 56, p. 98–108, 2017.

SCHECHTER, I. On the Size of the Active Site in Proteases. I. Papain. **Biochemical and Biophysical Research Communications**, v. 425, n. 3, p. 497–502, 1967.

SCHRBDER, E. et al. X-ray crystallographic structure of a papain-leupeptin complex. **Federation of European Biochemical Societies**, v. 315, n. 1, p. 38–42, 1993.

SHARAFI, A.; SEYEDSADJADI, M. Modified Superparamagnetic Nanoparticles  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  @PEG for Drug Delivery. **International Journal of Bio-Inorganic Hybrid Nanomaterials Surface**, v. 2, n. 3, p. 437–441, 2013.

SHARMA, M. et al. Development of enteric submicron particle formulation of papain for oral delivery. **International Journal of Nanomedicine**, v. 6, p. 2097–2111, 2011.

TAVARES, A. P. M. et al. Optimization of enzyme immobilization on functionalized magnetic nanoparticles for laccase biocatalytic reactions. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 117, p. 1–8, 2017.

URAGAMI, T.; TOKURA, S. **Material Science of Chitin and Chitosan**, Japan:Kodansha Ltd., Springer, 2006.

WAHBA, M. I. Porous chitosan beads of superior mechanical properties for the covalent immobilization of enzymes. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 105, p. 894–904, 2017.

WANG, J. et al. Immobilization of Lipases on Alkyl Silane Modified Magnetic Nanoparticles : Effect of Alkyl Chain Length on Enzyme Activity. **Lipase Immobilization**, v. 7, n. 8, p. 21–25, 2012.

ZANG, L. et al. Preparation of magnetic chitosan nanoparticles as support for cellulase immobilization. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 9, p. 3448–3454, 2014.

ZHANG, X. et al. Prussian blue modified iron oxide magnetic nanoparticles and their high peroxidase-like activity. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, p. 5110–5116, 2010.

# CAPÍTULO 16

## INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE PÓS-CURA NO COMPORTAMENTO MECÂNICO DO COMPÓSITO POLIMÉRICO NANOESTRUTURADO REFORÇADO COM ÓXIDO DE GRAFENO

Data de aceite: 01/09/2020

Data de submissão: 29/05/2020

**Marivaldo Batista dos Santos Junior**

Universidade Estadual de Santa Cruz (UESC)  
Ilhéus, BA

<http://lattes.cnpq.br/4419354701440095>

**Erica Cristina Almeida**

Universidade Estadual de Santa Cruz (UESC)  
Ilhéus, BA

<http://lattes.cnpq.br/8272911399585041>

**Alan Santos Oliveira**

Universidade Estadual de Santa Cruz (UESC)  
Ilhéus, BA

<http://lattes.cnpq.br/7454715444226898>

**Vaneide Gomes**

Universidade Estadual de Santa Cruz (UESC)  
Ilhéus, BA

<http://lattes.cnpq.br/8768427851436278>

**RESUMO:** O óxido de grafeno tem se apresentado como um material de grande aplicabilidade em matrizes a base de polímeros, em especial em resinas epóxis, devido aos grupos oxigenados como hidroxila, carbonila e epóxi, que são inseridos na estrutura da grafite, fazendo com que ocorra uma maior interação do material carbonoso com a matriz polimérica. Porém pouco tem se observado em relação a propriedade de absorção de impacto desses materiais bem como a influência das diferentes temperaturas de pós-cura nessa propriedade mecânica. Dessa forma

o presente trabalho objetivou a realização da síntese do compósito nanoestruturado reforçado com 0,1%, 0,2% e 0,5% de óxido de grafeno, analisando a sua propriedade de absorção ao impacto nas temperaturas de pós-cura de 80° e 100°C. O óxido foi sintetizado através do método de Hummers modificado e caracterizado através da FTIR, DRX e espectroscopia Raman. Os compósitos foram submetidos ao ensaio de impacto Izod, sendo o compósito reforçado com 0,5% o que obteve melhor resultado em relação ao referencial, com um aumento de 105,9% e 76,01% para as temperaturas de pós-cura de 80°C e 100°C respectivamente.

**PALAVRAS-CHAVE:** Óxido de grafeno, resina, pós-cura, impacto Izod.

### INFLUENCE OF POST-CURE TEMPERATURE IN THE MECHANICAL BEHAVIOR OF A NANOESTRUCTURED POLYMER COMPOSITE REINFORCED WITH GRAFENE OXIDE

**ABSTRACT:** Graphene oxide has been shown to be a highly applicable material in polymer-based matrices, especially in epoxy resins, due to oxygenated groups such as hydroxyl, carbonyl and epoxy, which are inserted into the graphite structure, causing a greater interaction of the carbonaceous material with the polymer matrix. but little has been observed in relation to the impact-absorbing property of these materials as well as the influence of the different post-cure temperatures on this mechanical property. Thus, the present work aimed at the synthesis of the reinforced nanostructured composite with 0.1%,

2% and 0.5% graphene oxide by analyzing its impact absorption property at post cure temperatures of 80 ° and 100 ° C. The oxide was synthesized by the modified Hummers method and characterized through FTIR, XRD and Raman spectroscopy. The composites were submitted to the Izod impact test, the composite reinforced with 0.5%, which obtained the best result in relation to the reference, with an increase of 105.9% and 76.01% for the post-cure temperatures of 80 ° C and 100°C respectively.

**KEYWORDS:** Graphene oxide, resin, post-cure, Izod impact

## INTRODUÇÃO

A resina epóxi, uma classe de polímero termorrígido importante, que possui excelentes propriedades mecânicas e químicas como dureza, flexibilidade, estabilidade estrutural e excelente resistência química (ZHANG *et al.*, 2013), tem sido amplamente utilizada em diferentes aplicações, a exemplo do setor aeroespacial, de construção de navios, indústrias de automóveis e em estruturas. Essas excelentes propriedades são provenientes do processo de cura o qual pode ser seguido de um outro processo denominado pós-cura, que tem o objetivo de atingir as propriedades finais da matriz de polímero, obtendo um grau mais elevado de cura (MARTINEZ, 2011). Entretanto, o epóxi curado tem aplicações de engenharia limitadas devido à sua fragilidade, sensibilidade ao entalhe, a sua fraca resistência ao início da fissura e a alta densidade de reticulação ( KANG; RHEE; PARK, 2016, MUSTATA; TUDORACHI; BICU, 2016). Com o objetivo de melhorar as suas propriedades, como a propriedade mecânica, as resinas epóxis têm sido reforçada com materiais como, fibra de carbono e vidro. Esses tipos de compósitos são mais comuns, porém com o surgimento de materiais de escalas nanométricas como os nanotubos de carbono e mais recentemente o grafeno e o óxido de grafeno (OG), materiais que concedem grandes melhorias quando adicionado ao material polimérico, as resinas também têm sido reforçadas com esses materiais de tamanho nanométrico.

Nesse sentido o presente trabalho realizou-se a síntese do OG para aplicação como reforço em diferentes porcentagens, na resina epóxi DGEBA, a fim de avaliar o comportamento mecânico de resistência ao impacto em duas diferentes temperaturas de pós-cura. O óxido sintetizado foi caracterizado através da difração de raios-x, espectroscopia na região do infravermelho e espectroscopia Raman, já o compósito formado foi analisado através do ensaio de impacto *Izod*.

## EXPERIMENTAL

### Síntese do óxido de grafeno

O óxido de grafeno foi preparado segundo metodologia empregada por Hummers modificado, usando grafite em pó como material de partida. A etapa de

síntese foi realizada misturando-se 8 g de grafite, 4 g de nitrato de sódio ( $\text{NaNO}_3$ ) e 184 mL de ácido sulfúrico concentrado ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) sob banho de gelo. Após 5 minutos em agitação, foi adicionado lentamente 24 g de permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ) com controle de temperatura acima de 20°C.

O banho de gelo foi retirado após 5 minutos e o sistema aquecido à 35°C por 30 minutos. Em seguida 368 mL de água foi adicionada lentamente ao sistema, sendo mantido sob agitação.

Após 15 minutos, foi adicionado 320 mL de água quente em torno de 60°C e 26 mL de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), a fim de reduzir o permanganato residual e o dióxido de manganês. Por fim o sistema foi colocado em um Erlenmeyer, onde foi lavado várias vezes com água destilada até atingir o pH 7. Realizada essa etapa, parte do material foi secado em estufa a 120°C para obtenção do óxido de grafite e o restante do material foi sonicado em banho de ultrassom durante 15 minutos para obtenção do óxido de grafeno, que em seguida foi secado em estufa à 120°C por 2 horas.

## Caracterização do óxido de grafeno

Para difração dos raios-x foi utilizado o difratômetro Rigaku modelo mini – flex 600 localizado no Centro de Pesquisa em Ciência e Tecnologia das Radiações (CPqCTR) da Universidade Estadual de Santa Cruz, em Ilhéus – Bahia.

A espectroscopia na região do infravermelho foi feita utilizando o espectrofotômetro modelo i510 SMART OMNI – Transmission, localizada no laboratório de Bioenergia e Meio-Ambiente (BIOMA), da Universidade Estadual de Santa Cruz, em Ilhéus – Bahia.

Para caracterização por espectroscopia Raman, utilizou-se o equipamento MicroRaman Sistema 2000 da Renishaw, localizado no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE).

## Síntese do compósito nanoestruturado

Para a preparação dos nanocompósitos foi utilizada a resina epóxi a base diglicidil éter de bisfenol A e endurecedor a base de amina cicloalifática. Os corpos de provas foram produzidos utilizando uma proporção de 100:50 em massa (resina/endurecedor), conforme indicação do fabricante. O reforço foi utilizado em quantidades de 0,1%, 0,2% e 0,5% em relação a massa da resina.

Para o referencial contendo apenas resina e o endurecedor foi realizada a mistura com a utilização de um agitador magnético, rotacionando a solução por 30 minutos à 500 RPM. Para os compósitos reforçados com o material carbonoso,

inicialmente foi utilizado um solvente, a acetona, para melhorar dispersão do reforço na resina. Para isso em um bêquer foi adicionado 50% de acetona em massa em relação a resina, juntamente com o reforço e agitado por 30 minutos a 500 RPM, em seguida foi sonicado em banho de ultrassom por 30 minutos. Simultaneamente a resina foi aquecida a 70°C por 30 minutos para diminuir a sua viscosidade e facilitar a dispersão do material carbonoso. O reforço com acetona foi adicionado na resina em agitação magnética à 500 RPM e aquecidos a 70°C durante 30 minutos para evaporação da acetona. O material foi então sonicado por 30 minutos e utilizando um dessecador acoplado a uma bomba de vácuo foi realizada uma desgaseificação durante 10 minutos para eliminar ao máximo as bolhas de ar e resquícios do solvente. O endurecedor foi então adicionado e a mistura foi rotacionada em agitação magnética por mais 30 minutos a 500 RPM. A mistura foi depositada em moldes de silicone normatizados e curado em temperatura ambiente por 48 horas seguido de uma pós-cura em diferentes temperaturas, uma a 80°C por 4 horas e outra a 100°C por 4 horas.

### **Caracterização do compósito nanoestruturado**

O ensaio de impacto *Izod* em pêndulo de impacto marca PANANTEC ATMI, modelo PID-22, seguindo a norma ASTM D256, usando martelo de impacto de 11J à velocidade de descida de 3,5m/s, e unidade de medição de resistência ao impacto em kJ/m<sup>2</sup>. O presente ensaio foi realizado no Laboratório de Meio Ambiente e Materiais (LAMMA), da Universidade Estadual de Santa Cruz, em Ilhéus – Bahia.

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

A figura 1 ilustra o difratograma da grafite e do OG, onde foi possível verificar a alteração da estrutura cristalina da grafite, com o surgimento de um pico na região de 11° o que é um indicativo da oxidação (GUPTA *et al.* 2017) e o alargamento do pico na região de 26° que é indicativo de uma oxidação parcial do material, ou seja, o material foi oxidado mas não de forma completa (MEHL; MATOS; NEIVA; DOMINGUES; ZARBIN, 2014). Na análise da espectroscopia na região do infravermelho (figura 2), no espectro do OG foi identificada a presença de grupos oxigenados, como a carbonila (C=O), hidroxila (O-H) e epóxi (C-O), provenientes do processo de oxidação da grafite.

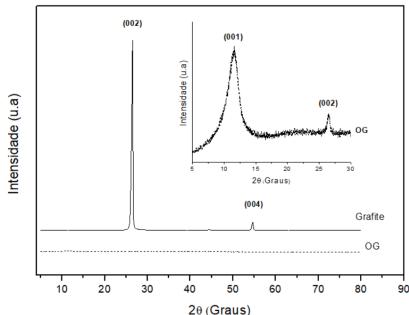


Figura 1: DRX da grafite e do GO.

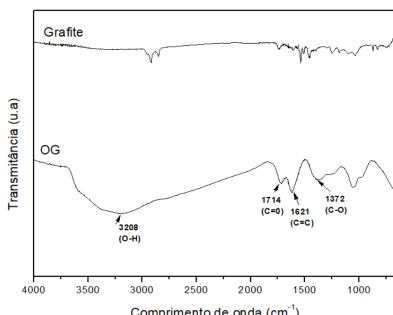


Figura 2: FTIR da grafite e do GO.

Com relação a espectroscopia Raman (figura 3) foi possível verificar através da relação de intensidade entre as bandas D e G ( $I_D/I_G$ ) de cada material que o espectro do OG possui uma maior razão (0,71) entre as bandas do que se comparado com a razão das bandas do espectro da grafite (0,42), caracterizando assim um material mais desorganizado, decorrente de defeitos gerados na estrutura cristalina da grafite, devido a adição de grupos oxigenados na sua estrutura, confirmando assim o processo de oxidação (TANG *et al.* 2013).

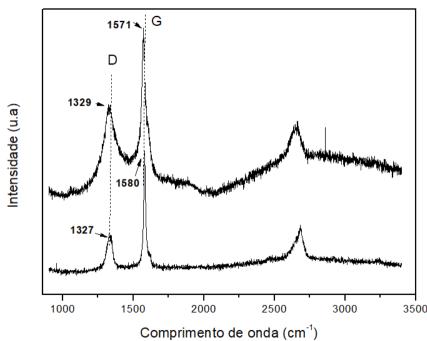


Figura 3: Raman da grafite e do OG.

A capacidade de absorver energia foi mensurada através do ensaio de impacto Izod. Através da tabela 1 foi possível observar que em todas as temperaturas de pós-cura os compósitos reforçados com OG tiveram uma maior energia de absorção sendo os compósitos com 0,5% de OG os que tiveram melhores resultados com um aumento de 105,9% para a temperatura de pós-cura de 80°C e 76,05% para a temperatura de pós-cura de 100°C. Essa melhoria foi decorrente dos grupos funcionais presentes no óxido que se ligam na resina e geram uma maior compatibilidade na matriz polimérica, proporcionando melhorias no material.

reforçado, onde com o aumento da carga, ocorreu um aumento da interação entre resina e reforço ( KANG; RHEE; PARK, 2016).

Os compósitos contendo 0,1% de OG tiveram uma variação considerável quando analisado nas temperaturas de pós-cura, com alguns valores apresentando valor de absorção de energia menor que o do referencial, conforme pode ser observado pelo valor do desvio padrão. Isso pode ter sido causado pela pouca quantidade de carga que não foi dispersa de maneira uniforme em todos os corpos de provas, fazendo com que ocorresse uma variação entre os materiais ensaiados.

Ao comparar as temperaturas de pós-cura verifica-se que para temperatura de pós-cura de 100°C os corpos de provas apresentaram maior energia de absorção com relação aos corpos de provas de temperatura de pós-cura à 80°C com exceção do compósito com 0,5% de OG, isso pode ter acontecido devido a formação de algumas aglomerações que tornou o material um pouco mais frágil (KLEINSCHMIDT, 2014).

Compósito	Energia Absorvida (10KJ/m <sup>2</sup> ) - 80°C	Energia Absorvida (10KJ/m <sup>2</sup> ) - 100°C
Resina	0,634 ± 0,145	0,739 ± 0,128
Resina + 0,1% OG	0,853 ± 0,575	0,957 ± 0,396
Resina + 0,2% OG	1,123 ± 0,422	1,208 ± 0,225
Resina + 0,5% OG	1,306 ± 0,265	1,301 ± 0,409

Tabela 1: Valores de energia absorvida nas temperaturas de pós-cura de 80°C e 100°C e os respectivos desvios padrões.

## CONCLUSÕES

No presente trabalho foi observada a influência da adição de óxido de grafeno em pequenas porcentagens (0,1%, 0,2% e 0,5%) na resina epóxi e a influência da temperatura de pós-cura na propriedade de absorção de impacto dos materiais em análise.

Para obtenção do OG foi utilizado o método de Hummers Offeman e mediante as caracterizações de DRX e FTIR, verificou-se a mudança da sua estrutura cristalina e a inserção de grupos funcionais na estrutura do grafite respectivamente. Através da espectroscopia Raman o processo de oxidação pode ser confirmado através das relações das intensidades das bandas D e G, mostrando uma desorganização do espectro do OG.

Com relação ao comportamento mecânico, os compósitos foram analisados através do ensaio de impacto Izod após terem passados por duas diferentes temperaturas de pós-cura (80°C e 100°C) durante um período de 4 horas. O

aumento da temperatura de pós-cura fez com que a energia absorvida aumentasse, ou seja, o material se tornou mais resistente. Comparando a resina pura com a resina reforçada, todos os compósitos reforçados com OG em todas as proporções tiveram um desempenho melhor para a absorção da energia de impacto que a da resina pura. Sendo o compósito com 0,5% de OG aquele que absorveu maior energia de impacto, devido a maior quantidade de reforço disperso na matriz polimérica, sem causar aglomerações.

Importante ressaltar a necessidade da realização de novos experimentos com diferentes temperaturas de pós-cura, diferentes porcentagens de reforço (OG) e melhores métodos de dispersão desse reforço para que ocorra uma menor formação de aglomerações, tornando o material mais resistente.

## REFERÊNCIAS

1. A. C. KLEINSCHMIDT, **Produção de grafeno pela abertura de nanotubos de carbono auxiliada por líquido iônico e uso em nanocompósitos de resina epoxídica**, Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2014.
2. C. B. MARTINEZ, **Estudo da influência do ciclo de cura nas propriedades mecânicas de compósitos fabricados pelo processo de infusão de resina**, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 2011.
3. F. MUSTATA; N. TUDORACHI; I. BICU. **Curing kinetics, thermal and morphological characterization of the biobased thermosets from epoxy resin/epoxidized hemp oil**. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 122, p. 191-201, 2016.
4. H. MEHL; C. F. MATOS; E. G. NEIVA; S. H. DOMINGUES; A. J. ZARBIN. **Efeito da variação parâmetros reacionais na preparação de grafeno via oxidação e redução do grafite**. Quim. Nova, v. 37, n. 10, p. 1639-1645, 2014.
5. L. C. TANG; Y. J. WAN; D. YAN; Y. B. PEI; L. ZHAO; Y. B. LI; G. Q. LAI. **The effect of graphene dispersion on the mechanical properties of graphene/epoxy composites**. Carbon, v. 60, p. 16-27, 2013.
6. V. GUPTA; N. SHARMA; U. SINGH; M. ARIF; & A. SINGH. **Higher oxidation level in graphene oxide**. Optik-International journal for light and electron optics, v. 143, p. 115-124, 2017.
7. W. ZHANG; M. YI; Z. SHEN; X. ZHAO; X. ZHANG; S. MA. **Graphene-reinforced epoxy resin with enhanced atomic oxygen erosion resistance**. Journal of Materials Science, v. 48, n. 6, p. 2416-2423, 2013.
8. W.S. KANG; K.Y. RHEE; S.J. PARK. **Thermal, impact and toughness behaviors of expanded graphite/graphite oxide-filled epoxy composites**. Composites Part B: Engineering, v. 94, p. 238-244, 2016.

# CAPÍTULO 17

## AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO UTILIZANDO FIBRA DO MESOCARPO DO COCO *IN NATURA* E PRÉ-TRATADA COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO ALCALINO

Data de aceite: 01/09/2020

**Isabela Nogueira Marques Ribeiro**

Universidade Salvador, UNIFACS

**Geovanna Miranda Teixeira**

Universidade Salvador, UNIFACS

**Emanuel Souza e Souza**

Universidade Salvador, UNIFACS

**Emile dos Santos Araujo**

Universidade Salvador, UNIFACS

**Luciene Santos de Carvalho**

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,

UFRN

**Luiz Antônio Magalhães Pontes**

Universidade Federal da Bahia, PPEQ

**Leila Maria Aguilera Campos**

Universidade Salvador, UNIFACS

**RESUMO:** O descarte inadequado de efluentes industriais têxteis nos mananciais aquíferos constitui um problema socioambiental que vem se agravando com o passar do tempo, comprometendo tanto a saúde humana quanto o meio ambiente. O Brasil, considerado um país com elevado potencial agroindustrial, gera um grande volume de resíduos, a exemplo da fibra do mesocarpo de coco. Devido às suas propriedades físico-químicas, elevada porosidade e superfície irregular, esse resíduo possui capacidade para ser utilizado como adsorvente nos processos de adsorção de corantes, presentes nestes

efluentes. Desta forma, este trabalho tem como objetivo, avaliar a capacidade adsorvente da fibra do mesocarpo de coco *in natura* e pré-tratada com  $H_2O_2$ , em meio alcalino, na remoção do corante azul de metileno. As amostras, contendo o corante, foram analisadas em Espectrômetro UV-Vis, cujos resultados mostraram que a fibra *in natura* adsorveu 97,8% do corante, enquanto a fibra pré-tratada adsorveu 99,4%, ressaltando que esse tipo de pré-tratamento não se mostrou eficaz quanto ao aumento da capacidade adsorvente.

**PALAVRAS-CHAVE:** Biomassa lignocelulósica, UV-Vis, Bioadsorvente, Rejeitos têxteis.

**ABSTRACT:** The inappropriate disposal of industrial textile effluents in aquifers is a socio-environmental problem that has worsened over time, compromising both human health and the environment. Brazil, considered a country with high agro-industrial potential, generates a massive volume of waste, such as coconut mesocarp fiber. Due to its physical-chemical properties, high porosity and irregular surface, this residue can be used as an adsorbent in the dye adsorption processes, present in these effluents. Thus, this work aims to evaluate the adsorptive capacity of the coconut mesocarp fiber *in natura* and pretreated with  $H_2O_2$ , in alkaline medium, on the removal of the methylene blue dye. The samples, containing the dye, were analyzed using a UV-Vis Spectrometer, whose results indicated that the *in natura* fiber adsorbed 97.8% of the dye, while the pretreated fiber adsorbed 99.4%, emphasizing that this type of pre-treated treatment was not effective in significantly increase the adsorptive

capacity.

**KEYWORDS:** Lignocellulosic biomass, UV-Vis, Bio-adsorbent, Textile waste.

## 1 | INTRODUÇÃO

A indústria têxtil vem crescendo com o aumento da população brasileira que, atualmente, corresponde a cerca de 211,3 milhões de habitantes (IBGE, 2020). A Associação Brasileira da Indústria Têxtil (ABIT) prevê um crescimento no setor têxtil para o ano de 2020, projetando que as importações atingirão 1,49 milhões de toneladas e as exportações chegarão até 191 mil toneladas (BOUÇAS, 2019). Várias são as etapas que constituem o processo de transformação da fibra de algodão em tecido acabado, sendo a etapa de tingimento a responsável por produzir maiores quantidades de efluentes contaminados, provocando impactos ambientais decorrentes, tanto da coloração, como da presença de produtos químicos tóxicos (TONIOLLO *et al.*, 2015).

Segundo Carocho *et al.* (2014), os efeitos tóxicos de substâncias corantes, representam um risco à saúde humana, assim como contribuem para o desequilíbrio ambiental. Tal problema tem se tornado cada vez mais grave, visto que não se conhece totalmente os mecanismos de ação desses compostos e sob quais condições apresentam efeito nocivo à saúde.

Um dos corantes empregados na indústria têxtil é o azul de metileno,  $C_{16}H_{18}ClN_3S$  (peso molecular 319,85 g.mol<sup>-1</sup>), um composto aromático heterocíclico, pertencente à classe das fenotiazinas, sólido, verde escuro, bastante solúvel em água ou em álcool e inodoro, produzindo solução azul após dissolução (LIMA *et al.*, 2007). Esse corante catiônico possui várias aplicações, tais como o tingimento de algodão, lã e papel, além de possuir função antisséptica em solução de 1%. Embora, não apresente toxicidade significativa como os metais pesados, a exposição aguda ao azul de metileno pode causar efeitos prejudiciais à saúde, como pressão alta e dores gastrointestinais, além de provocar aumento do batimento cardíaco, dor de cabeça intensa, náuseas, vômitos, diarreia e necrose do tecido humano (REZAKAZEMI *et al.*, 2018).

O tratamento de efluentes contendo corantes é uma questão preocupante, pois tais substâncias são altamente estáveis quimicamente, tornando difícil degradá-las em processos convencionais. Dentre as técnicas existentes utilizadas para a remoção de corantes, podemos citar o tratamento biológico, processos oxidativos, uso de membranas, técnicas de eletroquímica, processos de adsorção utilizando bioassorventes, entre outros. Na determinação da metodologia empregada, deve ser considerada, além da questão econômica, o tipo de corante, sua composição química e concentração. (SAHU & SINGH, 2019; SHAKOOR & NASAR, 2016).

Diante deste cenário, os biossorventes oriundos de biomassas vegetais, têm se mostrado uma alternativa promissora por se tratar de uma fonte de matéria-prima constituída por resíduos agroindustriais renováveis, disponíveis em grandes quantidades e em menores custos, quando comparadas a outros materiais utilizados como adsorventes (SAHU & SINGH, 2019). A biossorção se caracteriza pela aderência física ou interações físico-químicas entre os íons e os grupos funcionais presentes na superfície da biomassa (KUYUCAK & VOLESKY, 1988). Esse fenômeno é independente do metabolismo celular, pode ser reversível e é razoavelmente rápido, possibilitando a reutilizar a biomassa após processos de dessorção.

A fibra vegetal é um complexo amorfó constituído, principalmente, por celulose, hemicelulose e lignina, além de extractos e cinzas em diferentes proporções (BURUIANA *et al.*, 2014; MARZIALETTI *et al.*, 2014). Esses polímeros são mantidos unidos por ligações covalentes e forças de Van der Waals, que impedem a acessibilidade de reagentes e catalisadores à celulose, dificultam sua solubilidade frente a uma vasta gama de solventes, além de conferir elevada resistência ao ataque enzimático (TEIXEIRA *et al.*, 2018; SCHACHT *et al.*, 2008; SANTOS *et al.*, 2012).

O material lignocelulósico associa a capacidade adsorptiva à biodegradabilidade. Segundo Silva (2018), o desenvolvimento e otimização de materiais adsorventes de baixo custo a partir de biomassa lignocelulósica tem ganhado espaço e se mostrado eficazes no tratamento de águas e efluentes, em especial na remoção de corantes e metais pesados.

Dentre as fontes de biomassa vegetal comumente encontradas na natureza encontram-se o bagaço e a palha da cana-de-açúcar, palha de milho e de arroz, madeira de eucalipto, fibra de coco, entre outras. O coco é um material amplamente consumido no mundo, pois além da água presente no fruto que é utilizada como bebida isotônica natural, reidratante e diurética, a parte fibrosa, por constituir um material natural, abundante e com considerável produção agrícola, pode ser utilizada para produzir uma variedade de produtos, a exemplo de materiais de jardinagem, peças de artesanato, estofados para veículos, dentre outros. Segundo dados do Banco Nacional do Nordeste, com o uso intensivo de tecnologias e a introdução de novos plantios nas regiões Norte, Sudeste e Centro-Oeste, a área cultivada com coqueiro cresceu 13,2%, entre 1990 e 2015 (BRAINER, 2018).

De acordo com o Levantamento Sistemático da Produção Agrícola (IBGE, 2019), a produção de coco no Brasil foi de 1,6 bilhões de frutos, correspondendo a 198 mil hectares. Esses dados reforçam a importância econômica do coco no Brasil, e como consequência dessa produção intensiva, há uma geração de resíduos na mesma proporção, que muitas vezes são descartados sem uma destinação adequada.

Segundo Stelte *et al.* (2018), o coco *in natura* apresenta em sua composição 28,5% de celulose, 16,9% de hemicelulose, 42,2% de lignina e 1,8% de cinzas. A celulose proporciona o potencial uso desse material como bioadsorvente, entretanto a presença de lignina e hemicelulose, junto com a celulose, também exercem grande influência na adsorção e/ou reação e retenção de diferentes corantes básicos e ácidos (SAMANTA *et al.*, 2018).

A capacidade adsorptiva da fibra do mesocarpo do coco pode, dentre outras propriedades, ser aumentada por meio de modificações químicas, a exemplo dos pré-tratamentos alcalinos e oxidativos. Tais modificações devem ser selecionadas levando-se em conta, além da questão econômica, o impacto ambiental provocado, cujo conceito parte do princípio de que a modificação do adsorvente deve causar um impacto menor que o poluente que se deseja remover (SOUSA NETO, 2012; SOUSA NETO *et al.*, 2019).

Segundo Tang *et al.* (2019), Yi *et al.* (2018) e Hardiningtyas *et al.* (2020), o pré-tratamento com peróxido de hidrogênio alcalino apresenta considerável deslignificação da biomassa e remoção parcial da hemicelulose, cujo fato se deve à adição do hidróxido de sódio ao peróxido de hidrogênio, o que torna a solução um agente efetivo na deslignificação. Samanta *et al.* (2018) realizaram o pré-tratamento alcalino, com NaOH, na fibra do coco, e conseguiram remover lignina, aumentando o teor de carboxila. Tais modificações favoreceram a captação de corantes básicos devido ao aumento da natureza ácida da fibra, responsável pela conversão de grupos acessíveis de hidroxilas primárias presentes na celulose e hemicelulose, que apresentam caráter ácido, a aldeídos e grupos carboxílicos.

Desta forma, este trabalho tem como objetivo avaliar a capacidade de adsorção da fibra do mesocarpo do coco *in natura* e pré-tratada com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, em meio alcalino, na remoção do corante azul de metileno, propondo uma alternativa de baixo custo e ecoeficiente para o tratamento de efluentes têxteis.

## 2 | METODOLOGIA

### 2.1 Preparo da fibra do mesocarpo do coco

Inicialmente, a fibra do mesocarpo do coco bruta foi submetida a um tratamento físico, no qual foi lavada em água corrente, a fim de remover resíduos e impurezas presentes em sua superfície, seca em estufa a 100 °C, durante 60 minutos, triturada e peneirada (32-60 mesh).

### 2.2 Pré-tratamento

O procedimento foi realizado em incubadora (TECNAL TE-4200) utilizando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 7,5% (v/v), alcalinizado com hidróxido de sódio 2 mol.L<sup>-1</sup> a pH 11,5, razão fibra do

coco/reagente 1:25 (m/v), a temperatura de 60 °C, durante 2 h, sob agitação de 150 rpm. Em seguida, a mistura foi filtrada, lavada com água destilada até pH 7 e seca em estufa para posteriores ensaios de adsorção.

### 2.3 Caracterização da fibra do mesocarpo do coco

A caracterização química seguiu o método proposto por Gouveia *et al.* (2009), onde amostras de 1,0 g da fibra *in natura* e pré-tratada foram maceradas com 7,5 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 72% (m/m), a 45 °C, durante 10 min. Em seguida, foram adicionadas 236,5 mL de água ultrapura e autoclavadas por 30 min, a 121 °C. As amostras foram retiradas da autoclave e resfriadas até a temperatura ambiente. A fração sólida foi separada da fração líquida por filtração em papel de filtro qualitativo, quantificadas para a determinação da lignina solúvel e insolúvel, respectivamente.

### 2.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho de Transformada de Fourier (FTIR)

As amostras *in natura*, *in natura* adsorvida, pré-tratada e pré-tratada adsorvida foram analisadas qualitativamente utilizando um espectrofotômetro modelo IR Prestige 21 - Shimadzu, com uma faixa espectral na região entre 4000-400 cm<sup>-1</sup>, com a finalidade de analisar, através dos espectros gerados, as alterações sofridas nas amostras, assim como a ação do corante em relação aos componentes da biomassa, por meio da identificação dos grupos funcionais, atribuídos as vibrações características dos principais constituintes da fibra, tais como álcoois, ácidos carboxílicos, cetonas e anéis aromáticos (SILVERSTEIN *et al.*, 2007).

### 2.5 Processo de adsorção do corante azul de metileno

No processo de adsorção foram colocados, em um béquer, 200 mg de fibra de coco, *in natura*, e. 100 mL da solução do corante azul de metileno de concentração 20 mg.L<sup>-1</sup>, durante 240 min, sob agitação a 200 rpm, temperatura ambiente e pH 7,0. Alíquotas foram coletadas a cada 30 minutos e centrifugadas para a separação das frações líquida e sólida, sendo a fração sólida submetida à análise a fim de determinar a concentração final do corante presente na solução. Este procedimento foi repetido com as amostras da fibra pré-tratada com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> alcalino.

Os resultados da concentração do corante no processo de adsorção foram obtidos através da técnica de Espectrometria UV-Vis, na qual foi construída, previamente, uma curva de calibração da solução do corante azul de metileno na faixa de concentração de 5 a 30 mg.L<sup>-1</sup>. Através dessa técnica, foi possível avaliar a capacidade de adsorção da fibra, com base na capacidade de adsorção de corante por grama do resíduo (qeq), através da Equação [1].

$$q_{eq} = \frac{(C_0 - C_{eq})}{M} \times V \quad [1]$$

Onde:

$C_0$  - Concentração inicial do corante em solução em mg.L<sup>-1</sup>;

$C_{eq}$  - Concentração em equilíbrio do corante em solução, em mg.L<sup>-1</sup>;

V - Volume da solução, em L;

M - Massa seca do adsorvente, em g.

## 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Caracterização da fibra do mesocarpo do coco, *in natura* e pré-tratada

A Tabela 1 mostra os resultados obtidos da fração mássica dos principais constituintes da fibra do mesocarpo do coco, *in natura* e pré-tratada, comparado com a literatura.

Constituintes	Fração Mássica Mesocarpo do coco (%)			
	Nesse trabalho		ARAÚJO (2016)	
	<i>In natura</i>	Pré-tratada H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> alc.	<i>In natura</i>	Pré-tratada H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> alc.
Celulose	42,99	46,16	40,15	49,22
Hemicelulose	13,84	13,82	22,19	26,23
Lignina	43,01	32,86	39,90	33,78
Cinzas	0,38	2,17	19,62	1,58
Extrativos	2,93	2,93	2,45	1,79

Tabela 1. Comparação entre a fração mássica do mesocarpo do coco *in natura*, pré-tratada com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 7,5% (v/v) alcalino.

A partir dos resultados obtidos infere-se que, após o pré-tratamento, não houve variações significativas quanto aos teores de celulose e hemicelulose. Entretanto, quanto à lignina verificou-se uma expressiva remoção, reafirmando que o tratamento com peróxido de hidrogênio alcalinizado possui maior influência sobre a lignina, o que corrobora com os resultados encontrados por Araújo (2016). A Figura 1 mostra os percentuais de perda mássica e solubilização dos componentes da fibra do coco durante a realização do pré-tratamento com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 7,5% (v/v).

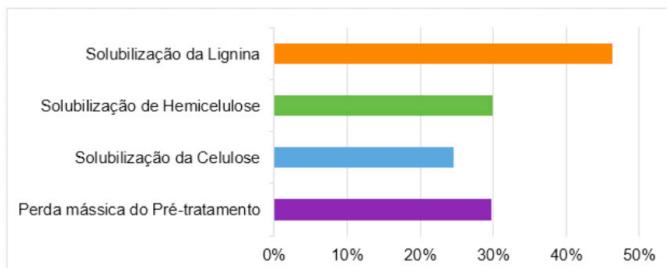


Figura 1. Perda mássica da fibra do mesocarpo do coco, após o pré-tratamento com  $\text{H}_2\text{O}_2$ , e solubilização dos principais constituintes.

Verifica-se, a partir dos resultados mostrados na Figura 1, que houve uma perda mássica, após o pré-tratamento, equivalente a 29,75%, e que os teores de celulose e hemicelulose reduziram, cerca de, 24,57% e 29,85%, respectivamente.

Araújo (2016) avaliou o pré-tratamento na casca do coco verde utilizando  $\text{H}_2\text{O}_2$  7,35% (v/v) alcalinizado, pH 11,5, durante 1 hora, a temperatura ambiente, e obteve 15% de solubilização da lignina. Ao se comparar com os resultados obtidos nesse trabalho, o qual a temperatura foi 60 °C, durante 2 horas, observou-se um aumento na solubilização da lignina equivalente a 46,33%, provavelmente devido ao aumento da temperatura e do tempo de reação.

Rambo *et al.* (2020) realizaram um tratamento na fibra do coco verde com  $\text{H}_2\text{O}_2$  3,0% (m/v) alcalinizado a pH 11,5 com temperaturas entre, aproximadamente, 33 e 76 °C, no intervalo de tempo de, aproximadamente, 155 a 324 minutos, e observaram que a solubilização da lignina aumentou gradualmente com o aumento da temperatura e do tempo da reação.

### 3.2 Ensaio de Adsorção

A curva de calibração construída para o procedimento de adsorção do corante azul de metíleno está mostrada na Figura 2.

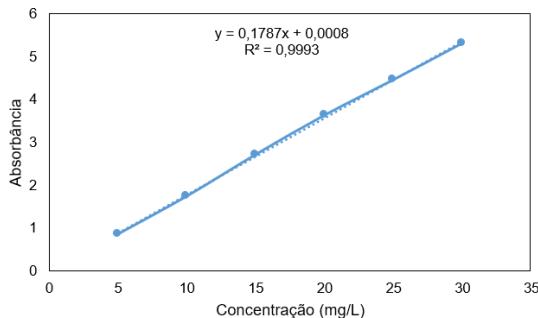


Figura 2. Curva de calibração da solução de azul de metíleno.

A curva de calibração foi construída a partir de regressão linear utilizando 6 pontos, cuja equação da reta obtida correlacionou os valores de absorbância com a concentração da solução do corante azul de metileno. O coeficiente de correlação  $R^2$  foi de 0,9993, o que significa que, quanto maior for o valor de  $R^2$ , ou seja, quanto mais se aproxima de 1,0, mais explicativo é o modelo linear, ou seja, melhor ele se ajusta à amostra.

A Tabela 2 mostra os pontos que expressam a variação da concentração do azul de metileno na solução padrão inicial, durante o processo adsorptivo.

Tempo (minutos)	Concentração (mg.L <sup>-1</sup> )	
	Fibra <i>in natura</i>	Fibra pré-tratada com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> alcalino
0	20,000	20,000
1	9,256	9,012
30	1,480	0,166
60	0,740	0,130
90	0,437	0,193
120	0,650	0,202
150	0,567	0,173
180	0,629	0,191
210	0,795	0,270
240	1,003	0,463

Tabela 2. Pontos de concentração em relação ao tempo para os ensaios de adsorção do azul de metileno com a fibra de coco *in natura* e pré-tratada.

Ao analisar os dados obtidos, verificou-se que no processo de adsorção do corante azul de metileno, no momento inicial em que a solução foi colocada em contato com a fibra do mesocarpo do coco *in natura*, houve uma remoção equivalente a 53,72%, enquanto na fibra pré-tratada, a remoção foi de 54,94%. A partir do primeiro minuto até atingir 30 minutos, a remoção foi de 84,01% para a fibra *in natura* e, 98,16 % para a fibra pré-tratada. Entretanto, a condição de equilíbrio, essencial para a determinação da capacidade adsorptiva, foi atingida primeiramente pela fibra pré-tratada após 60 minutos de contato com solução, enquanto a fibra *in natura* alcançou seu equilíbrio aos 90 minutos. Esses diferentes tempos em que as condições de equilíbrio foram atingidas podem ser explicados pelo aumento da concentração do corante na solução causado pela saturação dos poros na superfície da fibra, o que provocou dessorção do corante.

A Tabela 3 mostra os valores da capacidade adsorptiva e percentual de corante adsorvido pela fibra.

Fibra	Capacidade de adsorção (mg.g <sup>-1</sup> )	Total de azul de metileno adsorvido (%)
<i>In natura</i>	9,782	97,8
Pré-tratada	9,935	99,4

Tabela 3. Capacidade de adsorção da fibra e percentual de corante adsorvido até atingir a condição de equilíbrio.

Os dados obtidos mostram que ambas as fibras do mesocarpo do coco *in natura* e pré-tratada apresentam alto poder de adsorção do corante azul de metileno, 97,8% e 99,4%, respectivamente, inferindo que não houve mudanças significativas no processo de adsorção ao se utilizar as diferentes fibras. Em seu estudo, Rodrigues *et al.* (2019) realizaram os ensaios de adsorção com o bagaço de butiá *in natura* e após tratamento com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 40% (v/v), a temperatura ambiente, durante 30 minutos com agitação, e obtiveram um aumento de 7,4% na capacidade adsorptiva.

Manna *et al.* (2017) apresentaram um mecanismo de adsorção do azul de metileno, utilizando a técnica de FTIR, e concluíram que a captura das moléculas do adsorvato se dão por interações eletrostáticas, força de Van der Waals e ligações de hidrogênio sugerindo, desse modo, que o processo adsorptivo ocorre por mecanismo de fisiosorção.

### 3.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 5 mostra o espectrograma da fibra do mesocarpo do coco nas condições *in natura*, *in natura* adsorvida, pré-tratada e pré-tratada adsorvida, com o pré-tratamento alcalino utilizando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 7,5% (v/v).

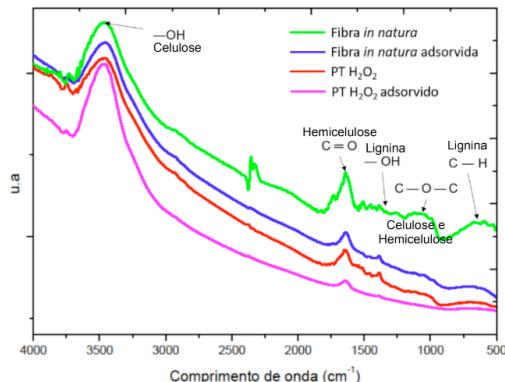


Figura 5. Espectrogramas das fibras do mesocarpo do coco *in natura*, *in natura* adsorvida, pré-tratada e pré-tratada adsorvida.

Ao analisar as amostras *in natura* e pré-tratada verificaram-se reduções nas intensidades das bandas, demonstrando que houve variações dos principais constituintes da fibra lignocelulósica. Os ensaios referentes às fibras adsorvidas mostraram que o corante age sobre os grupos funcionais desempenhando um mecanismo de modelo de adsorção em multicamadas, sendo responsável pelo sequestro do corante (SILVERSTIEN *et al.*, 1991; AKSU, 2005; SEKER *et al.*, 2008). Desse modo, observa-se que as frequências das bandas espectrais foram mantidas, entretanto a intensidade das bandas das fibras *in natura* e pré-tratada após adsorção foi reduzida, indicando um processo de adsorção física do corante nos poros da fibra lignocelulósica (DEĞERMENCI *et al.*, 2019; KUMAR *et al.*, 2019).

## 4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

O pré-tratamento da fibra do mesocarpo do coco com peróxido de hidrogênio alcalino mostrou-se eficaz no processo de deslignificação, solubilizando cerca de 46,33% da lignina, o mesmo não ocorrendo com a hemicelulose, que manteve o teor de 13,8% antes e após o pré-tratamento. Entretanto, não foram verificadas alterações significativas com relação à capacidade adsorptiva do corante azul de metíleno pelas fibras *in natura* e pré-tratada, cujos valores corresponderam a 9,78 e 9,93 mg.g<sup>-1</sup>, respectivamente, o que leva a concluir que a fibra do mesocarpo do coco *in natura* se mostrou um adsorvente com potencial para remoção do corante azul de metíleno e, que o pré-tratamento realizado com peróxido, em meio alcalino, não se mostrou eficaz quanto ao aumento da capacidade adsorptiva.

## REFERÊNCIAS

AKSU, Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. *Process Biochemistry*, v. 40, n. 3-4, p. 997-1026, 2005.

ARAÚJO, C. K. C. de. **Avaliação da influência de surfactantes químico e biológico na hidrolise enzimática de casca de coco verde após pré-tratamento ácido/alcalino e com peróxido de hidrogênio alcalino**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2016.

BOUÇAS, C. Abit prevê alta de 2,3% na produção têxtil em 2020. *Valor*, São Paulo, 2019.

BRAINER, M. S. C. P. Produção de coco: O Nordeste é destaque nacional. *Caderno Setorial ETENE/BNB (Escritório Técnico de Estudos Econômicos do Nordeste/Banco do Nordeste)*, v. 3, n. 61, p. 1-25, 2018.

BURUIANA, C.-T. *et al.* Optimization of corn stover biorefinery for coproduction of oligomers and second generation bioethanol using non-isothermal autohydrolysis. *Industrial Crops and Products*, v. 54, p. 32-39, 2014.

CAROCHO, M. *et al.* Adding Molecules to Food, Pros and Cons: A Review on Synthetic and Natural Food Additives. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**. v. 13, n. 4, p.377-99, 2014.

DEĞERMENCI, G. D. *et al.* Adsorption of reactive dyes on lignocellulosic waste: characterization, equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Journal of Cleaner Production**, v. 225, p. 1220-1229, 2019.

FERNANDES, E. S. **Efeito da granulometria no pré-tratamento ácido, acessibilidade, superfície exposta da lignina e sacarificação enzimática do bagaço de cana-de-açúcar.** Dissertação (Mestrado em Microbiologia Aplicada) – Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2018.

GOUVEIA, E. R.; NASCIMENTO, R. T.; SOUTO-MAIOR, A. M.; ROCHA, G. J. de M. Validação de metodologia para a caracterização química de bagaço de cana-de-açúcar. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1500-1503, 2009.

HARDININGTYAS, S. D.; AZIZ, F.; SANTOSO, J.; SADI, U. Characterization of aquatic plant (*Egeria densa*) pre-treated by alkaline hydrogen peroxide. **IOP Conf. Ser.: Earth Environmental Science**, v. 404, p. 1-11, 2020.

IBGE. **Produção Agrícola Municipal, 2019.** Disponível em: <<https://sidra.ibge.gov.br/tabela/5457>>. Acesso em: 05. jul. 2020.

IBGE. **Projeção da população do Brasil e das Unidades da Federação, 2020.** Disponível em: <[www.ibge.gov.br](http://www.ibge.gov.br)>. Acesso em: 13 abril 2020.

KUMAR, S; AHLUWALIA, A; CHARAYA, M. Adsorption of Orange-G dye by dried powdered biomass of *Chlorella vulgaris* Beijerinck. **Current Science**, v. 116, n. 4, 2019.

KUYUCAK, N.; VOLESKY, B. Biosorbents for recovery of metals from industrial solutions. **Biotechnology Left.**, v. 10, p. 137 -142, 1988.

MANNA, S.; ROY, D.; SAHA, P.; GOPAKUMAR, D.; THOMAS, S. Rapid methylene blue adsorption using modified lignocellulosic materials. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 107, p. 346-356, 2017.

MARZIALETTI, T.; SALAZAR, J.P.; OCAMPOS, C.; CHANDRA, R.; CHUNG, P.; SADDLER, J.; PARRA, C. Second-generation ethanol in Chile: optimization of the autohydrolysis of *Eucalyptus globulus*. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 4, n. 2, p. 125-135, 2014.

LIMA, A. *et al.* Efeito do Solvente Sobre as Propriedades Espectroscópicas do Azul De Metileno. **Anais do XI Encontro Latino Americano de Iniciação Científica, VII Encontro Latino Americano de Pós-Graduação**, p. 237, 2007.

OLIVEIRA, F. M. de; COELHO, L. M.; MELO, E. I. de. Avaliação de processo adsorptivo utilizando mesocárpio de coco verde para remoção de corante azul de metileno. **Revista Matéria**. v. 03, n. 04, 2018.

RAMBO, M. K. D.; MELO, P. M. DE; JUNIOR, C. C. S.; MOTA, V. L.; BRITO, M. R.; RAMBO, M. C. D. Efeito do pré-tratamento químico com peróxido de hidrogênio no teor de açúcares totais em resíduos de Coco. In: **Meio Ambiente, Sustentabilidade e Tecnologia**. 1. ed. Belo Horizonte: Poisson, v. 3, p. 155-161, 2020.

REZAKAZEMI, M.; ALBADARIN, A. B.; WALKER, G.M.; SHIRAZIAN, S. Quantum chemical calculations and molecular modeling for methylene blue removal from water by a lignin-chitosan blend. **International Journal of Biological Macromolecules**. v. 120, p. 2065-2075, 2018.

RODRIGUES, L. M.; ROSSETTO, V.; PIN, C. F.; PRESTES, E. B. DE C. Adsorção do corante azul de metileno pelo bagaço de butiá para o tratamento de efluentes. In: **Impactos das Tecnologias nas Engenharias**. 1. ed. Ponta Grossa (PR): Atena Editora, 2019, cap. 16, p. 168-175.

SAHU, O.; SINGH, N. Significance of bioadsorption process on textile industry wastewater. **The Impact and Prospects of Green Chemistry for Textile Technology**. Woodhead Publishing, p. 367-416, 2019.

SAMANTA, A. K.; BASU, G.; MISHRA, L. R. Role of major constituents of coconut fibres on absorption of ionic dyes. **Industrial Crops & Products**. v. 117, p. 20-27, 2018.

SANTOS, F. A; QUEIRÓZ, J. H.; COLODETTE, J. L.; FERNANDES, S. A.; GUIMARÃES, V. M.; REZENDE, S. T. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, São Paulo, v.35, n. 5, p. 1004-1110, 2012.

SCHACHT, C.; ZETZL, C.; BRUNNER, G. From plant materials ethanol by means of supercritical fluid technology. **The Journal of Supercritical Fluids**, Amsterdam, v. 46 n. 3, p. 299-321, 2008.

SEKER, A., SHAHWAN, T., EROĞLU, A. E., YILMAZ, S., DEMIREL, Z.; DALAY, M. Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies for the biosorption of aqueous lead (II), cadmium (II) and nickel (II) ions on Spirulina platensis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, n. 1-3, p. 973-980, 2008.

SHAKOOR, S.; NASAR, A. Removal of methylene blue dye from artificially contaminated water using citrus limetta peel waste as a very low-cost adsorbent. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 66, p. 154-163, 2016.

SILVA, D. O. **Resíduos lignocelulósicos quimicamente modificados para remoção de glicerol da água**. Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia de Biocombustíveis. Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, 2018.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMELE, O.J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. Tradução de: Ricardo B. de A. 7. ed. Livros Técnicos e Científicos (LTC), Rio de Janeiro, 2007.

SILVERSTEIN, P. M., BASSLER, G. C., MORRILL, T. C., **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 5. ed. John Wiley, New York, 1991.

SOUZA NETO, V. de O. **Modificação química da casca do coco bruto (*Cocos nucifera*) para remoção de Cu (II) de efluente sintético e industrial: estudo de isoterma de adsorção, cinética e coluna de leito fixo.** Tese: Engenharia Civil - Saneamento Ambiental. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza - CE, 2012.

SOUZA NETO, V; LIMA, D; VIERA, D; MELO, L; NONATO, E; FERREIRA, A; PACÍFICO, S; SILVA, J; SANTIAGO, L; RODRIGUES, F. Utilizando casca de coco quimicamente modificada para remoção de cobre (ii): estudo de cinética e mecanismo de adsorção. **Brazilian Journal of Animal and Environmental Research**, v. 2, n. 1, p. 606-612, 2019.

STELTE, W.; BARSBERG, S. T.; CLEMONS, C.; MORAIS, J. P. S.; ROSA, M. F.; SANADI, A. R. Coir Fibers as Valuable Raw Material for Biofuel Pellet Production. **Waste and Biomass Valorization**, v. 10, n. 11, p. 3535-3543, 2019.

TANG, S. *et al.* Improving the enzymatic hydrolysis of larch by coupling water pre-extraction with alkaline hydrogen peroxide post-treatment and adding enzyme cocktail. **Bioresource Technology**, v. 285, p. 121322, 2019.

TEIXEIRA, G; SANTANA, L; ALVES, Y; CAMPOS, L; ALMEIDA, S. Análise da Eficiência do Pré-Tratamento por Explosão a Vapor da Fibra do Mesocarpo o Coco. **Seminário Estudantil de Produção Acadêmica (SEPA)**, v. 17, 2019.

TONIOLLO, M.; ZANCAN, N. P.; WÜST, C. Indústria Têxtil: Sustentabilidade, impactos e minimização. In: **VI Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental**, Porto Alegre, 2015.

YI, X. *et al.* Chemical preconversion of softwood with alkaline hydrogen peroxide: Creating a denser carbohydrate feedstock supply for biorefinery systems. **Journal of the Energy Institute**, v. 92, n. 3, p. 665-672, 2018.

# CAPÍTULO 18

## MÉTODOS DE SÍNTSESE E A CLASSIFICAÇÃO DOS POLIANIDRIDOS BIODEGRADÁVEIS

Data de aceite: 01/09/2020

**Jairo dos Santos Trindade**

Universidade Federal do Piauí  
Teresina-PI

<http://lattes.cnpq.br/7493347149003918>

**Vanessa Karen Ferreira dos Santos  
Guimarães**

Universidade Federal do Piauí  
Teresina-PI

<http://lattes.cnpq.br/9868039412680141>

**José Milton Elias de Matos**

Universidade Federal do Piauí  
Teresina-PI

<http://lattes.cnpq.br/9640089497766267>

**RESUMO:** Os polianidridos são um grupo de biopolímeros classificados como biodegradáveis, sintéticos e biocompatíveis. Esses polianidridos são bastante utilizados como entregadores de drogas, liberação programada de medicamentos, entrega de proteínas, imunomodulação, e na engenharia de tecidos. Eles podem ser classificados em dois tipos: convencional e avançando e podem ser sintetizados por alguns métodos de síntese. A escolha dos blocos de construção do polianidrido, os anidridos e os monômeros são muito importantes por conta das propriedades que se deseja ter no polímero. Os polímeros possuem uma taxa de degradação que vai depender de alguns fatores tais como: peso molecular, hidrofobicidade, pH, cristalinidade, porosidade e área superficial do polímero. Os polianidridos são um bom material de erosão da

superfície, que atende aos critérios para uso na aplicação de regeneração óssea e se degrada com o tempo, após a produção de um novo osso.

**PALAVRAS-CHAVE:** Polianidrido, Métodos de síntese, monômero, Anidrido, Biodegradáveis.

### SYNTHESIS METHOD AND CLASSIFICATION OF BIODEGRADABLE *POLYANHYDRIDES*

**ABSTRACT:** Polyanhydrides are a group of biopolymers classified as biodegradable, synthetic and biocompatible. These polyanhydrides are widely used as drug delivery, scheduled drug delivery, protein delivery, immunomodulation, and tissue engineering. They can be classified into two types: conventional and advancing and can be synthesized by some synthesis methods. The choice of polyanhydride building blocks, anhydrides and monomers are very important because of the properties that you want to have in the polymer. Polymers have a degradation rate that will depend on some factors such as: molecular weight, hydrophobicity, pH, crystallinity, porosity and surface area of the polymer. Polyanhydrides are a good material for surface erosion, which meets the criteria for use in application of bone regeneration and degrades over time after the production of new bone.

**KEYWORDS:** Polyanhydrides, Synthesis methods, Monomers, Anhydrides and Biodegradable.

## 1 | INTRODUÇÃO

Polímeros que se decompõem em

moléculas biologicamente aceitáveis são classificados como polímeros biodegradáveis, esses polímeros são classificados em dois tipos: polímeros naturais e sintéticos (BALAJI et al., 2018). Os polímeros naturais são versáteis para entrega controlada de medicamentos e em comparação com polímeros sintéticos mostram nenhuma ou menor toxicidade (PRAJAPATI et al., 2019).

Muitos dos polianidridos são um grupo de biopolímeros classificados como biodegradáveis e biocompatíveis (BALAJI et al., 2018; LAI, et al., 2013; PONNURANGAM, et al., 2015). Esses polianidridos são bastante utilizados como entregadores de drogas, liberação programada de medicamentos, entrega de proteínas, imunomodulação, e na engenharia de tecidos. Isso é possível devido a sua alta biocompatibilidade, taxa controlada de erosão na superfície e a capacidade de encapsular bioativos sensíveis. Ainda, os polianidridos também possuem outras propriedades tais como resistência mecânica, liberação de carga útil em microambientes com pH moderado e capacidade de estabilização de proteínas (CARRILLO-CONDE, et al., 2015; LAI, et al., 2013; EAMEEAMA, et al., 2014; SNYDER, et al., 2015;).

O polianidrido, é um polímero hidrofóbico sintético biodegradável de erosão superficial, contendo dois grupos carbonila ligados por uma ligação éter (PRAJAPATI et al., 2019). Outra característica que podemos citar dos polianidridos são sua alta cristalinidade; haja vista que possuem um ponto de fusão que pode variar entre 70 °C e 300 °C, dependendo do monômero que vai ser utilizado para a obtenção desse polímero (PAVELKOVA, et al 2014).

Atualmente, são usados principalmente na indústria de dispositivos médicos e farmacêutica (McKeen, 2017). Os polianidridos como já mencionado, são biopolímeros, que já têm sido amplamente explorados para serem usados como transportadores de medicamentos para vários órgãos do corpo humano (GHADI et al., 2017). Estes foram investigados para liberação controlada de medicamentos para tratamento de distúrbios oculares e também para administração de agentes anti-neoplásicos, anestésicos locais, anticoagulantes, drogas neuroativas, antibióticos, vacinas e proteínas e são protegidos quando carregados pois a maioria da água não penetra até que o polímero chegue ao alvo (PRAJAPATI et al., 2019). Os polianidridos tem um papel importante no transporte de drogas que é a estabilização de proteínas frágeis tanto no estágio de produção, armazenamento e liberação, e desencadeia uma resposta imune *in vitro* e *in vivo* (HAUGHNEY, et al, 2013).

Os polianidridos podem ser sintetizados facilmente a partir de fontes apropriadas e de baixo custo, e podem ser ajustados para atender às especificações desejadas, são biocompatíveis e degradam-se em subprodutos diácidos, podendo assim, serem eliminados do corpo como metabólitos *in vivo* e não são tóxicos. Estes polímeros são usados como scaffolds (andaimes) em engenharia de tecidos (ALTUNTAS, 2017).

## 2.1 ESTRUTURA DOS POLIANIDRIDOS

Os polianidridos podem ser caracterizados pelas ligações anidridas que ocasionam a conexão de unidades que se repetem na cadeia principal do polímero como pode ser observado na *figura 1* (LAI, et al, 2013).

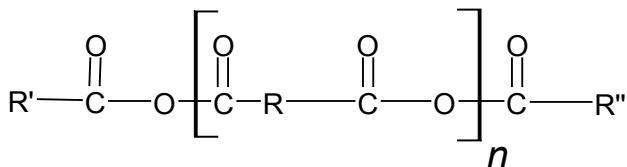


Figura 1: Estrutura da unidade anidrida que compõem a cadeia polimérica do polianidrido.

Observamos na *Figura 2* a estrutura de dois polianidridos que são usados para encapsular certos medicamentos.

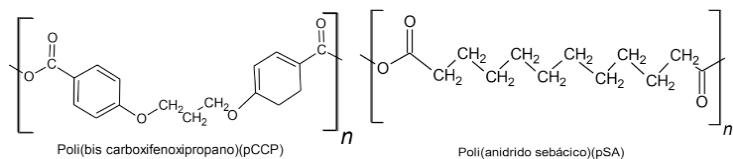


Figura 2: Algumas estruturas químicas de polianidridos

As diferentes estruturas, propriedades e aplicações dos polianidridos se dá pela escolha de seus componentes no momento da síntese do polímero, ou seja, a escolha dos blocos de construção do polianidrido, os anidridos e os monômeros são muito importantes (PAVELKOVA, et al, 2014).

### 2.1 Classificação do polianidrido

Os polianidridos são classificados em dois tipos: convencional e avançando, os polianidridos convencionais são os alifáticos, aromático, alifático-aromático, insaturado, heterocíclico, misturas de polímeros. Já os avançados são os polí(anidrido-imida), polianidridos à base de aminoácidos, polianidridos à base de ácido ricinoleico, polianidrido com funcionalidade de polietileno glicol, como observamos na *Tabela 1*. O sistema de transporte desses polianidridos também se divide em dois tipos: particulados (são as microesferas e as nanopartículas) e a matriz (são os implantes, filmes, pasta cirúrgica, folhas). Já o seu mecanismo de degradação se dá pela erosão superficial (GHADI, et al., 2017).

CLASSE	SUporte PRINCIPAL	EXEMPLO
1. Polianidridos Alifáticos	$\left[ \text{C}(\text{O})-\text{(CH}_2\text{x)-C(O)} \right]_n$	p(SA) ( $x = 8$ ) p(AA) ( $x = 4$ )
2. Polianidridos Insaturados	$\left[ \text{C}(\text{O})-\text{R'}-\text{C(O)} \right]_n$	p(FA)
3. Polianidridos Aromáticos	$\left[ \text{C}(\text{O})-\text{Ar}-\text{C(O)} \right]_n$	p(CPH)
4. Polianidridos Alifáticos-Aromáticos	$\left[ \text{C}(\text{O})-\text{Ar}-\text{R}-\text{C(O)} \right]_n$	copolímero p (CPP-SA)
5. Misturas De Polianidridos	Misturas com polianidridos ou outros poliésteres ou policarbonatos	mistura p (SA) PLA
6. Polianidridos À Base De Ácidos Graxos	$\text{R}'-\text{C(O)}-\text{O}\left[ \text{C}(\text{O})-\text{R}-\text{C(O)}-\text{O} \right]_n \text{C(O)}-\text{R}'$ R = alifática, aromática ou heterocíclica R' = resíduo de ácido graxo	p (RA-SA)
7. Polianidridos À Base De Aminoácidos	$\left[ \text{C(O)}-\text{R''}-\text{O-C(O)}-\text{R''}-\text{C(O)}-\text{O-R''}-\text{C(O)}-\text{O} \right]_n$ R = Grupo alquil. ou resíduo orgânico R'' = Grupo aminoácido	pSBAM
8. Poli (Anidrido coimida)	$\left[ \text{O-C(O)-X-C(O)-N-CH}_2\text{-C(O)} \right]_n$ X= Grupo alifático ou aromático	p(TMA-Tyr: SA: CPP)
9. PEG-Polianidrido Foto	$\left[ \text{C(O)-O-C(O)-C}_6\text{H}_4\text{-O-CH}_2\text{-(CH}_2)_4\text{-CH}_2\text{-(C}_6\text{H}_4\text{-C(O)-O-C(O)})_m \right]$	Polianidrido SA-CPP-PEG

Tabela 1: Classes diferentes de polianidridos

**p(SA)=** poli (ácido sebálico), **p(AA)=** poli(ácido adipíco), **p(CPH)=** 1,3-bis(*p*-carboxifenoxi-hexano), **copolímero de p(CPP-SA)=** poli(1,3-bis(*p*-carboxifenoxipropano-ácido sebálico), **PLA=** poli(D,L-lactídeo), **Poli (TMA-Tyr: SA: CPP)=** poli contendo tirosina ( anidrido-co-imida), **copolímero de p(RA-SA)=** poli(ácido ricinoléico-ácido sebálico); **pBSAM-N, N=** bis (*L*-alanina) -sebacoilamida, **MAS=** ácido sebácico metacrilado, **MCPH=** metacrilado 1, 3 bis (*p*-arboxifenoxi-hexano); **FA=** ácido ferúlico.

Fonte: Adaptado de GHADI, et al., 2017.

3 | SÍNTSE PARA A FORMAÇÃO DO POLIANIDRIDO (PA)

A síntese de polianidrido é barata e simples. A polimerização por condensação ainda é o método preferido para sintetizar polianidridos (BASU; DOMB, 2018). Uma variedade de polímeros biodegradáveis e biocompatíveis são sintetizados por métodos químicos (BALAJI et al., 2018). Os polianidridos são sintetizados usando vários métodos, como policondensação por fusão, polimerização em solução, polimerização por abertura de anel (ROP) (GHADI et al., 2017), condensação interfacial, desidrocloração e acoplamento desidratante. Além disso deve-se atentar a subprodutos no final da polimerização que tem que ser retirados por lavagem com solventes próticos (BALAJI et al., 2018; EAMEEAMA, et al, 2014), como verificamos na *Figura 2*.

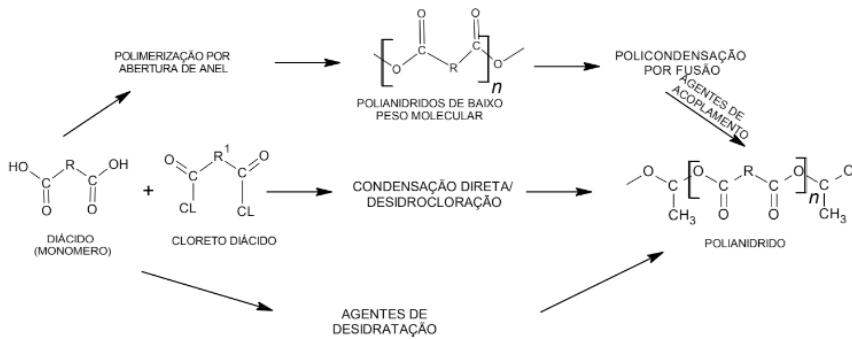


Figura 2: Caminhos sintéticos para a produção de polianidridados.

Fonte: Adaptado do artigo BALAJI et al., 2018

Em seguida podemos observar a *tabela 2*, com alguns exemplos de polianidridos e os métodos de síntese e foram utilizados para a sua determinada aplicação em seus respectivos trabalhos.

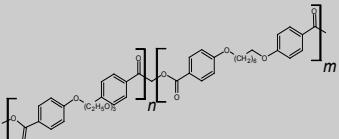
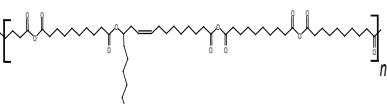
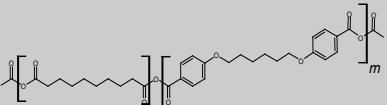
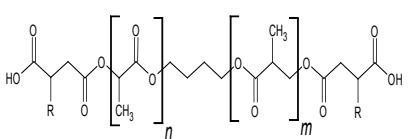
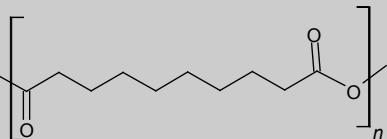
POLIANIDRIDOS	PROPRIEDADES	METODO DE SÍNTSE
CPTEG:CPH	Biodegradável, co-administrador, imunogênico. 	Policondensação por fusão.
POLI (RA-SA)	Biodegradável, diminuem o peso molecular com o tempo e seu esqueleto é hidrofóbico, ligações de anidrido hidroliticamente labéis e ligações éster. 	Policondensação por fusão.
PCL-gHAP	Biodegradação, Biocompatibilidade. 	Policondensação por fusão.
Poli(éster-anidrido)	Aumenta a temperatura de transição vítreia, estabilidade no armazenamento e podem ser reticulados. 	Policondensação por fusão
PSA	Biocompatibilidade 	Policondensação por fusão

Tabela 2: Alguns exemplos de polianidridos e os métodos de síntese utilizados.

\***CPTEG**=1,8-bis-(*p*-3carboxifenoxi)-3,6-dioxaoctano, \*\***CPH**=1,6-bis-(*p*-carboxifenoxi) hexano, \*\*\***Poli (RA-SA)**= Poli (éster-anidridos) de ácido ricinoléico (RA) - sebálico (SA), \*\*\*\***PCL-gHAP**= poli (ca-caprolactona) em hidroxiapatita, \*\*\*\*\***PSA**=anidrido polissébico

Como já vimos as características de alguns polianidridos, agora vamos observar algumas aplicações desses polímeros. O compolímero (CPTEG:CPH) foi sintetizado para vacina profilática contra o câncer (WAFA et al., 2017). O polí(ácido sebátilco) foi sintetizado para administração de medicamentos (HAIM-ZADA et al., 2016). Já o PCL-gHAP foi sintetizado para melhorar a adesão interfacial e dispersão de partículas hidroxiapatita (HAP) em uma matriz poli (1,6-bis- (p-carboxifenoxyhexano) -co- (anidrido sebátilco)) (PANH) para formar um material compósito (KU et al., 2017). O polímero de poli(éster-anidrido) foi sintetizado para ser aplicado como uma resina de revestimento em pó, para que haja um aumento na temperatura de transição vítreia sem alterar as propriedades químicas e mecânicas e podendo ser também reticulado (DOGAN, ACAR, 2012). E o PSA mostrou-se com potencial no veículo de entrega de nutrientes para engenharia de tecidos (PONNURANGAM, et al, 2015).

Como pode ser observado o método de síntese mais utilizado é o de policondensação por fusão, por ser simples, maior número de monômeros disponíveis, baratos e podem ser sintetizados polímeros com alto peso molecular.

### 3.1 Monômeros

Os polímeros são uma ampla classe de materiais feitos de unidades repetidas de moléculas menores chamadas monômeros. Essas propriedades dos polímeros estão relacionadas com a natureza desses monômeros (ASHTER et al., 2016; MEHTIÖ, et al, 2015). Em 1922, Hermann Staudinger propôs que as propriedades dos polímeros podem ser melhor explicadas assumindo que eles consistem em longas cadeias de monômeros ligados entre si, repetidas regularmente (CHESTERMAN et al., 2020). As variações muito pequenas nas estruturas químicas do polímero (monômero), podem levar a grandes alterações em sua biodegradabilidade (ASHTER et al., 2016).

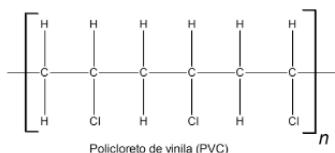
Os monômeros derivados de matéria-prima de biomassa são sempre de interesse primordial. Os óleos vegetais são os candidatos mais notáveis como matéria-prima renovável para a produção de biopolímeros e seus derivados são um material de partida versátil para a síntese de monômeros e polímeros renováveis, por ser biodegradável, favorável ao meio ambiente e amplamente abundante (RAJALAKSHMI; MARIE; XAVIER, 2019).

Sendo assim, os monômeros e óleos vegetais de origem biológica renováveis têm demonstrado um uso potencial como matéria-prima para o desenvolvimento de polímeros de base biológica. Os óleos vegetais estão entre os potenciais monômeros verdes que começam a atrair um interesse considerável devido à sua abundância e natureza sustentável (ABBASI et al., 2019). Abaixo, *Tabela 3*, podemos observar os

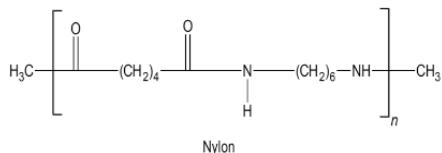
tipos de monômeros e nas *figuras 4 e 5* podemos ver exemplos desses monômeros.

TIPO DE MONÔMEROS	
<b>HOMOPOLÍMERO</b>	Formado por um só tipo de monômero.
<b>COPOLÍMERO</b>	Formado por dois ou mais tipos de monômero.

Tabela 3: Classificação dos monômeros/tipos:



Policloreto de vinila (PVC)



Nylon

Figura 4: Exemplo de Homopolímero

Figura 5: Exemplo de Copolímero

### 3.2 ANIDRIDOS

Os anidridos são compostos orgânicos que podem ser obtidos tanto por uma reação de haleto de acila, como por uma desidratação de ácidos carboxílicos. Esses anidridos podem ser classificados como alifáticos, cíclicos, simétricos e assimétricos (PAVELKOVA, et al, 2014).

O método mais utilizado para se obter anidridos é o de desidratação de ácidos carboxílicos, no qual duas moléculas de ácidos carboxílicos vão reagir com um reagente desidratante (ex: anidrido acético) (PAVELKOVA, et al, 2014). Na *Figura 6* é possível ver algumas estruturas de polianidrido.

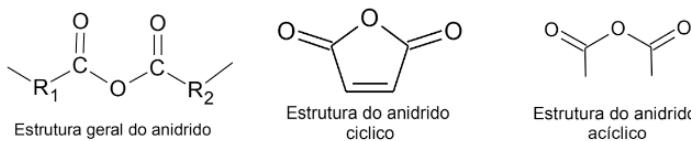


Figura 6: Estrutura generalizada de anidrido, e exemplo de anidridos acíclicos (de monoácidos) e cíclicos (de diácidos):

A hidrólise do anidrido acético é uma reação rápida e muito exotérmica. O anidrido acético é higroscópico, que absorve e reage com a umidade quando exposto ao ar (TORRAGA; COLMÁN; GIUDICI, 2019).

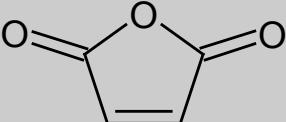
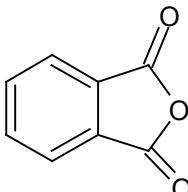
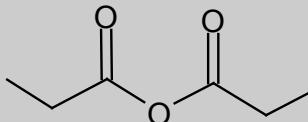
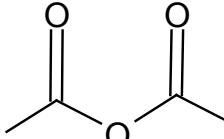
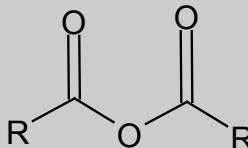
NOME	ESTRUTURA	PRODUÇÃO	USO
Anidrido Maleico		Por oxidação do benzeno e outros compostos aromáticos.	Plastificantes, aditivos, copolímeros e nas formulações de epóxi.
Anidrido Fítálico		Por oxidação catalítica do orto-xileno com O2	Na indústria produção de corantes, em farmácia, em química analítica.
Anidrido Propanoico		Pela desidratação de ácido propanóico usando cetena	Reagente usado largamente em síntese orgânica.
Anidrido Acético		Por carbonilação do acetato de metila	Agente de acetilação, desidratação na síntese de produtos orgânicos.
Anidrido Carboxílicos		Preparados pela desidratação dos ácidos correspondentes.	Utilizados em sínteses orgânicas e em indicador fenolftaleína, corantes, produção de filmes fotográficos etc.

Tabela 4: Exemplos de alguns tipos de anidridos, suas estruturas, produção e uso;

## 4 | BIODEGRADAÇÃO

Os polímeros possuem uma taxa de degradação que vai depender de alguns fatores tais como: peso molecular, hidrofobicidade, pH, cristalinidade, porosidade e área superficial do polímero (PONNURANGAM, et al, 2015).

Os polianidridos são um bom material de erosão da superfície, que atende aos critérios para uso na aplicação de regeneração óssea e se degrada com o tempo, após a produção de um novo osso. Foi relatado que os anidridos metacrílicos reticulados do ácido sebálico (um monômero de anidrido alifático) poderiam ser completamente degradados em 50 horas. Vantagem da superfície material de erosão é que permanece a resistência mecânica no período de degradação (SHI et al., 2010). A erosão da superfície é um fenômeno bem conhecido dos polianidridos. Foi estudado amplamente para sistemas *in vitro*. No entanto, o estudo da cinética de

erosão/degradação *in vivo* é extremamente difícil (BASU; DOMB, 2018).

Os polianidridos aromáticos se degradam lentamente por um longo período, enquanto os polianidridos alifáticos se degradam em poucos dias (BALAJI et al., 2018). A taxa de hidrólise do anidrido se liga mais rapidamente que a taxa de difusão de água na maior parte do dispositivo. A taxa é frequentemente controlada variando a química do polímero (razão de monômeros hidrofóbicos ou hidrofílicos). Os polianidridos lipofílicos sintetizados a partir de ácidos graxos quase sempre mostram um perfil de erosão linear, uma vez que a taxa de difusão da água para a maior parte do polímero é significativamente menor (BASU; DOMB, 2018).

Os polianidridos são hidrolisados predominantemente por hidrólise catalisada por base e água. O primeiro passo é a adição de base ao carbono carbonil, seguida pela geração de um intermediário tetraédrico. Como os poliésteres, esse intermediário tetraédrico pode regenerar o anidrido por expulsão do ânion hidróxido; no entanto, isso é desfavorável devido ao baixo  $pK$  do grupo carboxil de partida, o intermediário tetraédrico formado durante a hidrólise de polianidrido geralmente resulta na saída do éster ligado. A cinética de hidrólise rápida da ligação de anidrido permite o desenho de matrizes que sofrem erosão da superfície (MURTHY et al., 2017). Os polianidridos vão sofrer hidrólise nas suas ligações anidridas que é possível por uma catalise de bases, ou seja essa degradação é devido ao pH do meio, sendo mais rápida em meio básico que em meio ácido, pois os polianidridos se degradação em ácidos carboxílicos (EAMEEAMA, et al, 2014), como observado na Figura 7.

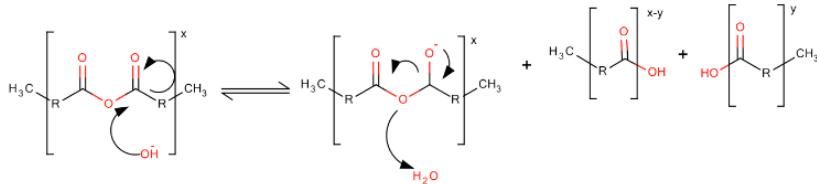


Figura 7: Mecanismo de reação da hidrólise de anidrido catalisada por base.

A curva de degradação previsível pode durar dias ou até meses, dependendo das propriedades químicas do polímero, além disso degradam-se em produtos não mutagênicos e não citotóxicos (TORRES, et al, 2011).

## 5 | CONCLUSÃO

No presente trabalho foi abordado o polianidrido biodegradável, dando ênfase nos métodos de síntese para a obtenção do polímero, com base nos

monômeros e anidridos que são classificados para melhor seleção no momento de sintetizar esses polianidridos, pois vale lembrar que os polianidridos também podem ser classificados devido as suas características e uma dela é o seu mecanismo de biodegradação.

## REFERÊNCIAS

ABBASI, Amin et al. Copolymerization of vegetable oils and bio-based monomers with elemental sulfur : A new promising route for bio-based polymers. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 13, 2019.

ASHTER, SA. Mechanisms of polymer degradation. **Introduction to Bioplastics Engineering**, p.31–59, 2016.

ASTM, The; SPECIFICATION, Standard; PLASTICS, Compostable. **13 Renewable Resource and Biodegradable Polymers**. 2018.

BALAJI, Anand B et al. Natural and synthetic biocompatible and biodegradable polymers. **Elsevier Ltd**, 2018.

BASU, Arifit; DOMB, Abraham J. Recent Advances in Polyanhydride Based Biomaterials. **Elsevier**, v. 1706815, p. 1–10, 2018.

CARRILLO-CONDE, Brenda, et al. Sustained release and stabilization of therapeutic antibodies using amphiphilic polyanhydride nanoparticle. **Chemical engineering science**. n. 125, p. 98–105.

CHESTERMAN, Julian et al. **Biodegradable polymers**. Elsevier, 2020.

DOGAN, Engin; ACAR, Ersin A. The use of anhydride linkages to increase the glass transition temperatures of polymers containing carboxyl end groups: A perspective in coatings. **Progress in organic coatings**. n. 76, p.513-518, 2013.

EAMEEMA, Muntimadugu, et al. **Polyanhydrides**. Elsevier, 2014.

GHADI, R et al. Synthetic biodegradable medical polymer: polyanhydrides. **Elsevier Ltd**, 2017.

HAIM-ZADA, Moran et al. Stable polyanhydride synthesized from sebacic acid and ricinoleic acid. **Journal of Controlled Release**, p. 4–10, 2016.

HAUGHNEY, Shannon L., et al. Retention of structure, antigenicity, and biological function of pneumococcal surface protein A (PspA) released from polyanhydride nanoparticles. **Acta Biomaterialia**. n.9, p.8262-8271, 2013.

KU, K.-L., Grondahl, L., Dao, H., Du, K., Puttick, S., Lai, P.-L., Whittaker, AK. In vitro degradation study of polyanhydride copolymers / hydroxyapatite composites grafted on the surface for application to bone tissue. **Degradation and stability of polymers**, n.140, p.136-146, 2017.

LAI, Po-Liang, et al. Polyanhydride copolymer and bioceramic composites as bone substitutes. **Formosan Journal of Musculoskeletal Disorders**, n.4, 2013, p.4-10.

MEHTIÖ, Toumas, et al. Synthesis and characterization of copolyanhydrides of carbohydrate-based galactaric acid and adipic acid. **Carbohydrate research**. n. 402, p. 102-110, 2015.

MURTHY, N. et al. **Biodegradation of Polymers**. August, 2017.

PAVELKOVA, Alena, et al. Synthesis of poly(sebacic anhydride): effect of various catalyst on structure and thermal properties. **Journal of polymer Research**. n.21, 2014.

PONNURANGAM, Sathish, et al. Biocompatibility os polysebacic anhydride microparticles with chondrocytes in engineered cartilage. **Colloids and surfaces B: Biointerfaces**. n.136, p.207-213, 2015.

RAJALAKSHMI, P; MARIE, J Margaret; XAVIER, A John Maria. Castor oil-derived monomer ricinoleic acid based biodegradable unsaturated polyesters. **Polymer Degradation and Stability**, 2019.

SHI, Qiong et al. Photo-crosslinking copolymers based polyanhydride and 1G polyamidoamine-methacrylamide as bone tissue engineering : Synthesis , characterization , and in vitro degradation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, n. 10, p. 1961–1968, 2010.

SNYDER, Sabrina S., et al. *In vitro* degradation of an aromatic polyanhydride with enhanced thermal properties. **Polymer degradation and stability**. n.115, p.70-76, 2015.

TORRAGA, Maria G F; COLMÁN, María M E; GIUDICI, Reinaldo. Hydrolysis of acetic anhydride : In situ , real-time monitoring using NIR and UV – Vis spectroscopy. **Chemical Engineering Science**, v. 210, 2019.

WAFA, Emad I et al. The Effect of Polyanhydride Chemistry in Particle-based Cancer Vaccines on the Magnitude of the Antitumor Immune Response. **Acta Biomaterialia**, 2017.

# CAPÍTULO 19

## O USO DA BORRACHA DE PNEUS EM LIGANTES ASFÁLTICOS

Data de aceite: 01/09/2020

Data de submissão: 03/06/2020

**Matheus Borges Lopes**

Universidade de Uberaba  
Uberaba – Minas Gerais

**RESUMO:** Atualmente o Brasil possui uma malha rodoviária muito extensa e de suma importância para o processo de transporte de cargas e locomoção urbana. Neste contexto a região Sudeste destaca-se, pois apresenta a maior malha rodoviária do país, com Minas Gerais contendo cerca de 16% de toda a malha rodoviária do Brasil. E as condições destas estão bem abaixo do esperado. De acordo com um levantamento feito em 2010, pela Confederação Nacional do Transporte (CNT), em Minas Gerais há mais de 7689 quilômetros de rodovias federais e são as que estão em piores situações. Dessas, 27,5% são controladas pela União, sendo consideradas como ruins ou péssimas. Portanto, Minas Gerais precisa de uma técnica que possa amenizar tais dados, e que seja economicamente e tecnologicamente viável. Com isso, a utilização de pneumáticos em ligantes asfálticos (asfalto-borracha) para a pavimentação de rodovias é um processo considerado promissor. O projeto em questão tem como objetivo estudar o uso do asfalto-borracha no estado de Minas Gerais, analisando sua viabilidade, e provando seus benefícios em relação à mecânica do asfalto convencional, à economia e à sustentabilidade

do meio. Através de pesquisas bibliográficas, estudos sobre órgãos e entidades atuantes na área, trabalho em campo e em laboratório, obtiveram-se resultados de desempenho promissor que, se aplicados em campo, podem beneficiar todo o estado.

**PALAVRAS - CHAVE:** Pavimento de Qualidade, Asfalto- borracha, Sustentabilidade.

### THE USE OF TIRE RUBBER IN ASPHALT BINDERS

**ABSTRACT:** Currently, Brazil has a very extensive and extremely important road network for the process of cargo transportation and urban locomotion. In this context, the Southeast region stands out, as it has the largest road network in the country, with Minas Gerais containing about 16% of the entire road network in Brazil. But their conditions are well below expectations. According to a survey carried out in 2010 by the National Transport Confederation (CNT), in Minas Gerais there are more than 7689 kilometers of federal highways and they are the ones that are in the worst situations. Of these, the Federal Government, being considered as bad or very bad, controls 27.5%. Therefore, Minas Gerais needs a technique that can mitigate such data, and that is economically and technologically viable. Thus, the use of tires in asphalt binders (asphalt-rubber) for paving roads is a process that is considered promising. The project in question aims to study the use of asphalt-rubber in the state of Minas Gerais, analyzing its viability, and proving its benefits in relation to the mechanics of conventional asphalt, the economy and the

sustainability of the environment. Through bibliographic research, studies on organs and entities active in the area, field and laboratory work, promising performance results were obtained that, if applied in the field, can benefit the entire state.

**KEYWORDS:** Quality Floor, Asphalt-rubber, Sustainability.

## 1 | INTRODUÇÃO

Este artigo, tem por objetivo demonstrar um comparativo entre ensaios de massa asfáltica convencional e asfalto acrescido de borracha de pneu, apresentando dados obtidos em laboratório que comprovam o ganho nas características da massa asfáltica quando adicionada borracha moída de pneu usinada a quente em seu CAP. Isso proporciona um prolongamento no processo de envelhecimento, ou seja, aumento da vida útil do pavimento, além de amenizar os problemas ambientais causados pelos descartes de pneus, empregando-os como agregado para a produção de asfalto.

## 2 | MÉTODOS E PROCEDIMENTOS

Através de revisões bibliográficas e ensaios normatizados realizados em laboratório de usina produtora de asfalto, constatou-se que o fator mais importante para o experimento e a fidelidade dos resultados é a forma de incorporação da borracha moída de pneu à massa asfáltica. Para isso foi realizado um preparo começando pelo pré-aquecimento da borracha moída vinda de pneus de recupagem, até níveis de temperatura possíveis do forno industrial disponível, sem promover a queima do polímero, deixando-o em forma pastosa mais propenso a se misturar com a CAP 30/45 de forma homogênea. Realizado o processo, com base em metodologias apresentadas em artigos analisados, o produto CAP Borracha foi resfriado e aquecido até a sua forma pastosa por mais duas vezes garantindo, assim, maior um grau de homogeneidade, já que o mesmo foi feito manualmente e não industrializado. Posteriormente, seguindo as especificações da norma DNIT 111/2009 foram realizados cálculos e ensaios de densidade aparente e teórica, índice de vazios, RBV, estabilidade e fluência considerados relevantes.

## 3 | RESULTADOS

Com o CAP Borracha em mãos, foi possível rodar um traço padrão já aplicado em rodovias ao entorno de Uberaba-MG, com proporções: Brita - 6,8%, Pedrisco – 28,4%, Pó de Pedra 44,6%, Areia – 15,2% e CAP Borracha – 5%, fidelizando o experimento à proposta inicial de variação apenas do CAP convencional para outro acrescido de borracha. Com isso obteve-se os seguintes dados:

Corpo de Prova	1	2	3
Densidade Aparente - (g/cm <sup>3</sup> )	2346	2394	2357
Densidade Teórica - (g/cm <sup>3</sup> )	2540	2540	2540
Índice de Vazios - (%)	7,64	5,75	7,2
RBV - (%)	60,78	67,77	62,3
Estabilidade	978	1505	1143
Fluênciça - (mm)	520	521	550

Tabela 1: Resumo dos resultados.

Fonte: Acervo pessoal.

## 4 | CONCLUSÃO

Após os ensaios realizados, foi possível constatar que o asfalto acrescido de borracha de pneu apresentou vantagens em relação ao material comum e pode ser uma alternativa para as rodovias brasileiras. Contudo sua produção requer preparo técnico e custo elevado, sendo inviável qualquer espécie de manipulação do CAP Borracha de forma manual devido à não homogeneidade da borracha com o CAP.

## REFERÊNCIAS

GRECA. **Grupo Greca Asfalto.** Disponível em [www.grecaasfaltos.com.br](http://www.grecaasfaltos.com.br), acesso em 16 mai. 2017.

IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (2013). **Brasil atinge 95% de destinação dos pneus inservíveis.** 04 set. 2013.

LUCENA, M. C. C.; SOARES, S. A.; SOARES, J. B. **Caracterização e comportamento térmico do asfalto modificado por polímero.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS, 15. 2002, Natal. Anais... Natal: CBECIMAT – UFRN, 2002.

MARTINS, Haroldo A. F. **A Utilização da Borracha de Pneus na Pavimentação Asfáltica.** São Paulo, 2004. 115 f. Trabalho apresentado para a Conclusão de Curso de Engenharia Civil – Universidade Anhembi Morumbi, São Paulo, SP, 2004.

MPMG – Ministério Público de Minas Gerais (2014). **MPMG cobra na Justiça o cumprimento da lei que determina a utilização de pneus na produção de asfalto.** 27 abr. 2017.

# CAPÍTULO 20

## OBTENÇÃO DE CARVÃO ATIVADO DE CASCA DE SOJA E APLICAÇÕES EM PROCESSOS DE ADSORÇÃO

Data de aceite: 01/09/2020

Data de submissão: 22/06/2020

**Roberta Sorhaia Samayara Sousa Rocha de França**

Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Dois Vizinhos – Paraná  
<http://lattes.cnpq.br/6379516860903935>

**Letícia Pinto**

Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Dois Vizinhos – Paraná  
<http://lattes.cnpq.br/1583847839337434>

**Andréia Anschau**

Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Dois Vizinhos – Paraná  
<http://lattes.cnpq.br/3961734985713527>

**RESUMO:** Sendo a casca de soja um dos resíduos agropecuários mais abundantes no Brasil, a utilização da mesma em processos biotecnológicos torna-se atraente não apenas por sua abundância e baixo custo, como também por suas características físico-químicas. O processo de adsorção encontra-se dentre as possíveis utilizações deste resíduo. A utilização intensiva de agrotóxicos no Brasil a fim de combater pragas na agricultura tem corroborado no aumento da contaminação de efluentes. Devido a ineficiência do tratamento de água na remoção de herbicidas processos adicionais devem ser utilizados para que seja possível a utilização da mesma sem maiores prejuízos. Nesse estudo avaliou-se a eficiência do carvão

ativado produzido a partir da casca de soja na adsorção de corantes e herbicidas Trueno® e Jaguar®. Para a obtenção do carvão, a casca de soja *in natura* foi submetida a moagem para a obtenção de granulometrias de 20, 35, 60 mesh. A biomassa foi caracterizada quanto ao teor de extrato etéreo, celulose, hemicelulose e lignina e ponto de carga zero. Posteriormente foi produzido o carvão a qual o mesmo foi ativado quimicamente e fisicamente. A casca de soja apresentou 26% de hemicelulose, 31% de celulose e 5,7 de lignina. Nos estudos de adsorção com os herbicidas Jaguar® e Trueno®, a remoção foi superior a 99,99% para todos os carvões ativados obtidos. O carvão obtido da casca de soja apresentou-se como uma alternativa sustentável e de baixo custo na remoção de herbicidas e corantes, apresentando resultados estatisticamente iguais aos do carvão comercial.

**PALAVRAS-CHAVE:** Biomassa vegetal, bioabsorção, resíduo agrícola, ativação química.

### ACTIVATED SOY HUSK COAL PRODUCTION AND APPLICATIONS IN ADSORPTION PROCESSES

**ABSTRACT:** As soy husk is one of the most abundant agricultural residues in Brazil, its use in biotechnological processes becomes attractive not only for its abundance and low cost, but also for its physical-chemical characteristics. The adsorption process is among the possible uses of this waste. The intensive use of pesticides in Brazil in order to combat pests in agriculture has corroborated the increase in effluent contamination. Due to the inefficiency of water treatment in the removal of herbicides, additional

processes should be used so that it can be used without further damage. In this study, the efficiency of activated carbon produced from soy husk in the adsorption of Trueno® and Jaguar® herbicides and dyes was evaluated. In order to obtain the charcoal, the raw soy hulls, it was milled to obtain granulometries of 20, 35, 60 mesh. The biomass was characterized as to the content of ethereal extract, cellulose, hemicellulose and lignin and point of zero charge. Subsequently, the coal was produced and chemically and physically activated. Soy husk present 26% hemicellulose, 31% cellulose and 5.7 lignin. In adsorption studies with Jaguar® and Trueno® herbicides, the removal was higher than 99.99% for all activated charcoal obtained. The charcoal obtained from soy husk presented itself as a sustainable and low-cost alternative in the removal of herbicides and dyes, with results statistically equal to those of commercial charcoal.

**KEYWORDS:** Vegetable biomass, biosorption, agricultural waste, chemical activation.

## 1 | INTRODUÇÃO

Dentre os processos conhecidos para o tratamento de efluentes, o processo físico de adsorção vem sendo bastante utilizado para remoção de corantes em efluentes líquidos industriais. Esse tratamento possui inúmeras variáveis que podem ser estudadas, sendo que para cada adsorvente alternativo escolhido são necessários novos estudos (HONORIO, 2013).

A região sul é a maior produtora de soja do Brasil. A casca de soja é a parte externa do grão, obtida por separação durante o processo de extração do óleo. Para cada tonelada de soja processada são produzidos cerca de 50 kg da casca. Devido à importância da cultura da soja no Brasil e ao volume de material processados diariamente, a casca de soja surge com um resíduo agroindustrial interessante para ser utilizado como material adsorvente (GOEDERT, 2017).

Os pesticidas estão entre os poluentes mais encontrados em águas naturais, isto devido a sua alta solubilidade em água e a velocidade de decomposição ser relativamente lenta (YAHIAOUI et al., 2011). Em função dos problemas ambientais gerados por esses contaminantes, muitos estudos relacionados a minimização ou eliminação desses impactos vem sendo desenvolvidos em escala acadêmica e agroindustrial.

Desta forma, este trabalho teve como objetivo estudar a obtenção de carvão obtido a partir da casca de soja e aplicação como um adsorvente alternativo de baixo custo na remoção dos herbicidas Jaguar® e Trueno®, proporcionando uma nova aplicação para a casca de soja.

## 2 | METODOLOGIA

### 2.1 Matérias-primas

A casca de soja foi adquirida junto à Agropecuária da cidade de Dois Vizinhos-PR. A biomassa seca foi submetida à moagem em moinho de facas e peneirada para obtenção da granulometrias de 20, 35 e 60 mesh. Os herbicidas comerciais usados neste estudo foram Trueno® e Jaguar®.

### 2.2 Caracterização do adsorvente *in natura*

Foram quantificados os teores de umidade, matéria mineral, extrato étereo e proteína bruta, de acordo com as normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz (2008). As análises foram feitas em duplicata para cada granulometria. Foram realizadas análises de fibra em detergente neutro (FDN) e fibra em detergente ácido (FDA). A FDN compreende a hemicelulose, celulose e lignina com alguma contaminação de pectina, proteína e cinzas. A FDA, por sua vez, corresponde a celulose, lignina, sílica e proteína servindo para quantificar a hemicelulose quando da sua diferença com a FDN. Além disso, sequencialmente à FDA, também se obtém a lignina e celulose isoladamente pelo método do permanganato ou ácido sulfúrico (ALVES et al., 2016). Todas as análises foram feitas em duplicata.

### 2.3 Ponto de carga zero (PCZ)

O ponto de carga zero é definido como o pH em que a superfície do adsorvente possui carga neutra. A metodologia empregada para sua determinação é denominada “experimento dos 11 pontos” (REGALBUTO & ROBLES, 2004). Em Erlenmeyers de 125 mL foram adicionados 20 mg de biomassa e 20 mL de solução de NaCl a 0,1 mol/L, com pH ajustado de 1 a 11, com o auxílio de soluções de NaOH e HCl 0,1 mol/L. As soluções foram mantidas em agitador Shaker a 25°C, 100 rpm durante 24 horas. Após o equilíbrio, o pH final foi medido. O ponto de carga zero foi obtido pela diferença entre pH inicial e final, e corresponde à faixa onde o pH final é constante, onde se observa o efeito tampão.

### 2.4 Obtenção do carvão de casca de soja (CCS)

Para a carbonização, foram feitos testes pré-determinados, foram pesados 5 g de casca de soja *in natura* em cápsulas de porcelana e, foram feitos vários testes em mufla em diferentes tempos (10 min a 1 h) e temperaturas (150 a 250°C) para cada granulometria, até encontrar o tempo necessário e a temperatura ideal para carbonização.

### 2.5 Ativação química

Amostras de 1 g de CCS foram ativadas quimicamente pela impregnação de 100 mL de soluções de 1% , 2% e 3% (m/m) de acetato de sódio ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) 85%,

ou hidróxido de potássio (KOH) ou ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) 85% (m/m) e agitadas em shaker a 160 rpm por 1h a 25 °C. Após, a mistura foi filtrada com água destilada duas vezes para remover o excesso de ativante. Em seguida, o carvão foi colocado em estufa por 24 horas à 105°C.

## 2.6 Ativação Física

Para a ativação física, foram usadas as amostras obtidas na ativação química, colocando-as em mufla a 180°C por 1h.

## 2.7 Caracterização do carvão ativado de casca de soja (CACS)

### 2.7.1 Densidade aparente

A densidade aparente do CACS foi determinada pela relação peso/volume “empacotado” do carvão ativado, em uma proveta (OLIVEIRA, 1982).

### 2.7.2 Condutividade

Para a medida de condutividade elétrica foi usado o método descrito por Ahmedna (1998, apud NG et al., 2002) que consiste inicialmente em preparar uma solução a 1% (p/p) do carvão em água sob agitação durante 20 minutos a 25°C. As análises foram feitas em condutivímetro.

### 2.7.3 Mesoporosidade – Índice de Azul de Metileno (IAM)

A determinação do IAM significa a massa de azul de metileno removida por massa de carvão ativado utilizado e é baseada nas metodologias de Mocelin, (2007) e Moreno et al., (2005). O método consiste em utilizar uma massa de 0,1 g de carvão ativado em 10 mL de solução de 50 mg/L de azul de metileno e submeter esse conjunto à agitação na mesa agitadora a 160 rpm até que a concentração de equilíbrio seja estabelecida. Após 24h, o sobrenadante é centrifugado a 3000 rpm por 20 minutos. A partir do comprimento de onda 665 nm foi obtida a concentração remanescente do azul de metileno (MOCELIN, 2007). A partir da Equação 1 são realizados os cálculos da massa de azul de metileno adsorvida por grama de carvão ativado.

$$IAM \text{ (mg / g)} = 50(\text{mg / L}) * 0,1(L) - AMr \text{ (mg)} \quad (1)$$

Em que:

IAM = Miligramas de azul de metileno adsorvida por um grama de carvão ativado;

AMr = Miligramas de azul de metileno remanescente em solução.

#### 2.7.4 Microporosidade – Número de Iodo (NI)

Para a determinação do NI utilizou-se 0,1 g de carvão em 10 mL de solução de iodo 0,05 mol/L. Esse conjunto ficou sob agitação em mesa agitadora a 160 rpm durante 15 minutos. Para separar a fase líquida da sólida, centrifugou-se a 3000 rpm durante 20 minutos. Por meio de titulação com solução 0,5 mol/L de tiosulfato de sódio, foi possível determinar a concentração remanescente de iodo. Essa solução foi preparada a partir do procedimento descrito por Souza Filho (2012). Os microcristais de tiosulfato de sódio penta-hidratados foram dissolvidos em água destilada e aferidos para 1 L. Em seguida, adicionou-se 0,2 g de carbonato de cálcio anidro com a finalidade de estabilizar a solução, evitando assim a precipitação do enxofre. O NI foi determinado pela Equação 2:

$$NI \text{ (mg / g)} = Ci \text{ (mg / L)} * 0,1(L) - Ir \text{ (mg)} \quad (2)$$

Em que:

NI = Miligramas de iodo adsorvido por um grama de carvão ativado;

Ci = Concentração inicial da solução de iodo;

Ir = Miligramas de iodo remanescente em solução.

#### 2.7.5 Rendimento

O rendimento foi determinado conforme método utilizado por Vargas (2010), utilizando a Equação 3 a seguir:

$$Rendimento(\%) = (M_F / M_P) * 100 \quad (3)$$

Em que:

MF = massa do carvão resultante da etapa analisada (g)

MP = massa pós estufa (g)

### 2.8 Determinação espetofotométrica dos herbicidas Jaguar e Trueno

Foi utilizada a metodologia de espectrofotometria UV-Vis na determinação dos herbicidas Jaguar® (aminopiralide + 2,4-D) e Trueno® (aminopiralide + fluroxipir). Para isso, foi estudado o comprimento de onda específico para cada herbicida através da construção de uma curva de absorção espectral (varredura). Foi determinado o comprimento de onda de 290 nm para o herbicida Jaguar® e 287 nm para o Trueno® e após, foi feita uma curva da calibração utilizando diferentes concentrações de Jaguar® e Trueno®, separadamente. Foram preparadas soluções com diferentes concentrações para cada herbicida a fim de se identificar uma faixa em que houvesse linearidade para determinar a curva-padrão. Assim, foi possível utilizar a faixa linear da relação entre absorbância e concentração até 300uL/mL do Trueno® e 100uL/mL do Jaguar®, obedecendo à lei de Lambert-Beer e

quantificar a concentração do corante através de leituras das absorbâncias em espectrofotômetro (PERUZZO, 2003). Água destilada foi usada nas diluições e como branco das análises. As soluções foram preparadas em triplicata e as análises em espectrofotômetro também foram feitas em triplicata.

## 2.9 Adsorção de Jaguar e Trueno usando CCS

Para os dois herbicidas foi definida a concentração de (65 µg/L) para os estudos de adsorção, definidas com base no limite máximo permitido pela legislação brasileira (CONAMA, resolução nº 357, de 17 de março de 2005) para 2,4-D em águas doce da classe III que é de 30 µg/L. Os ensaios de adsorção serão feitos em Erlenmeyers de 125 mL contendo 50 mL de solução de herbicida e adicionados de 50 mg da casca de soja. Os experimentos foram conduzidos em incubadora orbital tipo Shaker à 25°C e 100 rpm durante 24 horas até atingir o equilíbrio. Amostras em triplicata foram retiradas em intervalos de tempo pré-determinados, centrifugadas para posterior leitura em espectrofotômetro no comprimento de onda de 290 nm para o herbicida Jaguar® e 287 nm para o Trueno®, respectivos picos de absorção de luz identificados em varredura feita de 200 a 1.000 nm para cada herbicida.

## 2.10 Adsorção de Jaguar® e Trueno® utilizando CACS e carvão ativado comercial

Foram feitos estudos em triplicata para avaliar a remoção dos herbicidas por carvão ativado comercial, através de processo em batelada. Foram adicionados 50 mg de carvão ativado em Erlenmeyer de 125 mL, adicionados de 50 mL de soluções dos herbicida Jaguar® ou Trueno®. Os frascos foram colocados em Shaker a 25°C 100 rpm por 24 horas até atingir o equilíbrio. Amostras foram retiradas em intervalos de tempo pré-determinados, centrifugadas para posterior leitura em espectrofotômetro nos respectivos comprimentos de onda dos herbicidas.

## 2.11 Adsorção de azul de metileno

Foram feitos estudos para avaliar a remoção dos herbicidas por carvão ativado comercial, através de processo em batelada. Foram adicionados 20 mg de CACS em Erlenmeyer de 125 mL, adicionados de 20 mL de soluções do corante de azul de metileno. Os frascos em triplicata foram colocados em Shaker a 25°C 100 rpm por 24 horas até atingir o equilíbrio. Amostras foram retiradas em intervalos de tempo pré-determinados, centrifugadas em tubos eppendorf a 14.500 rpm por 5 min para posterior leitura em espectrofotômetro nos respectivos comprimentos de onda do corante. Os resultados foram apresentados e discutidos estatisticamente através do uso do teste Tukey.

### 3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

O teor de cinzas obtido para a casca de soja variou de 96,4 a 97,7%. (Tabela 1). Os teores de hemicelulose, celulose e lignina encontrados foram similares aos de outros autores. A casca de soja apresentou baixo conteúdo de lignina e alto conteúdo de celulose. O teor de lignina identificado refere-se a lignina solúvel (4,3%) apresenta valor aproximado aos autores Cassales et al. (2011).

	Granulometria (mesh)		
	20	35	60
<b>Massa seca (%)</b>	97,7 ± 8,12	97,0 ± 10,7	96,4 ± 4,79
<b>Matéria mineral (%)</b>	9,18 ± 0,00	5,65 ± 0,00	14,3 ± 0,10
<b>Proteína bruta (%)</b>	11,1 ± 0,80	5,74 ± 0,67	9,18 ± 0,14
<b>Extrato etéreo (%)</b>	1,62 ± 0,09	0,26 ± 0,19	0,83 ± 0,03
<b>Celulose (%)</b>	30,1 ± 0,00	37,0 ± 0,01	33,5 ± 0,00
<b>Hemicelulose (%)</b>	10,1 ± 0,00	14,3 ± 0,00	10,1 ± 0,00
<b>Lignina (%)</b>	8,13 ± 0,00	7,86 ± 0,00	10,1 ± 0,00

Tabela 1. Caracterização fisico-química da casca de soja.

Fonte: Autoria própria, 2020.

O PCZ obtido para a casca de soja é apresentado na Figura 1. O cálculo do PCZ foi realizado pela média aritmética de pH final e inicial. O valor encontrado para o adsorvente casca de soja foi de 8, valor no qual o adsorvente atua como tampão, mostrando que soluções com pH acima deste ponto fornecerão carga superficial negativa, favorecendo a adsorção de cátions e abaixo do PCZ apresentarão carga superficial positiva, favorecendo a adsorção de ânions, como é o caso do corante azul de metileno usado na caracterização de carvão ativado.

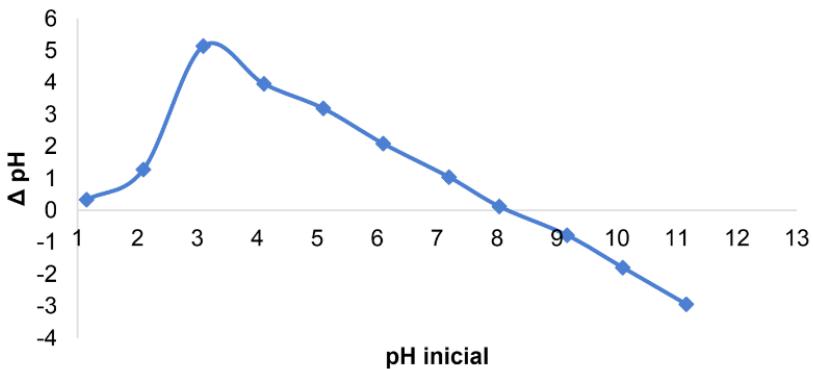


Figura 2. Ponto de Carga Zero (PCZ)

Fonte: Autoria própria, 2019.

Após a obtenção dos carvões ativados, é necessário conhecer suas características, pois estas determinam o comportamento dos mesmos no processo de adsorção. A capacidade de adsorção do carvão ativado é definida pela sua alta porosidade, distribuição de tamanho dos poros, área superficial e volume de poros (SCHIMMEL, 2008). Foram feitos ensaios de microporosidade e mesoporosidade (Tabela 2) com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  a 1 e 3% na granulometria 20 mesh e o KOH a 1 e 3% nas mesma granulometria e com  $\text{CH}_3\text{COONa}$  a 2% na granulometria 35 mesh.

Em relação à microporosidade, valor médio da microporosidade do NI para a casca de soja, granulometria 20 mesh 543,3  $\text{mg.g}^{-1}$  e granulometria 35 mesh 552,50  $\text{mg.g}^{-1}$ , outras literaturas estudadas apresentaram resultados superiores aos apresentados acima. Fernandes (2008) obteve resultados na ordem de 1200  $\text{mg.g}^{-1}$  utilizando carvão oriundo do mesocarpo do coco ativado com cloreto de zinco. Moreno (2005) atingiu o patamar médio de 1000  $\text{mg.g}^{-1}$  utilizando carvões provenientes de resíduos agrícolas, enquanto Loureiro (2012) obteve valores que variaram entre 465,53 a 654,51  $\text{mg.g}^{-1}$  para carvões obtidos comercialmente a partir da casca de coco e pinus, valores aproximados ao presente estudo.

Para a mesoporosidade, a variação dos resultados apresentaram valores muito aproximados apesar da granulometria diferente, possibilitando capacidade de adsorção aproximadas. Os resultados experimentais obtidos estão variando com médias de 4.979 para 20 mesh e 4.974 para 35 mesh (Tabela 2).

Granulometria	Mesoporosidade	Microporosidade	Rendimento
	IAM (mg.g <sup>-1</sup> )	NI (mg.g <sup>-1</sup> )	(%)
<b>20 mesh</b>	4,979	543,3	66,06
<b>35 mesh</b>	4,974	552,50	60,6

Tabela 2 - Médias da microporosidade, mesoporosidade e rendimento do CCS ativados quimicamente

Fonte: Autoria própria, 2019.

O IAM representa a massa de azul de metileno removida por massa de adsorvente utilizada, normalmente dado em mg.g<sup>-1</sup>. Este parâmetro, por sua vez, reflete a quantidade e qualidade de mesoporos presentes no adsorvente. Enquanto a molécula de azul de metileno é acessível aos mesoporos (poros entre 2 e 50 nm), a de iodo é aos microporos (poros menores que 2 nm) (FUKUMOTO & FURODA, 2019).

A Tabela 3, apresenta os resultados de massa específica, pH e condutividade dos CCS a 20 mesh ativado quimicamente. A massa específica pode estar relacionada ao tamanho de partícula. Carvões ativados com elevada densidade não necessitam de regeneração com a mesma frequência que outros por possuem maior poder de adsorção por unidade de volume (NG et al., 2002).

CACS		Respostas		
Ativante	Concentração (%)	Massa específica (g/cm <sup>3</sup> )	pH	Condutividade (µS/cm)
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	(1)	0,21	3,86	58
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	(3)	0,18	3,34	144
KOH	(1)	0,27	9,92	565
KOH	(3)	0,18	9,91	778

Tabela 3 - Densidades, pH e condutividade dos CCS a 20 mesh ativados quimicamente

Fonte: Autoria própria, 2019

Os valores experimentais obtidos apresentaram variações significativas na condutividade elétrica. O CACS de 20 mesh ativado por ácido foi o que apresentou menor condutividade, passando de 58 µS/cm a 144 µS/cm para as concentrações de 1 a 3%, respectivamente. Em águas naturais os valores de condutividade se apresentam na faixa de 10 a 100 µS/cm e, em ambientes poluídos por esgoto

doméstico ou industrial, os valores de condutividade podem chegar a 1.000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (BRIGANTE et al., 2003). A condutividade, está relacionada com a quantidade de minerais presentes no carvão, assim os carvões ativados com KOH apresentaram melhor condutividade em relação ao ácido de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Nos estudos de adsorção dos carvões sem ativação (adsorção física), as taxas de remoção foram acima de 99% já na primeira hora de processo se mantendo constante no decorrer de 24h. Mesmo comportamento foi observado nos estudos de adsorção dos herbicidas Jaguar® e Trueno® nas concentrações estudadas usando CACS e carvão ativado comercial, apresentando remoção acima de 99 % instantaneamente, permanecendo estável até o final das 24h de reação.

Em sistemas de adsorção simultânea, a matéria orgânica não só compete com os micropoluentes pelos sítios de adsorção, mas também pode bloquear a sua passagem para os microporos, onde os micropoluentes são preferencialmente adsorvidos (EBIE, et al., 2001). O uso da água destilada contribuiu para a baixa ou nula atividade de competição pelos sítios de adsorção

A Tabela 4 apresenta as taxas de remoção dos carvões ativados quimicamente com  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , KOH e  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , na concentração de 2% ao longo de 24h. O carvão ativado com  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , apresentou melhor remoção em 24hs de ensaio (97,5%), seguido do carvão ativado com  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (96%), do carvão ativado com KOH (94,4%).

Tratamento	0 h	1 h	4 hs	20 hs	24 hs
$\text{H}_3\text{PO}_4$ 2%	$59,3 \pm 12,5^{\text{a}}$	$93,42 \pm 0,8^{\text{a}}$	$96,1 \pm 0,2^{\text{ac}}$	$97,5 \pm 0,2^{\text{ac}}$	$97,5 \pm 0,4^{\text{a}}$
KOH 2%	$65,8 \pm 1,2^{\text{a}}$	$92,8 \pm 0,1^{\text{a}}$	$92,3 \pm 0,3^{\text{a}}$	$94,2 \pm 0,3^{\text{a}}$	$94,4 \pm 0,2^{\text{b}}$
$\text{CH}_3\text{COONa}$ 2%	$54,6 \pm 9,3^{\text{a}}$	$79,7 \pm 10,2^{\text{b}}$	$83,5 \pm 2,7^{\text{b}}$	$84,3 \pm 3,1^{\text{b}}$	$96 \pm 1,1^{\text{a}}$
Carvão ativado comercial	$95,8 \pm 4,1^{\text{b}}$	$99,3 \pm 1,2^{\text{a}}$	$97,1 \pm 2,4^{\text{c}}$	$99,6 \pm 0,1^{\text{c}}$	$99,4 \pm 0,1^{\text{c}}$

Tabela 4 - Médias de remoção e graus de liberdade de tratamentos a 2% de concentração de CCS e carvão comercial

Fonte: Autoria própria, 2019.

Assim é possível afirmar que em relação ao carvão comercial, o carvão feito pela casca de soja apresentado possui uma boa taxa de remoção, possibilitando a utilização para adsorção do corante de azul de metileno, pois as taxas de remoção são maiores que 94% ao final do intervalo de 24 hs nas condições de temperatura e velocidade de agitação da água mencionadas.

## 4 | CONCLUSÃO

Foi possível caracterizar a biomassa e analisar a adsorção do carvão carbonizado e ativado com diferentes compostos químicos e diferentes concentrações, estudando a remoção de dois tipos de herbicidas ainda não divulgados na literatura e um corante têxtil.

Os resultados obtidos nos estudos com método de produção de carvão através da carbonização foram altamente satisfatórios, tendo como principal vantagem a quantidade de carvão produzido em função da quantidade de insumo utilizado e o menor custo de produção, pois quando comparados ao carvão ativado comercial estes possuem maiores gastos e uma maior demanda de processos.

Outro ponto que pode ter contribuído para esses resultados foi a ativação posterior à produção do carvão. Baseando-se em todos os resultados obtidos, pode-se concluir que dentre os ativantes estudados o  $H_3PO_4$  apresentou os melhores resultados. Foi capaz de remover 97,5% de azul de metileno, 99,9% dos herbicidas Jaguar® e Trueno®. Seguidos do  $CH_3COONa$  com 96% de remoção do azul de metileno, e 99,9% dos herbicidas Jaguar® e Trueno®.

É importante ressaltar que o fluroxipir e aminopiralide moléculas principais do herbicida Trueno®, ainda são pouco conhecidos seus efeitos toxicos para os organismos aquáticos ou mesmo sua persistência no meio ambiente, deve-se levar em conta que apesar de desconhecidos os efeitos desse herbicida, é necessário conhecer e aprimorar as soluções sustentáveis de descontaminação desse e de qualquer agrotóxico que são utilizados no meio.

## REFERÊNCIAS

ALVES A.R., AUGUSTO L., PASCOAL F., BRITO G., TRAJANO S., MARIA C., GOIS G.C. **Fibra para ruminantes : Aspecto nutricional , metodológico e funcional.** Pubvet 10:568–579. 2016.

BRIGANTE, J.; ESPINDOLA, E. L. G. **Limnologia fluvial:** Um estudo no Rio Mogi Guaçu. São Carlos: RiMa. 255p. 2003.

CONAMA. Resolução CONAMA Nº 357/2005- “**Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.**”. - Data da legislação: 17/03/2005 - p. 58-63 - Publicação DOU nº 053, de 18/03/2005.

EBIE, K.; LI, F.; AZUMA, Y.; YUASA, A.; HAGISHITA, T. **Pore distribution effect of activated carbon in adsorbing organic micropollutants from natural water.** Wat. Res. v. 35, n. 1, p. 167-179, 2001.

FERNANDES, F. L. **Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com  $ZnCl_2$  e fisicamente com vapor d'água: produção, caracterização, modificações químicas e aplicação na adsorção de íon cloreto.** Tese de doutorado. Programa de Pós-Graduação em Química - Universidade Federal da Paraíba. Paraíba. 116f. 2008.

FILHO, J. E. R. V.; FISHLOW A. **Agricultura e indústria no Brasil: inovação e competitividade.** Brasília : Ipea. p.305. 2017.

FUKUMOTO, A. A. F., KURODA E. K. **Seleção de carvões ativados para adsorção de microcistinas.** Revista Engenharia Sanitária Ambiental. vol. 24 no.2 Rio de Janeiro – RJ. Mar./ Apr. 2019.

GOEDERT, Bruna dos Santos Cunha. **Biossorção do corante têxtil reativo azul 5G comparando resíduos industriais casca de soja e serragem.** Dissertação (Mestrado em Tecnologias Ambientais) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira,90f. 2017.

HONORIO, J. F. **Emprego da casca de soja como adsorvente na remoção de corantes reativos têxteis.** (Dissertação de Mestrado) Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual do Oeste do Paraná. 114 p. 2013.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ . **Normas Analíticas: Métodos Físico-Químicos para Análise de Alimentos.** 4 ed. São Paulo. 2008.

LOUREIRO, L. F. **Avaliação da adsorção do herbicida 2,4-D em carvão ativado em pó e granular por meio de análises de isotermas de adsorção utilizando diferentes qualidade de água.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental), Programa De Pós-Graduação Em Engenharia Ambiental. Centro Tecnológico. Universidade Federal Do Espírito Santo.129f. 2012.

MOCELIN, C.; **Pirólise de lodo de esgoto sanitário: produção de adsorvente e óleos combustíveis.** Dissertação ( Mestrado em engenharia mecânica e de materiais) Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba. 113f .2007.

MORENO, R. M.; JUNIOR, E.C. A.; FRANCO, T. T. **Predição da porosidade e capacidade de adsorção em carvões ativados utilizando iodo e azul de metileno.** In: VI Congresso brasileiro de engenharia química em iniciação científica. São Paulo. 2005.

NG, C. et al. **Physical and chemical properties of selected agricultural byproduct-based activated carbons and their ability to adsorb geosmin.** Bioresource Technology, v. 84, p. 177-185, 2002.

OLIVEIRA JR., R. S. **Mecanismo de ação de herbicidas.** Cap. 7. Biologia e manejo de plantas daninhas.pg 141-192, 2011.

PERUZZO, L. C. **Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluentes da indústria têxtil em colunas de leito fixo.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina – USFC, Florianópolis, 2003.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. **The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation – For application on Proton Exchange Fuel Cell Membrane (PEFCM).** University of Illinois, Chicago. p.4-7, 2004.

SCHIMMEL, D. **Adsorção dos corantes reativos azul 5G e azul turquesa QG em carvão ativado comercial.** 2008. 83 f. Dissertação (Mestrado) – Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Toledo, 2008.

VARGAS, A. M. M. **Preparação e caracterização de carvões ativados obtidos a partir de vagens de Flamboyant (Delonix regia) mediante ativação química com NaOH.** Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2010.

YAHIAOUI, O. et al. **Evaluating removal of metribuzim pesticide from contaminated groundwater using an electrochemical reactor combined with ultraviolet oxidation.** Desalination. v. 270, p. 84–89. 2011.

# CAPÍTULO 21

## PARTÍCULAS DE P(BA-CO-MMA)/PMMA CONTENDO ÁCIDO ITACÔNICO OBTIDAS ATRAVÉS DA COPOLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO

Data de aceite: 01/09/2020

Data de submissão: 01/06/2020

**Leonardo Zborowski**

Universidade Estadual de Campinas  
UNICAMP  
Campinas - SP

**Daniela Beirão Porto**

Universidade Estadual de Campinas  
UNICAMP  
Campinas - SP

**Jesus Roberto Taparelli**

Universidade Estadual de Campinas  
UNICAMP  
Campinas - SP

**Lucia Helena Innocentini Mei**

Universidade Estadual de Campinas  
UNICAMP  
Campinas - SP

**Diego de Holanda Saboya Souza**

Universidade Federal do Rio de Janeiro  
UFRJ  
Rio de Janeiro – RJ

conter ácido itacônico. Os látices resultantes foram coagulados, secos e os polímeros secos foram caracterizados por teor de gel, além de suas propriedades térmicas e reológicas. Com a presença de ácido itacônico, houve aumento do teor de gel devido a um favorecimento na transferência de cadeia, além de aumento na estabilidade térmica e valores das propriedades reológicas, resultado do aumento da rigidez e da polaridade das cadeias.

**PALAVRAS-CHAVE:** Partículas core-shell, ácido itacônico, polimerização em emulsão.

P(BA-CO-MMA)/PMMA PARTICLES WITH  
ITACONIC ACID OBTAINED THROUGH  
EMULSION COPOLYMERIZATION

**ABSTRACT:** One manner of environmental impact reduction related to polymers is using monomers obtained from renewable sources, among them itaconic acid, used, among other applications, in emulsion polymerization. In this report, core-shell particles of poly (butyl acrylate-methyl methacrylate)/poly (methyl methacrylate) were obtained and may contain itaconic acid. Resulting coagulated, dried and resulting polymers were characterized by gel content, and in their thermal and rheological properties. With the presence of itaconic acid, there was a increase of the gel content due to increase in chain transfer, and also an increase in the thermal stability and rheological properties values, results of increase in chains rigidity and polarity.

**KEYWORDS:** Core-shell particles, itaconic acid, emulsion polymerization.

**RESUMO:** Um modo de redução do impacto ambiental relacionado a polímeros é o uso de monômeros obtidos a partir de fontes renováveis, entre os quais está o ácido itacônico, utilizado, entre outras aplicações, na polimerização em emulsão. Neste trabalho, foram obtidas partículas core-shell de poli(acrilato de butila-co-metacrilato de metila)/poli(metacrilato de metila) podendo

## 1 | INTRODUÇÃO

Com o aumento da procura por matérias-primas obtidas a partir de fontes renováveis, estimularam-se a obtenção e utilização de produtos químicos obtidos por produtos agropecuários. Um exemplo desses produtos é o ácido itacônico (Willke e Vorlop, 2004; Lee, *et. al.*, 2011), agente funcionalizante que encontra aplicação na fabricação de compostos bioativos para os setores agrícola, farmacêutico e medicinal (Okabe, *et. al.*, 2009; Vickers, *et. al.*, 2012). Além disso, é utilizado na polimerização em emulsão, que, por sua vez, é uma técnica de polimerização aplicada na produção de vários materiais poliméricos para diversos setores, tais como papel e celulose, tintas, revestimentos e química na construção civil, têxtil, adesivos, não-tecidos, tubos e conexões de PVC, plásticos de engenharia, entre outros (Barabadian, *et. al.*, 2007). Há trabalhos utilizando este ácido como elemento de funcionalização visando melhor compatibilização com outros polímeros (Mendizábal *et. al.*, 1999) ou visando a melhoria de propriedades do polímero obtido em comparação a um polímero sem funcionalização (Aguiar, *et. al.*, 1999; Rabelero, *et. al.*, 2013). No entanto, ainda há poucas publicações relacionadas a sua influência durante a polimerização em emulsão (Oliveira, *et. al.*, 2006; Mengmeng *et. al.*, 2008; Liu, *et. al.*, 2009). Assim sendo, tem-se por objetivo, com este trabalho, analisar a influência da presença do ácido itacônico na formação de partículas core-shell de poli(BA-co-MMA)/PMMA e em suas propriedades.

## 2 | EXPERIMENTAL

### 2.1 Materiais

Acrilato de butila, metacrilato de metila, persulfato de amônio, acetato de sódio, e biocida foram fornecidos pela Oswaldo Cruz Química (OCQ) e ácido itacônico, pela Vetta Química. Os surfactantes usados foram: Sipomer COPS-I (1-aliloxi-2-hidroxipropano sulfonato de sódio), fornecido pela Rhodia S. A. e Hostapal BVQ-9, alquilaril poliglicol éter sulfato de sódio, fornecido pela Clariant S. A. Trigonox AW 70, hidroperóxido de terc-butila, foi fornecido pela Akso Nobel S.A.; e Rongalit C, hidroximetilsulfinato de sódio, agente redutor, pela BASF S. A..

### 2.2 Polimerização em Emulsão

A polimerização em emulsão foi realizada em um reator de aço inoxidável, com capacidade máxima de 2,0 L e equipado com um agitador IKA RW 20, termopar do tipo K Gulterm 1200, da Gulton; coluna de refluxo; coluna graduada com válvula de controle de vazão para alimentação da emulsão e um banho termostático MA 159 da Marconi. A preparação da emulsão foi realizada em um bêquer de 2000

ml com agitador RW 18 S6 da IKA. As formulações das emulsões utilizadas estão apresentadas na Tabela 1.

	Core-Shell 1		Core-Shell 2		Core-Shell 3	
Temperatura (°C)	75		85		85	
Componentes (g)	Core	Shell	Core	Shell	Core	Shell
Água	264,98	113,56	264,98	113,56	264,98	113,56
Hostapal BVQ-9	41,83	17,93	41,83	17,93	41,83	17,93
Sipomer COPS-1	2,13	0,91	2,13	0,91	2,13	0,91
Acrilato de Butila	514,8	0	514,8	0	535,50	0
Metacrilato de Metila	90,72	259,2	90,72	259,2	94,50	270
Ácido Itacônico	25,20	10,8	25,2	10,8	0	0

Tabela 1. Formulações das emulsões dos sistemas core-shell P(BA-co-MMA/PMMA).

A polimerização foi realizada em duas etapas de acordo com o procedimento apresentado em trabalho anterior (Zborowski, *et. al.*, 2019). Na primeira etapa, para formação do núcleo, colocou-se a solução core 1 (251,07 g de água, 2,51 g de acetato de sódio e 0,18 g de persulfato de sódio) no reator que foi aquecido até a temperatura de reação e, então, iniciou-se a alimentação da emulsão core e, paralelamente, a solução 2 (43,04 g de água e 1,97 g de persulfato de amônio), em tempo total de alimentação de 3h e 30 min. Após este tempo, foi adicionada a solução número 3 (17,93 g de água e 0,36 g de persulfato de amônio), à temperatura constante durante 30 minutos, e depois resfriando o reator até a temperatura ambiente. Para a formação da camada externa, adicionou-se no reator com o latex da etapa 1, a solução shell 1 (107,60 g de água, 1,08 g de acetato de sódio e 0,08 g de persulfato de sódio) e elevou-se a temperatura do reator até a temperatura de reação. Após a temperatura de reação ser atingida, iniciou-se a alimentação do reator com a emulsão contendo o monômero e, simultaneamente, com a solução shell 2 (43,04 g de água e 1,97 g de persulfato de amônio), em tempo total de 1h e 30 min. Após, adicionou-se a solução shell 3 (7,69 g de água e 0,15 g de persulfato de amônio), e a temperatura de reação foi mantida durante 30 minutos. Depois, o reator foi alimentado com a solução shell 4 (2,56 g de água e 0,22 g de Trigonox AW 70) durante 15 minutos e, depois, com a solução shell 5 (2,56 g de água e 0,36 g de Rongalit C), contendo agente redutor, durante 5 minutos. Então, o reator foi mantido na temperatura de reação durante 30 minutos, e em seguida, resfriado até a temperatura ambiente.

## 2.3 Caracterização do Polímero Seco

Após a primeira etapa de polimerização, foram retiradas alíquotas dos látices resultantes e essas foram colaguladas com adição de etanol. Os pH dos látices foram medidos em um pHmetro AJX-522 da AJ Micronal. Após essa medição, os látices obtidos foram coagulados com adição de etanol. Depois da coagulação, foi feita a filtração do polímero e os resíduos de água e etanol foram evaporados à temperatura ambiente para evitar a degradação térmica do polímero. O polímero seco, obtido da primeira e da segunda etapa de polimerização foi caracterizado em seu teor de gel e em suas propriedades térmicas e reológicas. O teor de gel foi obtido através da extração Soxhlet, realizada de acordo com a norma ASTM D2765-11. A TGA foi realizada em um analisador TGA-50M, da Shimadzu, contendo balança microanalítica MX5 da Mettler Toledo, sob atmosfera inerte de N<sub>2</sub> com fluxo de 100 ml/min, em célula de alumina, e taxa de aquecimento de 10°C/min da temperatura ambiente até 700°C. A temperatura de transição vítreia (T<sub>g</sub>) foi obtida por DSC em um equipamento FP 90 da Mettler Toledo à atmosfera inerte (N<sub>2</sub>), com vazão de 50 mL/min, taxa de aquecimento de 10°C/min, em uma faixa de temperatura entre -100 e 160°C. As propriedades reológicas, por reometria de placas paralelas, em regimes permanente e oscilatório de cisalhamento, foram realizadas em reômetro de placas paralelas AR 2000, da TA Instruments, disponível no IMA-UFRJ, com diâmetro de placa de 25 mm, com espaçamento entre as placas de 1 mm, temperatura de 250°C e frequência no intervalo de 10<sup>-2</sup> - 10<sup>2</sup> Hz.

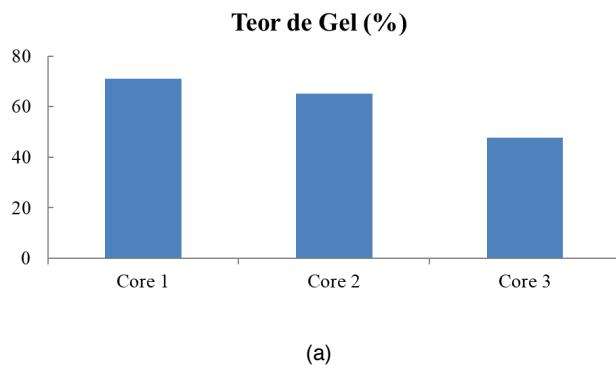
## 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

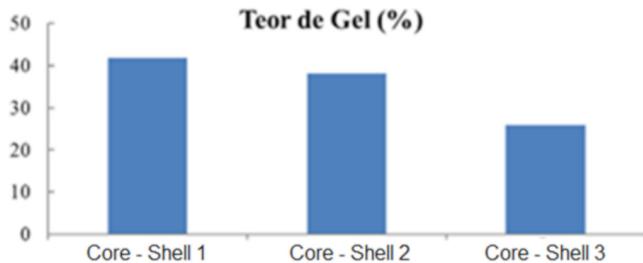
Comparando-se os resultados obtidos com os valores de pH dos látices (Tabela 2), observa-se que na formulação 2, o pH está ligeiramente superior e mais próximo do primeiro pKa do ácido itacônico, 3,85. De acordo com estudo anterior (Mendizábal, *et. al.*, 1999), sua incorporação atinge o valor máximo quando o pH da emulsão está próxima do pKa do monômero funcional. Isso pode justificar um possível maior nível de incorporação do monômero funcionalizante. Lembrando que a formulação 3 não possui ácido itacônico.

Formulações	pH Core	pH Shell
1	2,7	2,8
2	2,9	3,0
3	4,5	3,8

Tabela 2. Valores de pH das emulsões dos sistemas core-shell P(BA-co-MMA/PMMA).

É de domínio público que na copolimerização de acrilato de butila e metacrilato de metila pode-se obter alta percentagem de teor de gel. No caso de polimerização em emulsão de poliacrilato de butila, espera-se uma ligeira diminuição no teor de gel com o aumento da temperatura de polimerização. Utilizando-se um modelo de Monte Carlo, foi demonstrado que, em temperaturas mais baixas, a fração insolúvel de polímero e a massa molar da fração solúvel do polímero são mais elevadas. Assim, a solubilidade do polímero obtido é reduzida a temperaturas mais baixas. Isto ocorre devido à combinação de vários fatores, como menor coeficiente de transferência de cadeia intermolecular; menor coeficiente de terminação da cadeia por meio de combinação; inferior de conversão de monómeros a temperaturas mais baixas e reduzida taxa de terminação de bimolecular, o que conduz a uma redução drástica do número de partículas que têm dois ou mais radicais. Este fato pode justificar os resultados observados depois de comparar polímeros a partir de formulações Core 1 e Core 2. Comparando-se as formulações Core 2, com ácido itacônico, e Core 3, sem o agente funcionalizante, observa-se que o teor de gel do polímero obtido com a Formulação Core 2 é aproximadamente de 20% em comparação com a Formulação Core 3, o que indica que o ácido itacônico aumenta a taxa de transferência de cadeias, que conduz à reticulação de P(BA-co-MMA). Uma causa possível é devido à possibilidade de interação entre o ácido itacônico e iniciadores, o que reduz a eficiência da taxa de polimerização. Para as partículas obtidas na segunda parte da polimerização (Figura 1b), observa-se que com a presença do ácido itacônico, verifica-se um aumento de teor de gel, devido ao aumento do fenômeno de transferência de cadeia entre as cadeias poliméricas, aumentando a formação de ligações cruzadas, conforme outros estudos (Kohut-Zvelko, *et. al.*, 2009; Zborowski, *et. al.*, 2015), que já mostrava essa tendência.





(b)

Figura 1. Teor de gel das formulações utilizadas (a) após a primeira etapa e (b) após a segunda etapa de polimerização.

Na análise termogravimétrica (Figura 2), com a presença de ácido itacônico, aumenta-se a estabilidade térmica das partículas. Comparando as formulações Core-Shell 1 e Core-Shell 2 e entre Core-Shell 2 e Core-Shell 3, o onset da degradação térmica ocorre a uma temperatura maior para a formulação Core-Shell 2. Um dos motivos possíveis é o aumento da polaridade das cadeias, devido à presença de grupos carboxílicos, em possível correlação com os dados da Tabela 2 e ao nível de ligações cruzadas encontrado e apresentado na Figura 1b, que fazem com que as cadeias fiquem mais próximas umas das outras, necessitando maior energia e, portanto, maior temperatura para início da perda de massa, além de maior fração de polímero insolúvel e possível maior nível de ligações cruzadas, que aumenta a estabilidade térmica dos polímeros, pois se necessita maior energia para rompimento das cadeias poliméricas. Isso leva ao deslocamento do onset da curva termogravimétrica para temperaturas maiores.

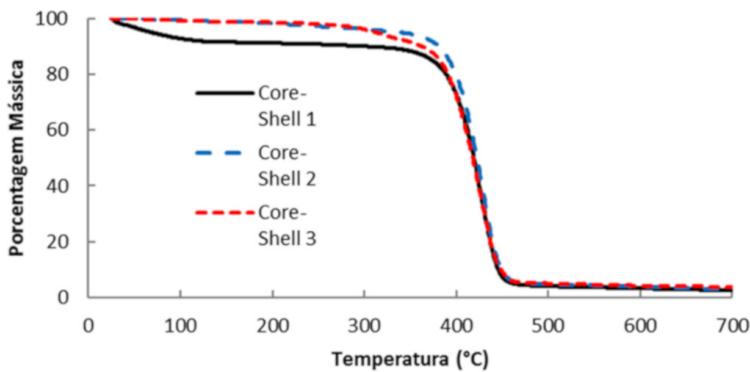


Figura 2. Termogramas de TGA para as formulações apresentadas.

Quanto à variação da  $T_g$ , observa-se um pequeno aumento com a presença de ácido itacônico, tanto nas partículas obtidas na primeira etapa de polimerização (Figura 3a) quanto nas partículas obtidas na segunda etapa de polimerização (Figura 3b). Uma comparação pode ser feita com estes resultados, em relação à presença de ácido itacônico. Observa-se que a presença do agente funcionalizante na formulação Core 2, com a presença de grupos carboxílicos que levam à formação de ligações intermoleculares de hidrogênio, leva ao aumento da temperatura de transição vítreia, pois aumenta a aproximação entre as cadeias e limita os movimentos de cadeias de polímero, em comparação com a formulação Core 3, sem presença de ácido itacônico. Estes resultados estão de acordo com os apresentados por outra referência (Rabelero, *et. al.*, 2013). Quanto às partículas obtidas após a segunda etapa de polimerização, na primeira transição vítreia, da fase elastomérica, a diferença entre os valores da formulação Core-Shell 2 e a formulação Core-Shell 3 é de aproximadamente 4°C. Essa diferença ocorre devido à presença de pontes de hidrogênio na formulação Core-Shell 2.

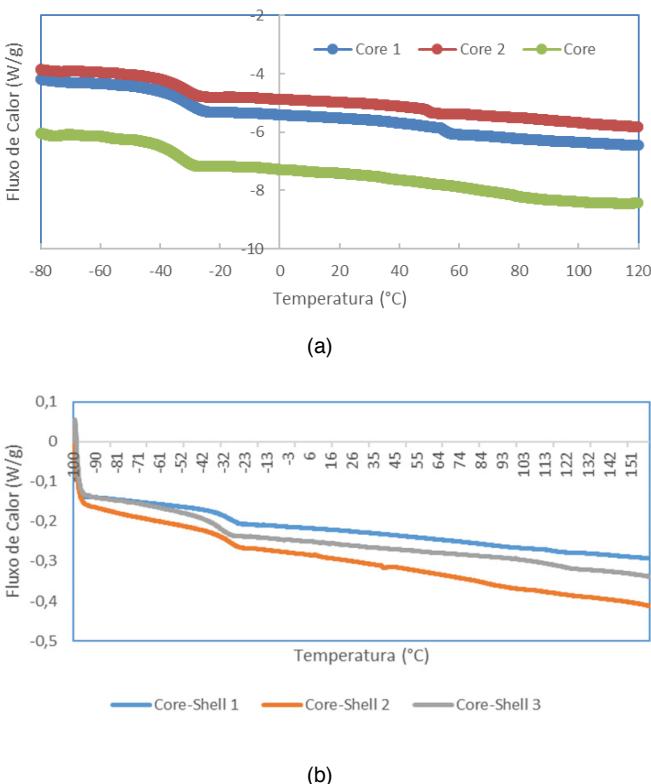
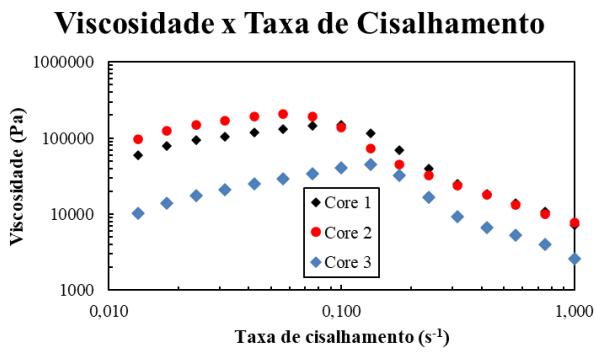
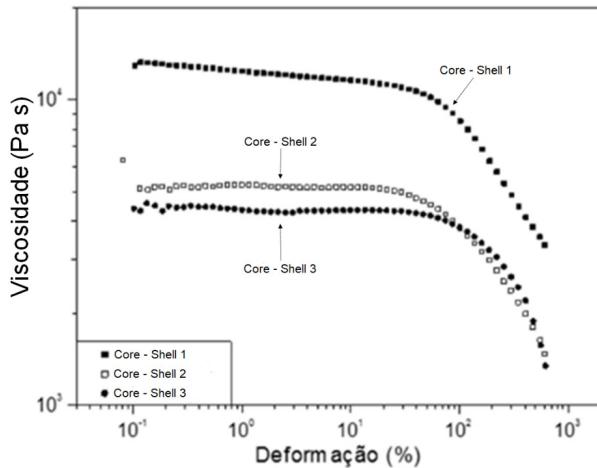


Figura 3. Termogramas de DSC para as formulações utilizadas (a) primeira etapa e (b) segunda etapa de polimerização.

O comportamento reológico de regime constante a baixas taxas de cisalhamento está apresentado na Figura 4. Comparando-se estes dados com os resultados apresentados na Figura 1, observa-se a mesma tendência nos resultados, tanto para os polímeros resultantes da primeira etapa de polimerização (Figura 4a) quanto os obtidos após a segunda etapa de polimerização (Figura 4b). No que diz respeito à influência do ácido itacônico, verifica-se um aumento da viscosidade do polímero a baixas taxas de cisalhamento com sua utilização. Uma possível justificativa é a presença de grupos carboxílicos presentes no agente funcionalizante. A presença de grupos carboxílicos aumenta a presença de pontes de hidrogênio, que por sua vez, aumenta a proximidade entre as cadeias poliméricas, mesmo que em baixa porcentagem, acarretando um aumento significativo da resistência ao fluxo. O possível aumento de teor de polímero insolúvel e de polímero com ligações cruzadas, verificado pelo teor de gel, também pode ser atribuído à presença do co-monômero funcionalizante. No platô Newtoniano, constata-se que o polímero resultante da formulação Core-Shell 1, temperatura de polimerização menor e com presença de ácido itacônico, apresentou o maior valor de viscosidade a baixas taxas de cisalhamento. Por outro lado, a formulação Core-Shell 3 apresentou menores valores no platô Newtoniano. Um dos motivos possíveis é a presença de ácidos carboxílicos nas formulações 1 e 2. Com esses grupos funcionais, há formação de pontes de hidrogênio que levam a uma maior aproximação entre as cadeias poliméricas, gerando resistência ao fluxo e, portanto, aumento a viscosidade. Outro motivo é o aumento do teor de gel. Esse aumento, devido ao aumento da formação de ligações cruzadas devido à transferência de cadeia durante a polimerização, também aumenta a resistência ao fluxo.



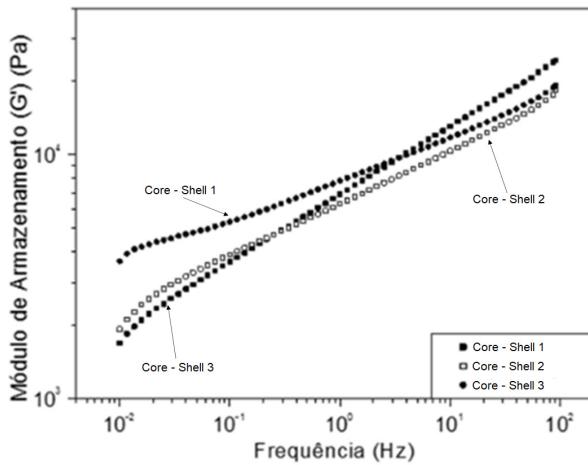
(a)



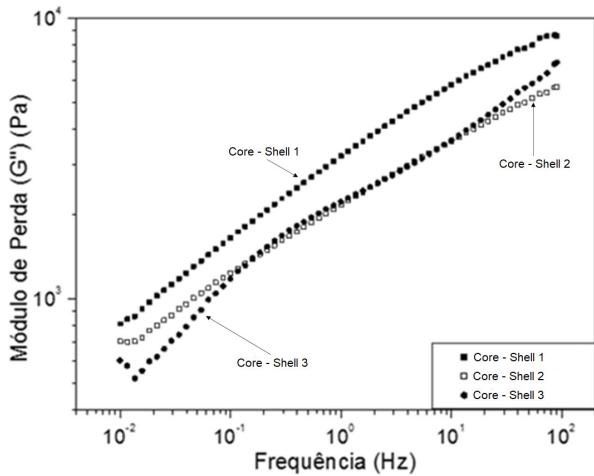
(b)

Figura 4. Viscosidade a baixas taxas de cisalhamento das formulações de P(BA-co-MMA/PMMA): (a) primeira etapa e (b) segunda etapa de polimerização.

Em relação à análise em regime oscilatório de cisalhamento (Figuras 5a e 5b), a formulação Core-Shell 1 possui os maiores valores de módulos de armazenamento e de perda a menores taxas de cisalhamento. Os principais possíveis motivos para isso são: o aumento do nível de ligações cruzadas e da polaridade das cadeias poliméricas com a presença de ácidos carboxílicos com a presença de ácido itacônico nessa formulação.



(a)



(b)

Figura 5. (a) módulo de armazenamento e (b) módulo de perda das formulações de P(BA-co-MMA/PMMA).

Tanto na primeira quanto na segunda etapa de polimerização para a formulação das partículas de P(BA-co-MMA/PMMA), houve influência do ácido itacônico durante a preparação das partículas. Com a presença deste monômero funcionalizante, houve aumento do teor de gel do material, indicando aumento da transferência de cadeia para o próprio polímero, que levou à formação de polímero insolúvel, podendo ser polímero com ligações cruzadas, além das pontes de hidrogênio presentes no polímero funcionalizado, que aumenta a aproximação entre as cadeias e leva também a maior dificuldade de separação dessas via solubilização com tetraidrofuran. Além disso, houve aumento da estabilidade térmica, da temperatura de transição vítrea e dos valores das propriedades reológicas. As possíveis justificativas são: aumento do nível de ligações cruzadas com a presença de ácido itacônico na formulação e o aumento da polaridade das cadeias poliméricas com a presença de grupos carboxílicos devido ao uso do agente funcionalizante durante a polimerização. Esse aumento da polaridade aproxima as cadeias poliméricas, aumentando a resistência das partículas sintetizadas.

## 4 | CONCLUSÕES

De acordo com os resultados, evidencia-se que o ácido itacônico, de uma forma geral, interfere nas propriedades dos polímeros obtidos tanto na primeira quanto na segunda etapa de polimerização. No caso deste trabalho, com sua presença, ocorre aumento no teor de gel, devido ao aumento da transferência de cadeia para o

próprio polímero, aumentando a probabilidade de formação de ligações cruzadas. A estabilidade térmica apresenta leve aumento, devido possivelmente ao aumento das ligações cruzadas e presença maior de ligações do tipo pontes de hidrogênio. As propriedades reológicas em regime oscilatório de cisalhamento também sofreram influência, aumentando seus valores devido ao aumento de polaridade das cadeias com a presença dos grupos carboxílicos e aumento de ligações cruzadas.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem às empresas fornecedoras dos reagentes utilizados, e ao CNPq pela Bolsa de Pós-Doutorado Junior.

## REFERÊNCIAS

- AGUIAR, A., GONZÁLEZ-VILLEGAS, S., RABELERO, M., MENDIZÁBAL, E., PUIG, J. E., Core-Shell Polymers with Improved Mechanical Properties Prepared by Microemulsion Polymerization, *Macromolecules*, v. 32, p. 6767 – 6771, 1999.
- BARABANDIAN, M. J., LA CAL, J. C., ASUA, J. M., Emulsion Polymerization, in: ASUA, J. M., **Polymer Reaction Engineering**, Ames, Blackwell Publishing, Ltd, 2007, cap. 6, p. 233-272.
- KOHUT-SVELKO, N., PIRRI, R., ASUA, J. M., LEIZA, J. R., Effect of Reaction Temperature on the Gel Content of Acrylic Latexes, *Macromolecular Reaction Engineering*, v. 3, p. 11-15, 2009.
- LEE, J. W., KIM, H. U., CHOI, S., YI, J., LEE, S. Y., Microbial production of building block chemicals and polymers, *Current Opinion in Biotechnology*. v. 22, p. 758 – 767, 2011.
- LIU, X. J., LI, H. P., LI, F., TIAN, R. X., LI, Q., Preparation of Core/shell Composite Latex Particles and Toughening Modification for Polyamide 6, *Advanced Materials Research*, v. 79 – 82, p. 2103 – 2106, 2009.
- LOCK, M. R., EL-AASSER, M. S., KLEIN, A., VANDERHOFF, J. W., Investigation of the Persulfate/Itaconic Acid Interaction and Implications for Emulsion Polymerization, *J. Appl. Polym. Sci.* 1990, 39, 2129.
- MENDIZÁBAL, E., HERNÁNDEZ, P. J., PUIG, J. E.; GANCHE-ESCAMILLA, G., KATIME, I., CASTAÑO, V., Effect of pH on the Mechanical Properties of Functionalized Polymers Prepared by Emulsion Polymerization, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 74, p. 3299 – 3304, 1999.
- MENGMEG, Y., C. HOU; L. YING; C. HENGLI; Z. WENYING; L. DONGMEI; C. XIANQIANG, Kinetics of suspended emulsion copolymerization of acrylonitrile with itaconic acid, *E-Polymers*, n. 37, p. 1 – 10, 2008.
- OKABE, M., LIES, D., KANAMASA, S., PARK, E. Y., Biotechnological production of itaconic acid and its biosynthesis in *Aspergillus terreus*, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, v. 84, p. 597 – 606, 2009.

OLIVEIRA, M. P., GIORDANI, D. S., SANTOS, A. M., The role of itaconic and fumaric acid in the emulsion copolymerization of methyl methacrylate and n-butyl acrylate, European Polymer Journal, v. 42, p. 1196 – 1205, 2006.

RABELERO, M., TRUJILLO, A., CEJA, I., CANCHÉ, G., MENDIZÁBAL, E., ESQUENA, J., SOLANS C., PUIG, J. E., Effects of the Functionalizing Agent, Itaconic Acid, on the Mechanical Properties of Microemulsion-Made Core/Shell Polymers, Polymer Engineering and Science, v. 53, p. 1529-1535, 2013.

VICKERS, C. E., KLEIN-MARCUSCHAMER, D., KRÖMER, J. O., Examining the feasibility of bulk commodity production in Escherichia coli, Biotechnol. Lett, v. 34, p. 585 – 596, 2012.

WILLKE, TH., VORLOP, K.-D. Industrial bioconversion of renewable resources as an alternative to conventional chemistry, Applied Microbiology and Biotechnology, v. 66, p. 131 – 142, 2004.

ZBOROWSKI, L., PORTO D. B., TAPARELLI, J. R., MEI L. H. I., Influência da Temperatura e do Ácido Itacônico na Copolimerização em Emulsão de Acrilato de Butila e Metacrilato de Metila em Processo Semi-Contínuo in Anais do 13º Congresso Brasileiro de Polímeros, Natal, 2015.

ZBOROWSKI, L., PORTO D. B., TAPARELLI, J. R., MEI L. H. I., SOUZA, D. H. S., SÍNTESE DE PARTÍCULAS DE P(BA-CO-MMA)/PMMA CONTENDO ÁCIDO ITACÔNICO VIA POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO, in Anais do 15º Congresso Brasileiro de Polímeros, Bento Gonçalves, 2019.

# CAPÍTULO 22

## PECTINA: UM SUBPRODUTO VALIOSO DA INDÚSTRIA CITRÍCOLA

Data de aceite: 01/09/2020

Data de submissão: 05/08/2020

**Camila Souza da Mata Losque**

Centro Universitário Estadual da Zona Oeste  
Rio de Janeiro – RJ

<http://lattes.cnpq.br/9757825651609891>

**Patrícia Reis Pinto**

Centro Universitário Estadual da Zona Oeste  
Rio de Janeiro – RJ  
<http://lattes.cnpq.br/4809250397093241>

**RESUMO:** A laranja é a fruta mais importante para a economia agropecuária no Brasil, e existem grandes indústrias que exportam suco concentrado no país. A quantidade de resíduo que essas indústrias produzem é alta, e existem vários meios de amenizar o impacto ambiental de modo sustentável e economicamente benéfico. A pectina é um polissacarídeo proveniente de frutas cítricas e parede celular de vegetais, o tipo de pectina proveniente da casca de laranja contém cerca de 150 a 500 unidades de ácidos galacturônicos parcialmente esterificados com grupos metoxilícios, unidos por ligações glicosídicas  $\alpha$ -1,4 em sua cadeia molecular. As pectinas constituem um grupo de substâncias com expressivo interesse pela indústria de alimentos. Estes compostos vêm sendo utilizados essencialmente na forma de pó, como ingrediente de grande valor, devido a sua capacidade de atuar como agente geleificantes. Além do emprego em alimentos, a pectina vem

sendo utilizada para remover metais tóxicos em soluções aquosas e como agente floculante no tratamento de efluentes, apresentando a vantagem de ser biodegradável e atóxica aos seres marinhos e humanos.

**PALAVRAS - CHAVE:** Laranja, pectina, geleificantes, alimentos.

### PECTIN: A VALUABLE BY-PRODUCT OF THE CITRUS INDUSTRY

**ABSTRACT:** Orange is the most important fruit for the agricultural economy in Brazil, and many industries export concentrated juice in the country. The amount of waste that these industries produce is high, and there are several ways to mitigate the environmental impact in a sustainable and economically beneficial way. Pectin is a polysaccharide from citrus fruits and vegetable cell walls, the pectin from orange peel contains about 150 to 500 units of galacturonic acids partially esterified with methoxy groups, joined by glycosidic bonds  $\alpha$ -1,4 in molecular chain. Pectins constitute a group of substances of significant interest in the food industry. These compounds have been used essentially in powder form as a valuable ingredient due to their ability to act as a glazing agent. Besides its use in food, pectin has been used to remove toxic metals in aqueous solutions and as a flocculant agent in the treatment of effluents, presenting the advantage of being biodegradable and non-toxic to marine and human beings.

**KEYWORDS:** Orange, pectin, gelling agents, food.

## 1 | INTRODUÇÃO

A laranja é um dos principais produtos que compõem a exportação agropecuária no Brasil, adapta-se facilmente à variedade de solo e clima, e ela é produzida praticamente o ano todo (Osorio *et al.*, 2015). É formada por gomos amarelo-claro, laranja e até vermelho, que é onde se armazena o suco da fruta. Por existirem várias espécies, sua acidez e seu sabor podem variar dependendo do tipo de laranja e do cultivo (Cabral, G., 2020). Suas partes separam-se em flavedo, que é a casca externa da laranja, o albedo que é a parte branca interna sob a casca, a membrana, que formam as partes que dividem a laranja por dentro dela e as vesículas onde estão os gomos e o suco como ilustra a Figura 1. Também existem as sementes entre suas vesículas.

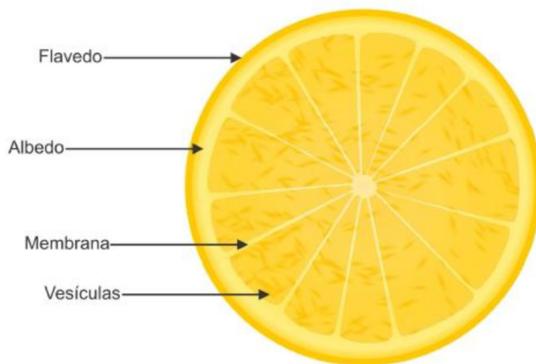


Figura 1 — Partes que compõem a laranja

Fonte: Fernandes I. J., 2013

A laranjeira é uma das árvores frutíferas mais conhecidas e cultivadas no mundo, é da família das rutáceas e seu fruto é híbrido, que teria surgido a partir da fusão entre a cimboa com a tangerina. A maioria das árvores cítricas é nativa da Ásia, entretanto a região onde originou-se a laranjeira é motivo de questionamento entre pesquisadores da área. O centro principal de origem dos cítricos seria o noroeste da Índia e da Birmânia, considerando a China como um centro de distribuição secundário. Algumas pesquisas apontam que cítricos teriam surgidos no leste asiático, onde a primeira descrição sobre os citrus aparece há 2000 a.C. na literatura chinesa, o nome científico *Citrus sinensis* se dá por causa da sua origem. O registro foi feito pelo imperador Ta Yu, era uma memória de seus conhecimentos agrícolas (Fernandes, B. C., 2010).

Por volta de 1850, técnicos em citricultura de Riverside na Califórnia usaram

os serviços diplomáticos norte-americanos que existiam no Brasil, e enviaram três mudas — que ficaram conhecidas aqui posteriormente como laranja Bahia — e nesse longo trajeto, apenas duas sobreviveram. A partir dessas duas, saíram as mudas que se espalharam pelo mundo. A ligação entre os Estados Unidos e o Brasil por causa da laranja Bahia foi essencial para início da citricultura nesses dois países. Em meados do século XIX, a laranja foi ocupando espaços rurais em Bragança, Campinas, Jacareí Limeira, Piracicaba, Sorocaba e Taubaté e também na cidade de São Paulo. Nos primeiros vinte anos, o cultivo da laranja conseguiu abranger grande área do Estado de São Paulo, que se tornou o maior produtor do Brasil (Fernandes, B. C., 2010).

Em contrapartida, o Brasil é o maior produtor de laranja do mundo, isso deve-se ao Estado de São Paulo, que lidera o *ranking* como o maior exportador de suco de laranja no mundo, e deve se manter ativo neste momento em que já se registra uma tendência mundial de crescimento no consumo da fruta, já que esta pode auxiliar no aumento da imunidade por ser um alimento em vitamina C. A OMS (Organização Mundial da Saúde) recomenda o consumo mínimo de 45 mg por dia da vitamina, e essa quantidade é atingida com a ingestão de uma laranja (Site Governo de São Paulo, 2020).

## 2 | IMPORTÂNCIA ECONÔMICA DO SETOR CITRÍCOLA

A safra de laranja (2019/20), que foi fechada em abril de 2020 do cinturão citrícola de São Paulo e Triângulo/Sudoeste Mineiro, foi de 386,79 milhões de caixas de 40,8 kg. Isso representa uma redução de 0,54% em relação à primeira estimativa da safra realizada em maio de 2019. Entretanto, a safra foi 35,3% maior em comparação ao mesmo período do ano passado (2018/19), que foram produzidas 285,98 milhões de caixas, isso evidencia o ciclo bienal de produção das laranjeiras, ocorre a cada dois anos safras maiores intercaladas com safras menores (Fundecitrus, 2020).

A produtividade analisada foi de 1.045 caixas por hectare, uma diminuição de seis caixas por hectare em relação à projeção inicial, porém continua sendo um recorde de produção. Esse fenômeno foi possível por consequência de diversos fatores positivos. Produtores, que renovaram pomares nas últimas décadas adotando altos níveis tecnológicos e forneceram tratos culturais adequados, e também o clima favorável possibilitou que as plantas atingissem o ápice do potencial produtivo em termos de frutos por árvore (Fundecitrus 2020).

Graças a esse impulso no crescimento da safra de laranja, a citricultura no Brasil registrou 48.196 novos empregados em 2019, crescimento de 9,46% em relação ao mesmo período de 2018, conforme expõe a Associação Nacional

dos Exportadores de Sucos Cítricos (CitrusBR) com as informações nos dados do Cadastro Geral de Empregados e Desempregados (Caged). O setor foi responsável por 7,48% de 644 mil novos postos de trabalho no Brasil em 2019 e contribuiu com 26,17% das 184,1 mil vagas abertas em São Paulo (Globo Rural, 2020).

Em 2019, a movimentação total de empregos no Estado de São Paulo foi de 94.263 operações. Desse total, foram 48.196 admissões e 46.067 demissões com um saldo positivo de 2.129 vagas. Os principais municípios geradores desses empregos são: Bebedouro, com 6.545 postos, Mogi Guaçu, com 6.034, Botucatu, com 5.793, Colômbia, com 5.240 e Santa Cruz do Rio Pardo, com 4.582 vagas (Folha Governo de São Paulo, 2020).

A estimativa da safra de laranja 2020/21 do cinturão citrícola de São Paulo e Triângulo/Sudoeste Mineiro é de 287,76 milhões de caixas de 40,8 kg. O volume projetado é 25,6% menor do que a safra anterior, que foi finalizada em 386,79 milhões de caixas, e 12,5% inferior à média dos últimos dez anos. É uma safra pequena, levando em consideração o potencial produtivo dos pomares (Fundecitrus, 2020).

Já se tratando do suco da laranja, a estimativa é de que a produção total na safra 2019/20, em toneladas, tenha somado 1.202.702 t de FCOJ (*frozen concentrated orange juice*). Um aumento de 37,4%, em relação à estimativa de produção do ano anterior. Desse volume total, aproximadamente 1.095.854 toneladas foram produzidas por empresas associadas a CitrusBR, 106.848 toneladas por empresas não associadas.

Na Figura 2, pode-se observar a quantidade em toneladas métricas de suco de laranja do Brasil pertencentes a indústria brasileira CITRUSBR em todo mundo (CITRUSBR 2020).

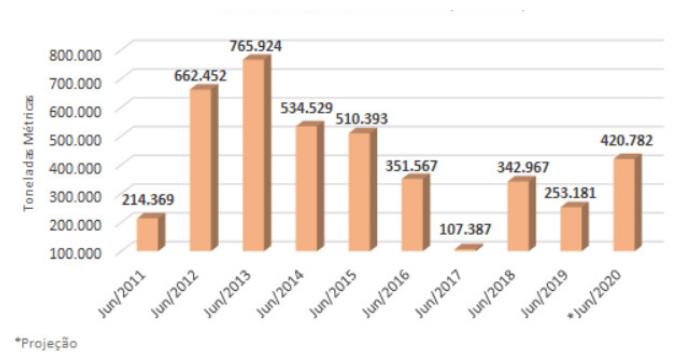


Figura 2 – Histórico da existência de estoques de suco de laranja brasileiro em poder dos associados da CITRUSBR no mundo – 30 de Junho

Fonte: CITRUSBR

As exportações de suco de laranja tiveram alta de 17% nos 10 primeiros meses da safra 2019/20 em comparação com o mesmo período da safra anterior. Em faturamento, o acréscimo é de 4,5%, com um total de US\$ 1,525 bilhão. Para a União Europeia, 25% a mais que o volume embarcado no mesmo período da safra anterior. Para o Japão, os embarques subiram entre julho de 2019 e abril de 2020. O faturamento cresceu 27%, somando US\$ 88,5 milhões (Secex, CITRUSBR, 2020).

### 3 | RESÍDUOS GERADOS DO PROCESSAMENTO DA LARANJA

No Brasil desde o início da década de 1970 realiza-se o aproveitamento dos resíduos de certas frutas, no entanto a busca por novas alternativas para este subproduto é de grande interesse, uma vez que os volumes de resíduos gerados são consideráveis. No caso da laranja os componentes de descartes são cascas, albedo, sementes, aparas e vesículas, e estes componentes possuem potencial econômico e nutricional elevados (Nascimento, *et al.*, 2013). De acordo com Licandro e Odio (2002), cerca de 40 a 60% do peso da laranja é considerado resíduo quando ela é processada para a obtenção do suco concentrado.

A Lei nº. 12.305 da Política Nacional de Resíduos Sólidos, sancionada em 2010, prevê que os resíduos deixem de ser definidos apenas como material de descarte, geradores de problemas ambientais e econômicos, e que estes possam ter um novo direcionamento na sociedade, seja em forma de coprodutos ou base para alguma outra finalidade. Ou seja, deve-se encontrar o máximo de possibilidades para o aproveitamento dos resíduos antes que eles possam finalmente ser descartados, a partir desse ponto, são chamados rejeitos os materiais que não possuem nenhuma viabilidade tecnológica e econômica para seu reaproveitamento (Fernandes *et al.*, 2013).

Os resíduos gerados pela laranja vêm sendo utilizados para complementar a ração de animais, mas também é possível utilizá-los como matéria-prima na produção e obtenção de coprodutos com bastantes aplicações nas indústrias alimentícias, como na produção de fibras dietéticas (pectina) ou outros compostos bioativos. O aproveitamento dos resíduos como matéria-prima envolve conhecimento das potenciais aplicações desse material, caracterização e identificação para designar o produto a fins benéficos de acordo com as necessidades (Osorio *et al.*, 2015).

Caracterizando os resíduos, existe a possibilidade de saber qual valor cada um teria e para onde cada parte poderia ser melhor designada. A casca da laranja contém 16,9% de açúcares solúveis — que são estes frutose, glicose e sacarose — 9,21% de celulose, 10,5% de hemicelulose e 42,5% de pectina como o componente mais importante. A pectina e as hemiceluloses são ricas em ácido galacturônico, arabinose, galactose e pequenas quantidades de xilose, ramnose e glicose. Devido

a uma rica composição em carboidratos solúveis e insolúveis, a pectina é um subproduto proveniente dos resíduos que tem alto potencial para ser utilizado em produtos com maior valor agregado. Existe uma solução amarela que é considerada descarte, ela é formada por proteínas, óleos essenciais, pectina, açúcares, ácidos orgânicos e sais. Esse líquido é bastante preocupante, pois tem alto índice de matéria orgânica, sendo assim um agente de grande potencial poluidor. Dos subprodutos da indústria citrícola, destacam-se: a farinha e os óleos essenciais da casca (utilizados como insumos na indústria de alimentos, bebidas, cosméticos e perfumes, essências aromáticas) e o farelo da polpa cítrica (destinado à produção de ração animal). A farinha da casca de laranja é um subproduto muito importante. Dentre suas finalidades pode ser utilizada para fins cosméticos em tratamento para esfoliação da pele, pois é rica em antioxidantes flavonoides que combatem o envelhecimento da pele. A farinha é obtida por meio da secagem dos resíduos sólidos da casca de laranja após o processo de extração do suco, e contém bastante pectina. No entanto, a pectina purificada tem aplicações mais abrangentes que a farinha da casca da laranja propriamente dita (Rezzadori K., Benedetti S., 2009).

A pectina é um subproduto do processo que possui alto valor agregado, no entanto, o grande investimento em equipamentos para a extração da pectina faz com que o custo da implantação desse sistema dificulte a implementação, o investimento para a instalação do sistema custa em torno de US\$ 1.000.000,00. Em contrapartida, o retorno econômico pode ser o quíntuplo ou mais comparado ao obtido pelo tratamento convencional de resíduos, além de gerar grande benefício ao meio ambiente, pois o impacto causado é reduzido em mais de 90% nos parâmetros de avaliação ambiental. A produção de pectina a partir dos resíduos do processamento de suco de laranja possui um rendimento aproximado de 16% em base seca. Caso gerem-se 8000 t de resíduos e estes forem submetidos à secagem até atingir 10% de umidade, levando em consideração que o rendimento na extração de pectina seja em torno de 30%, obtém-se aproximadamente 107 t de pectina. Ao final do processo para obtenção da pectina, o resíduo líquido gerado é esterilizado e pode retornar ao processo sendo reutilizado como meio de cultivo para fermentação submersa. A Figura 3 representa um esquema de aproveitamento do resíduo sólido que mostra o processo de obtenção da pectina (Rezzadori K., Benedetti S., 2009).

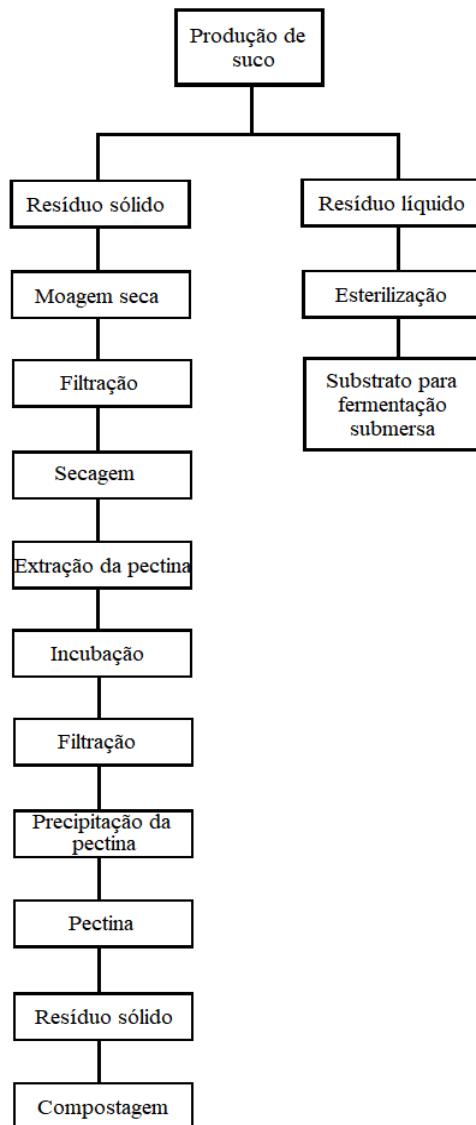


Figura 3 — Fluxograma das alternativas apresentadas para produção de pectina através dos subprodutos da indústria citrícola (Rezzadori K., Benedetti S., 2009).

#### 4 | PECTINA E SUA HABILIDADE GELEIFICANTE

A Pectina é uma fibra solúvel utilizada como gelificante na indústria alimentícia, e ela está presente, em maior quantidade, no albedo da laranja. Estudo verificaram que a pectina colabora com a diminuição da absorção de gordura, com a redução do colesterol e auxilia na perda de peso. Mas é na indústria alimentícia que ela possui destaque pois é um geleificante por excelência. Ela é empregada muitas

vezes para evitar efeitos de flotação indesejáveis nos preparados de frutas, também auxilia na textura de alimentos e no controle da sinerese. A associação de cadeias de pectina forma uma estrutura tridimensional que aprisiona moléculas de água e dá origem a formação dos géis. Dois fatores são preponderantes na formação dos géis de pectina, um deles é o peso molecular e o outro é o teor de esterificação e/ou metoxilação das unidades galacturônicas da molécula de pectina.

A pectina tem capacidade de formar géis em condições específicas sendo influenciada pelo pH, presença de sais, de açúcares e outros. Normalmente, a pectina forma gel com concentração de 1% m/v, mas pode variar de acordo com a origem da pectina. A formação desse gel tem relação com o tipo de pectina utilizada, que pode ter um grau de metoxilação alto ou baixo. A pectina ATM (alto teor de grupos metoxílicos) contém em sua estrutura mais de 50% das unidades galacturônicas esterificadas e/ou metoxiladas, já as pectinas com grau de metoxilação de até 50% são denominadas pectinas BTM (baixo teor de grupos metoxílicos). As pectinas intermediárias variam o seu grau de metoxilação entre 50% e 55% e apresentam características da pectina ATM e BTM, estas não necessitam de uma condição específica para a formação de gel. As condições mudam de acordo com tipo de pectina e o grau de metoxilação, e é possível verificar a influência simultânea desses parâmetros na formação do gel no gráfico apresentado na Figura 4 (Calliari, C. M., 2004).

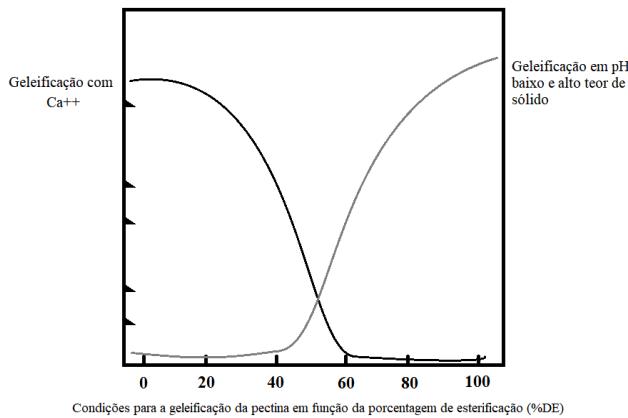


Figura 4 — Curva de geleificação das pectinas ATM e BTM com Ca++ e sólido

Muitas das formulações alimentares onde se emprega a pectina são doces. Isso significa que o teor de sólido nas formulações se referem, em sua maioria, a sacarose. Pectinas de ATM aliadas a altos teores de sacarose produzem géis mais rígido. A grande quantidade de sacarose reage com a água contida nas moléculas

de pectina, desidratando-as; isso possibilita a formação de ligações de hidrogênio entre as moléculas de pectina. Esse tipo de gel mais firme é bastante empregado na produção de geléias por conter boa quantidade de sacarose. A pectina de BTM forma um gel na presença de íons divalentes, pois formam ligações cruzadas entre os íons carboxílicos e íons  $\text{Ca}^{2+}$ , e estes também formam interações fortes com grupos OH. As condições de geleificação e velocidades da formação de gel das pectinas ATM e BTM podem ser observadas na tabela 1. (Calliari, C. M., 2004).

**Tabela 1** — Efeito do grau de metoxilação da pectina na velocidade de formação do gel

$^{\circ}\text{E} (\%)$	Requisitos para formação de gel			Velocidade de formação de gel
	pH	Sacarose (%)	Íon divalente	
>70	2,8-3,4	65	Não	Rápida
50-70	2,8-3,4	65	Não	Lenta
<50	2,5-6,5	Não	Sim	Rápida

Tabela 1 — Efeito do grau de metoxilação da pectina na velocidade de formação do gel

## 5 | PECTINA E MICROESTRUTURA

De uma maneira simplificada, a pectina cítrica é reconhecida como um polímero a base de ácido galacturônico, uma vez que esse monossacarídeo constitui cerca de 65% da molécula. No entanto, a sequência monomérica da cadeia desse polissacarídeo é bem mais complexa e ainda não foi totalmente elucidada. As pectinas comerciais são encontradas numa faixa de massa molar em torno de 35.000 a 120.000g/mol, isto é, bem menor quando comparado a outros polissacarídeos como o amido, por exemplo, que pode chegar a ordem de  $10^6\text{g/mol}$ . Mas quando comparamos a complexidade da microestrutura, a pectina é um polissacarídeo de estrutura extremamente complexa, constituído por mais de 10 tipos de monossacarídeos e diferentes tipos de elos de ligação tais como  $\alpha(1\rightarrow 4)$ ,  $\alpha(1\rightarrow 5)$ ,  $\beta(1\rightarrow 3)$ ,  $\beta(1\rightarrow 4)$  e  $\beta(1\rightarrow 6)$ . Participam da microestrutura, anéis piranosídicos e furanosídicos com diferentes anômeros. Na tentativa de se propor um modelo estrutural para a pectina que acomodasse as informações conhecidas até o momento surgiram as estruturas apresentadas na Figura 5 (a) e 5(b). Na Figura 5 (a), a estrutura é apresentada constituída de um copolímero alternado de ácido galacturônico e ramnose de onde partem grandes ramificações de cadeias de ácidos galacturônicos parcialmente metil (ou acetil) esterificados e também ramificações de homocadeias de galactose e arabinose, respectivamente. Outros açúcares em

menor quantidade também são encontrados (Canteri M H G, 2012).

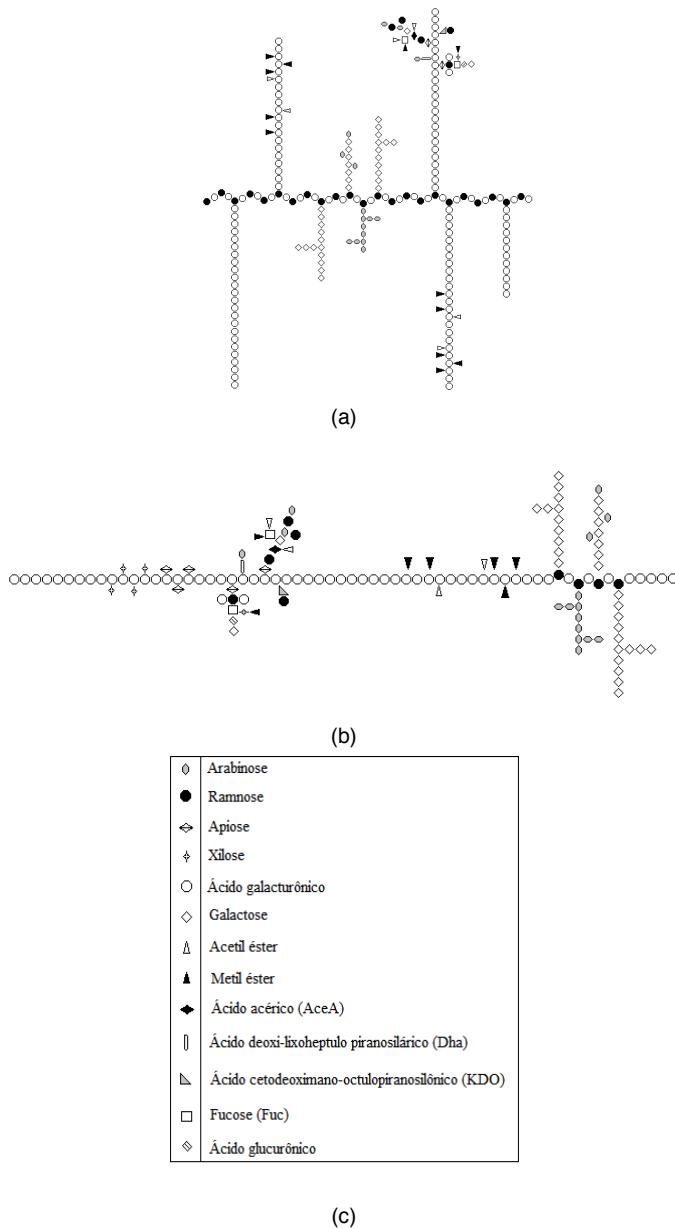


Figura 5 — Representação da cadeia péctica no modelo proposto (a); alternativa para a representação da cadeia em forma linear (b); simbologia (c)

Já o segundo modelo estrutural proposto representado pela Figura 5 (b), apresenta a molécula de pectina formada por uma longa cadeia principal constituída de ácido galacturônico parcialmente metil ou acetil esterificado de onde partem

ramificações curtas de homocadeias de galactose e arabinose, respectivamente. Outros açúcares em menor quantidade também são encontrados e compõe um sítio de maior especificidade da molécula (Canteri, M. H. G., *et al.* 2012).

A pectina é um subproduto da indústria citrícola muito versátil, podendo ser aplicada nos setores alimentícios e farmacêuticos em produtos de alto valor agregado. Esse fato em si já justifica as crescentes pesquisas em métodos que possibilitem o melhor aproveitamento dos subprodutos do processamento da laranja bem como a elucidação da microestrutura da molécula e seus efeitos na formação dos géis.

## REFERÊNCIAS

Ativo Saúde - “**Laranja: tipos, benefícios e melhor forma de consumir**” <https://www.ativosauder.com.br/beneficios-dos-alimentos/laranja/> - Acessado 10/04/2020.

CALLIARI, C. M., K. “**Extração Térmica, Química e enzimática de Pectina de bagaço de laranja**” Tese de mestrado, 2004.

CANTERI, M. H. G., WOSIACKI, G., MORENO, L. SCHEER, A. P., “**Pectina: da Matéria-Prima ao Produto Final**” Artigo científico, 2012.

CITRUSBR - “**Laranja e suco: Produtos e subprodutos**” Fonte: <http://www.citrusbr.com/> Acessado 11/04/2020.

FERNANDES, B. C. “**Desenvolvimento histórico da citricultura**”, Tese de doutorado, 2010.

FERNANDES, I. J., KIELING, A. G., BREHM, F. A., AGOSTI, A. M., MENDES, C. A. - “**Avaliação da Extração de Óleo Essencial do Resíduo Casca de Laranja**” Fórum internacional de resíduos sólidos, 2013.

Folha de São Paulo: “**Maior produtor de laranja e exportador de suco de laranja do mundo, SP deve manter setor ativo para atender demanda pela fruta rica em vitamina C**” Fonte: <http://www.cdrs.sp.gov.br/> Acessado em 31/04/2020

FUNDECITRUS “**Safra de laranja 2018/2019 é reestimada em 284,88 milhões de caixas**” <https://www.fundecitrus.com.br/comunicacao/noticias/integra/safra-de-laranja-20182019-e-reestimada-em-28488-milhoes-de-caixas/776> – Acessado em 11/02/2019.

Globo Rural “**Exportações de suco de laranja em fevereiro caem 33,44% em volume**” <https://revistagloborural.globo.com/Noticias/Agricultura/Laranja/> - Acessado em 02/03/2020

LICANDRO, G.; ODIO, C. E. DUGO, G. e DI GIACOMO, A. “**Citrus: The genus Citrus**” London: Taylor & Francis, cap. 11. 2002.

REZZADORI, K., BENEDETTI, S., “**Proposições para Valorização de Resíduos do Processamento do Suco de Laranja**” International Workshop Advances in Cleaner Production, 2009.

# CAPÍTULO 23

## PROJETO DE CERTIFICAÇÃO PARA PLÁSTICOS RECICLADOS NA INDÚSTRIA AUTOMOTIVA: DE REFUGO A RECURSO

Data de aceite: 01/09/2020

Data de submissão: 10/06/2020

**Ormene Carvalho Coutinho Dorneles**

Universidade Anhembi Morumbi (UAM)  
São Paulo – SP

<http://lattes.cnpq.br/4051603708147095>

**Daniel Coutinho Dorneles**

Instituto Mauá de Tecnologia  
São Paulo – SP

**RESUMO:** A crescente demanda por plástico reciclados fez surgir a necessidade da identificação de organizações que trabalham com gestão de qualidade, processos e controles de seus produtos e serviços, que também se preocupam, não somente com seus *shareholders* mas também com seus *stakeholders*, além da reputação positiva de suas atividades. Este artigo é uma reflexão sobre a iniciativa e relevância que a certificação do SENAPLAS, pode ter na utilização de novas aplicações automotivas – via plásticos reciclados – impactando positivamente a agenda de sustentabilidade junto ao mercado automotivo (montadoras, sistemistas, subsistemistas, moldadores e mercado de reposição), recicladoras e à sociedade como um todo, principalmente no cenário nacional, onde a reciclagem possui papel financeiro e social direto na parcela da sociedade mais carente de recursos. O selo de certificação SENAPLAS Produto, criado em conjunto pela ABIPLAST e a Câmara Setorial de Plásticos Reciclados,

com auditoria e certificação da ACEPLAS (acreditada pela EuCertPlast® – Entidade da União Europeia) e, em parceria com o SENAI (laboratório independente), tornou possível a implantação deste projeto, que possui como pilares conceitos da EuCertPlast®, do marketing 4.0 (Kotler, Kartajaya e Setiawan), de projetos ágeis (PMI, 2017), da matriz de materialidade e da economia circular. Os objetivos macro da certificação SENAPLAS são a validação, a garantia da qualidade do produto final, com controles e processos auditados (gerando valor, não apenas ao produto final, mas à imagem da organização) e acesso às melhores práticas de gestão. Concomitantemente, a certificação busca promover a demanda por materiais reciclados, incentivando os recicladores a investir na produtividade de processamento, impactando o mercado em todos os níveis, com divulgação em âmbito nacional pela ABIPLAST. Por último, e não menos importante, mostrar que o aumento da reciclagem automotiva é benéfico para recicladores, indústria de plásticos, meio ambiente e para a sociedade como um todo.

**PALAVRAS-CHAVE:** Certificação plásticos reciclados, Senaplas Produto, Certificação EuCertPlas®, plásticos reciclados na indústria automotiva, Aceplas certificadora EuCertPlas®.

**CERTIFICATION PROJECT FOR  
RECYCLED PLASTICS IN THE  
AUTOMOTIVE INDUSTRY: FROM WASTE  
TO RESOURCE**

**ABSTRACT:** The growing demand for recycled plastics has raised the need to identify

organizations that work with quality management, processes and controls of their products and services, which are also concerned, not only with their shareholders but also with their stakeholders, in addition to their positive reputation. This article is a reflection on the initiative and relevance that SENAPLAS Product certification may imply in the use of new automotive applications – via recycled plastics – positively impacting the sustainability agenda in the automotive market (automakers, systemists, subsystemists, molders and replacement market), recyclers and society as a whole, especially in the national scenario, where recycling has a direct financial and social role in the portion of society most lacking in resources. The SENAPLAS Product certification, created jointly by ABIPLAST and the Sectorial Chamber of Recycled Plastics, with audit and certification by ACEPLAS (certified by EuCertPlast® - Entity of the European Union) and, in partnership with SENAI (independent laboratory), made possible the implementation of this project, which has pillars concepts based on EuCertPlast®, marketing 4.0 (Kotler, Kartajaya and Setiawan), agile projects (PMI, 2017), materiality matrix and circular economy. Macro objectives of SENAPLAS Product certification are validation, quality assurance of the final product, with audited controls and processes (generating value, not only for the final product, but also for the organization's image) and access to best management practices. Concomitantly, the certification seeks to promote the demand for recycled materials, encouraging recyclers to invest in processing capacity, impacting the market at all levels, with nationwide dissemination by ABIPLAST. Last but not least, it demonstrates that the increase of recycling plastics in the automotive industry is beneficial for recyclers, the plastics industry, the environment and for society as a whole.

**KEYWORDS:** Recycled plastics certification, Senaplas Product, EuCertPlast® Certification, Recycled plastics in the automotive industry, Aceplas – EuCertPlast® Certifier.

## 1 | INTRODUÇÃO

As organizações estão expostas a um turbulento cenário com alto volume de informações e constante alteração de padrões de exigência mercadológica e social.

O modelo organizacional tradicional dos anos 1990 e 2000, de foco no resultado, ou no cliente, ainda é praticado atualmente por um número considerável de empresas. Por outro lado, organizações pioneiras estão trabalhando com afinco na oportunidade de buscar um equilíbrio entre lucro e sustentabilidade, em todos os níveis, e buscando o foco do cliente. Já não basta apenas um portfólio com produtos e serviços de qualidade. A conectividade alterou e alterará de forma radical o ambiente de gestão organizacional, forçando as empresas a buscarem novas ferramentas, práticas e métricas (Kotler, Kartajaya e Setiawan), para que estejam aderentes às necessidades e tendências de comunicação, de segurança, de saúde e mercadológicas.

O principal questionamento sobre as novas ferramentas de gestão está

baseado em como mensurar e comunicar os diferenciais que este novo modelo de gestão provê. Este *paper* traz uma das possibilidades emergentes para essa questão: as certificações como objetivo de salvaguardar o melhor do conteúdo das atividades produtivas em relação às novas tendências trazidas pelas mais recentes conquistas tecnológicas, novos problemas (como o Covid 19), e atuais desafios dos contextos social, ambiental, econômico e político.

Nesse sentido, uma abordagem sobre a crescente preocupação com a segurança, saúde, meio ambiente, e a sustentabilidade como um todo, devem direcionar missão, visão, valores e planos estratégicos corporativos para a necessidade de reciclagem de materiais plásticos, especialmente para as mais de 1000 empresas atuantes neste segmento no Brasil. Porém, essa reciclagem precisa seguir processos robustos e continuamente controlados, o que permite sua confiabilidade e qualidade assegurada.

Assim, a certificação é uma forma de comprovar esses aspectos, proporcionando também um documento que pode ser amplamente divulgado, criando um círculo virtuoso e incentivando outras empresas a se engajarem no mesmo sentido.

Esse movimento tem repercutido em companhias de pequeno, médio e grande portes em todo mundo. Exemplo disso é a certificação EuCertPlast® para plásticos reciclados. A agenda de certificação, abrange toda a gestão corporativa, assegurando a constância de processos, desde logísticos até qualidade final do reciclado. Assim gestão, meio ambiente, saúde e segurança dos trabalhadores, comunidade, modelo de negócios, são auditados e controlados, permitindo cumprir uma agenda econômica, aliada à governança sustentável.

Dante de tantas demandas, as empresas recicadoras necessitam definir uma ordem de prioridades na gestão de seus processos, e ainda identificar os aspectos mais relevantes para atuar, de acordo com critérios estratégicos de sua organização. Nesse sentido, a Fundação Dom Cabral sugere a utilização da matriz de materialidade, que tem se mostrado grande aliada, ao fornecer parâmetros de análise e validação dos principais focos de atuação no que se refere a uma agenda sustentável, respeitando o cenário e os objetivos específicos de cada organização.

Ou seja, o cenário atual da indústria de plásticos aponta para a patente oportunidade de reciclagem de materiais, levando em conta a lucratividade aliada à governança sustentável da empresa, assim como a segurança e saúde de seus colaboradores.

## 2 | APLICAÇÃO DA MATRIZ DE MATERIALIDADE

Transformar em ações as intenções de responsabilidade socioambiental

exige que a empresa se dedique a identificar os fatores que criem valor agregado ao negócio. Ou seja, é preciso priorizar as oportunidades e desenvolver toda a liderança no sentido da sustentabilidade, que lidam com temas ambientais e sociais, além da simples lucratividade organizacional.

Com o objetivo de auxiliar as empresas nessa tarefa, a Fundação Dom Cabral lançou um guia, chamado de “How-to de Sustentabilidade”, apresentando a “matriz de materialidade” (Fig. 1) para identificar os temas mais relevantes para cada empresa, em quatro etapas consecutivas: 1) Identificar os temas relevantes com os principais stakeholders, que tenham impacto direto no negócio; 2) Avaliar o benefício de cada tema para o negócio (p.ex.: custos, participação de mercado, preço, etc.); 3) Analisar a percepção dos stakeholders, identificando os temas de maior relevância para cada um deles (como clientes, distribuidores, governo, etc., conforme o ramo de atuação da empresa); 4) Montar uma matriz de “impacto no negócio” versus a “importância para os stakeholders”.

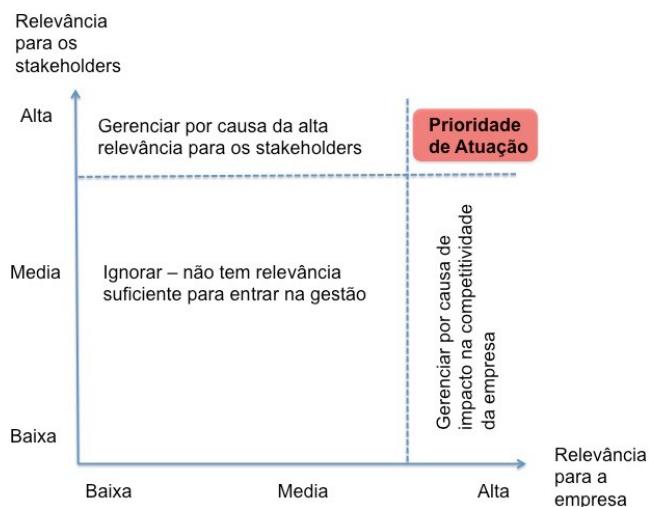


Fig. 1: Matriz de materialidade

Fonte: Fundação Dom Cabral, 2016.

A identificação dos principais temas pode levar em conta alguns parâmetros já utilizados, como o mapa de materialidade do *Sustainable Accounting Standards Board* (SASB), ou até mesmo exemplos de empresas que já realizaram o mesmo exercício, divulgados amplamente na internet. A partir de então, são definidos relatórios de controle específicos, visando o gerenciamento de riscos e o aproveitamento de oportunidades sustentáveis de negócio.

## **3 I NECESSIDADE DE RECICLAGEM**

### **3.1 Fator ambiental**

Com a necessidade de diminuição de resíduos sólidos, a reciclagem surge como única alternativa para diminuição e tratamento do legado gerado por centenas de anos de emissão de lixo sem o devido tratamento no meio-ambiente, devido ao amadorismo por parte de governos, indústrias e sociedade.

O Brasil é o quarto maior produtor mundial de plástico, e em contrapartida possui um índice de reciclagem de 1,28% (ou por volta de 10% segundo artigo :<https://ufmg.br/comunicacao/noticias/taxa-de-reciclagem-deplastic-no-brasil-ainda-e-muito-baixa>) contra uma média mundial de 30% nos principais países industrializados, como apontado por um estudo da WWF em mar/2019. Este mesmo estudo aponta o Brasil com o pior índice de reciclagem dentro do grupo dos BRICs.

### **3.2 Fator mercadológico**

O mercado de plástico reciclado no Brasil não possui incentivos relevantes por parte dos governos. Como por exemplo, a complexa estrutura tributária, pois hoje uma recicladora é tratada como indústria de transformação, pagando os mesmos impostos sobre matéria prima quanto se consumisse plástico virgem. Vale mencionar a inexistência de uma linha de crédito governamental para aquisição de maquinário para a mecanização da coleta, separação e processamento da matéria-prima, uma vez que Europa e China já possuem tecnologia avançada dedicada ao setor de reciclagem.

Outro agravante são os custos de transporte: produtores de matéria-prima e cooperativas em geral, possuem produção limitada e com baixo padrão de qualidade, o que acaba forçando as organizações a buscar matéria-prima em localizações mais distantes e, quando excede o limite estadual, a tributação pode ser ainda mais complexa.

Em consequência da baixa qualidade no padrão de fornecimento, gerado pela falta de uma certificação que garanta a qualidade exigida em seus processos de produção, a indústria automotiva, uma das mais atuantes e exigentes do mercado nacional, acaba não tendo opção a não ser especificar o plástico virgem para todos os seus projetos, inclusive nos que poderia utilizar plásticos reciclados, mais uma vez deixando de alimentar a cadeia da economia circular.

A grande oportunidade de mercado, está em alterar a percepção do plástico reciclado de ‘refugo’ para ‘recurso’, até mesmo para diminuir os custos e ajudar nos constantes descontroles do mercado de plásticos virgens, sempre impactados pela instabilidade na produção dos intermediários químicos, necessários a sua manufatura.

## 4 | A CERTIFICAÇÃO

O projeto de certificação SENAPLAS para plástico reciclado na indústria automotiva foi desenvolvido para garantir a qualidade dos processos de coleta, segregação e reciclagem de autopeças plásticas de forma sustentável e economicamente viável, buscando conceitos de gestão e ferramentas atualizados e baseados em referência internacional, conforme explicados a seguir.



Fig. 2: Selo Senaplas Produto

Fonte: Abiplast, 2020.

### 4.1 Eucertplast®

Principal referência do SENAPLAS, a EuCertPlast® é uma certificação da Comunidade Europeia adotada pela grande maioria das empresas de reciclagem de plásticos europeias, cujo mercado é considerado referência mundial nos quesitos de boas práticas e tecnologia para reciclagem em geral.



# EuCertPlast

## CERTIFICATE OF COMPLIANCE

This is to certify that:

**Company name**

has met the required standards for certification under the EuCertPlast Scheme for European Plastics Recyclers.

The Certification is valid until

**12/02/2018**

The recycling process and associated management systems for the waste plastic and site have been audited by [Auditor's name] from [Auditor's Company] in [Date] in [Country].

EuCertPlast Accredited auditor

Auditor's name  
Auditor's Company

Fig. 3: Exemplo de Certificação EuCertPlast®

Fonte: EuCertPlast®, 2020.

## 4.2 Abordagem ágil para os projetos de certificação

Os conceitos de projetos ágeis são aplicados desde o início da execução da auditoria, uma vez que, caso sejam identificados controles, processos ou execuções não conformes, o apontamento é feito para o responsável da organização, perante a

emissão de um relatório preliminar, permitindo uma rápida adequação de processos, procedimentos e/ou controles, em paralelo à continuidade da auditoria. Em casos complexos o auditor pode criar uma força tarefa, utilizando ferramentas como Scrum, Canvas, Kanban, Design Thinking para criação e execução de subprojetos para atendimento específico aos pontos não conformes e mais complexos.

### 4.3 Economia circular

O modelo de economia circular surge em 2002, pela citação do conceito “do berço ao berço” (Cradle to cradle), mencionada em um manifesto pelo arquiteto americano William McDonough e pelo engenheiro químico alemão Michael Braungart, que se tornou uma das obras mais influentes do pensamento ecológico mundial, sua adoção sendo considerada vital para que nosso planeta continue a existir ao longo das próximas décadas.

Além dos três pilares tradicionais da economia circular: meio ambiente, econômico e social (agora também incluindo segurança e saúde), a certificação considera um quarto pilar, o mercado, incluindo a forma de como desenvolver comercialmente uma atividade advinda da reciclagem de plásticos. Analisando o cenário atual, o projeto foi criado considerando riscos e oportunidades do mercado nacional, buscando a maior atuação e divulgação das organizações certificadas.

### 4.4 Marketing 4.0

Dentre os diversos ensinamentos passados na obra Marketing 4.0, de Kotler, Kartajaya e Setiawan (2017), fazendo uma provocação sobre o impacto da conectividade, dos desafios concernentes à segurança, saúde e do alto volume de informações moldando o comportamento do consumidor e de todo o mercado, as organizações devem estar atentas não somente ao seus produtos e serviços principais, mas também com o seu posicionamento social, com atenção a assuntos sensíveis e atuais, buscando alinhar a sua atuação à expectativa do mercado e da sociedade, buscando atingir os quatro “F’s”: Friends (Amigos), Family (Família), Fans (Fãs) and Followers (Seguidores), que são, na verdade, os principais responsáveis pelo sucesso no longo prazo dos mais diversos produtos, serviços, soluções e empresas.

O principal desafio é transmitir ao consumidor o propósito de empresa preocupada com a manutenção saudável do planeta, nos modos online e off-line. Ou seja, não basta apenas deixar de utilizar canudos plásticos, é preciso uma educação mais ampla, indicando formas adequadas de descarte e reciclagem, que garantirão um ambiente mais limpo.

Consumidores estão conscientes de que, consumir produtos e serviços, faz parte da vida em sociedade. Ou seja, o consumo é inerente à vida social. Mas, o

descarte e a reciclagem responsáveis, ajudam a construir o conceito coletivo de sustentabilidade.

Continuar crescendo e prosperar, é inerente e faz bem aos negócios. É preciso fazê-lo entretanto, sem exaurir os recursos, evitando exageros, tomando ações responsáveis, e seguindo o caminho do equilíbrio no consumo.

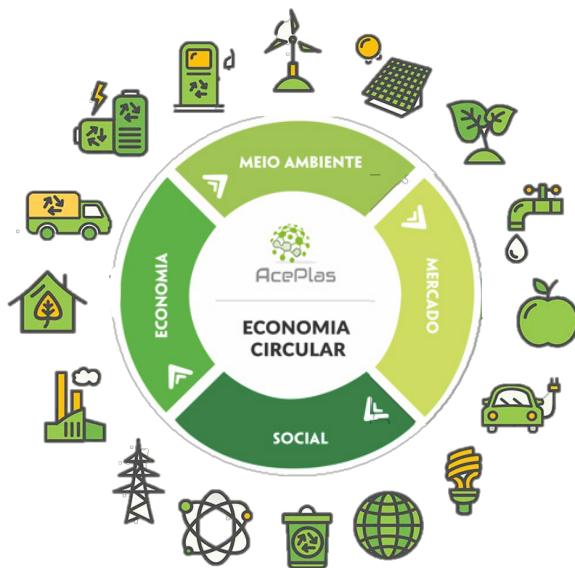


Fig. 4: Economia Circular

Fonte: Aceplas, 2020.

Pode parecer algo longínquo para as empresas nacionais, porém, do ponto de vista da reciclagem, 100% das empresas são elegíveis à admiração da sociedade, apenas por conta de seu negócio principal: estarem totalmente incluídas na economia circular.

É possível identificar variáveis no sistema de gestão e divulgação das ações da organização, como por exemplo, pelo entendimento de um problema social a resolver, que pode ser considerado seu propósito ou missão no que concerne à governança sustentável. Assim, é possível medir não somente o sucesso pelo retorno financeiro, mas também pela contribuição ao bem-estar geral no planeta.

Ao final das contas, uma empresa certificada, pode ser considerada uma empresa que está do lado certo: do bem e da cura do planeta.

## 5 | CONCLUSÃO

Tendo analisado os cenários local e internacional, faz-se entender que independentemente das ações e incentivos governamentais, a maneira mais rápida da indústria automotiva fomentar a reciclagem de resíduos plásticos é exigindo em seus projetos e de fornecedores a adoção de plástico reciclado certificado.

O SENAPLAS Produto – Selo de Certificação emitido pela Câmara Setorial de Plásticos Reciclados (vinculada à ABIPLAST) e pela certificadora Aceplas (certificada pela EuCertPlast - Entidade da União Europeia) e, em parceria com o SENAI (laboratório independente), tornou possível a implantação deste projeto de certificação junto às empresas recicadoras que poderão fornecer o plástico reciclado, aos sistemistas, sub-sistemistas, moldadores, e ao mercado de reposição, como uma opção formidável em termos de economia, opção sustentável, e solução para mitigar as constantes crises de preços e falta de plásticos virgens devido às variações nas produções de intermediários químicos.

A grande oportunidade de mercado, está em alterar a percepção do plástico reciclado de refugo para recurso na percepção dos principais *stakeholders* do setor automotivo.

## REFERÊNCIAS

ABIPLAST. Selo Senaplas Produto. Disponível em: <http://www.abiplast.org.br/senaplas/#>. Acesso em: 09/junho/2020.

ACEPLAS. Economia circular. Disponível em: <https://aceplas.org/>. Acesso em: 09/junho/2020.

CERTIFIED B CORPORATION. Disponível em: <https://bcorporation.net/>. Acesso em 22/maio/2019.

DESENVOLVIMENTO ÁGIL. Scrum. Disponível em: <https://www.desenvolvimentoagil.com.br/scrum/>. Acesso em: 22/maio/2019.

EUCERTPLAST. European Certification of Plastics Recycling. Disponível em: <https://www.eucertplast.eu/>. Acesso em: 09/junho/2020.

FUNDAÇÃO DOM CABRAL. Guia *How-to* Matriz de Materialidade. Núcleo de Sustentabilidade, 2016. Disponível em: [https://www.fdc.org.br/conhecimento-site/nucleos-de-pesquisa-site/Materiais/guia\\_howto\\_matriz\\_materialidade.pdf](https://www.fdc.org.br/conhecimento-site/nucleos-de-pesquisa-site/Materiais/guia_howto_matriz_materialidade.pdf). Acesso em: 20/maio/2019.

KOTLER, P; KARTAJAYA, H; SETIAWAN, I. Marketing 4.0. São Paulo: Sextante, 2017.

MCDONOUGH, William; BRAUNGART, Michael. Cradle to Cradle: Remaking the way we make things. Edição 2 ed. Inglaterra: Vintage, 2008.

*PMI. Um guia do conhecimento em gerenciamento de projetos. Guia PMBOK® 6a. ed. EUA: Project Management Institute, 2017.*

SASB: *Sustainability Accounting Standards Board. Materiality map*. Disponível em: <https://materiality.sasb.org/>. Acesso em: 20/abril/2019.

The Global Impact Investing Ratings System. Disponível em: <http://thenewmediagroup.co/the-global-impact-investing-ratings-system/>. Acesso em: 23/maio/2019.

WWF-Brazil. Brasil é o 4º país do mundo que mais gera lixo. Disponível em: <https://www.wwf.org.br/?70222/Brasil-e-o-4-pais-do-mundo-que-mais-gera-lixo-plastico>. Acesso em: 20/maio/2019.

# CAPÍTULO 24

## PROPRIEDADES DE COMPÓSITOS FABRICADOS COM RESÍDUO INDUSTRIAL, PROJETO E PROSPECÇÃO DE CUSTO DE PRODUÇÃO DE MOBILIÁRIO URBANO COM CONCEITO DE ECONOMIA CIRCULAR

Data de aceite: 01/09/2020

Data de submissão: 19/06/2020

**Fernanda Pereira de Castro Negreiros**

Universidade de São Paulo (USP)  
São Carlos – SP

<http://lattes.cnpq.br/1732644544185756>

**Paula Bertolino Sanzezzo**

Universidade de São Paulo (USP)  
São Carlos – SP

<http://lattes.cnpq.br/2083918758439539>

**Marcia Cristina Branciforti**

Universidade de São Paulo (USP)  
São Carlos – SP

<http://lattes.cnpq.br/3085986187491645>

**RESUMO:** O meio ambiente é prejudicado em um modelo de produção e consumo no qual a matéria prima advém da extração dos recursos naturais, e o destino final do produto é o descarte. A economia circular apresenta conceitos de ruptura com esse modelo, inserindo equilíbrio entre aspectos ambientais, sociais e econômicos. A reinserção de resíduos no processo produtivo é incentivada. O trabalho foi conduzido de forma a estudar compósitos de polipropileno e fibra de juta, fabricados com 50% em massa de resíduo industrial, para aplicação em mobiliário urbano. Para analisar os materiais em condições de intempéries foi realizado ensaio de degradação por envelhecimento natural, no qual as amostras ficaram seis meses expostas ao meio ambiente e avaliadas

antes e depois da exposição. A degradação foi avaliada por análise visual e espectroscopia no infravermelho. Propriedades mecânicas foram analisadas por ensaio de flexão e de tração. A molhabilidade foi caracterizada por ângulo de contato. Além disso, foi desenvolvido o projeto de um modelo de banco de praça, utilizando critérios de *design* sustentável que visam facilitar a reutilização do material ao fim da vida do produto. Os resultados referentes às propriedades mecânicas e de molhabilidade indicaram que o polipropileno foi mais afetado pela degradação do que o resíduo industrial. Os ensaios de inspeção visual e de espectroscopia no infravermelho evidenciaram a degradação do material após a exposição ao meio ambiente pelo aumento da rugosidade e presença de grupos carbonílicos. Referente a produção e comercialização do modelo de banco, foram obtidos dados de modelos comerciais e comparados com o do modelo proposto, demonstrando que os critérios utilizados no início do desenvolvimento do produto trouxeram benefícios ambientais, sociais e financeiros. Entretanto, devido aos inúmeros parâmetros industriais que influenciam no custo de produção, foi possível apenas estimar o valor do material utilizado na fabricação do banco proposto.

**PALAVRAS-CHAVE:** Resíduo industrial, Economia Circular, Mobiliário urbano, Degradação ambiental, Desenvolvimento sustentável.

# PROPERTIES OF COMPOSITES MANUFACTURED WITH INDUSTRIAL WASTE, DESIGN AND COSTING OF PRODUCTION OF URBAN FURNITURE WITH THE CONCEPT OF CIRCULAR ECONOMY

**ABSTRACT:** The environment is badly affected in a production and consumption model in which the raw material comes from the extraction of natural resources, and the final destination of the product is disposal. The circular economy introduce concepts of rupture with this model, inserting balance between environmental, social and economic aspects. The reinsertion of waste in the production process is encouraged. This work presents the study of composites made with polypropylene and jute fiber, manufactured with 50% w/w of industrial waste, for the application in urban furniture. For the analysis of the materials in weather conditions, a natural aging in weathering test was conducted, in which the samples were exposed for six months to the environment and evaluated before and after exposure. Degradation was assessed by visual analysis and infrared spectroscopy. Mechanical properties were analysed by flexion and tensile tests. The wettability was characterized by contact angle. In addition, a project for a bench model was developed, using sustainable design criteria in order to facilitate the reuse of the material at the end of the product's life. The results regarding the mechanical and wettability properties indicated the polypropylene was more affected by the degradation than the industrial waste. Visual inspection and infrared spectroscopy tests exposed the degradation of the material after exposure to the environment by the increase of roughness and the presence of carbonyl groups. Regarding the production and commercialization of the bench model, a market research was conducted. Data about the commercial models were compared with the proposed model, demonstrating the criteria used at the beginning of the product development brought environmental, social and financial benefits. However, due to the numerous industrial parameters that influence the cost of production, it was only possible to estimate the value of material used in the manufacture of the proposed bench.

**KEYWORDS:** Industrial waste, Circular economy, Urban furniture, Environmental degradation, Sustainable development.

## 1 | INTRODUÇÃO

O modelo de economia linear de produção e consumo é um dos maiores inimigos ambientais, pois ele é baseado no conceito de que os recursos naturais e energia são ilimitados e também que o meio ambiente é receptor de resíduos. Esse modelo segue um fluxo em que a matéria prima é extraída, transformada em produto, utilizada e então o produto é descartado. Desse modo, os resíduos são considerados inerentes ao processo produtivo e com a evidência dos problemas ambientais causados pelos mesmos, políticas de gestão de resíduos são exercidas como ação remediativa após a geração dos mesmos (TEIXEIRA; CÉSAR, 2005).

Tais medidas políticas de gestão encontram desafios conforme esse modelo de produção e de consumo cresce e assim aumenta a quantidade de materiais

descartados. Existem vários destinos para resíduos sólidos como incineração, aterro sanitário, lixões e reciclagem. Ainda assim, todas essas soluções podem causar impactos ao meio ambiente, como a produção de chorume que pode gerar contaminação de solos e corpos d'água em locais que não recebem tratamentos adequados como em lixões, emissão de gases poluentes com a incineração e também produção de outros resíduos durante processo de reciclagem (FOSTER; ROBERTO; IGARI, 2016).

Os problemas ambientais causados pelo acúmulo de resíduos urbanos e industriais são mais acentuados quando se trata de materiais com longo tempo de degradação no meio ambiente, por exemplo, os polímeros. Os polímeros são uma classe de materiais que está em constante crescimento no mercado atual, principalmente por possuírem boas características para diversas aplicações e baixo custo, porém vêm se mostrando como um problema ambiental por serem resistentes à degradação e encontrados com um alto volume em aterros sanitários (SPINACÉ; DE PAOLI, 2005). Colocando em evidência a questão ambiental que envolve o fim da vida dos produtos poliméricos, a busca por maneiras alternativas de utilização dessa matéria prima com o propósito de diminuir o impacto ambiental se apresenta como uma solução promissora.

Nesse cenário de consumo e considerando que os métodos de destinação dos resíduos não solucionam adequadamente os problemas ambientais, já que podem até mesmo causar outros, se fez necessária a inserção de um novo modelo produtivo que englobe o problema como um todo, não só a parte ambiental, mas também social e econômica. Nesse sentido, uma prática favorável é a economia circular.

O modelo de economia circular tem como proposta um fluxo cíclico de produção e consumo. Nesse fluxo, os resíduos são reinseridos no processo produtivo, e com isso diminui-se a extração de material virgem, resultando em benefícios ambientais (FOSTER; ROBERTO; IGARI, 2016). O modelo visa reestruturar as práticas econômicas produtivas, desenvolvendo a sustentabilidade e gerando crescimento econômico. A inserção do mesmo traz consigo conceitos de *design*, inovação e reeducação da relação da sociedade com o meio ambiente e o consumo. A sua proposta é o rompimento de paradigmas com todos os elementos que abrangem o processo produtivo (LEITÃO, 2015).

O propósito desse trabalho é incitar o pensamento crítico já no início do desenvolvimento do projeto de um produto, a respeito do destino final dos mesmos, incentivando a economia circular. Ao incorporar esse modelo, todas as etapas do processo produtivo precisam ser redesenhas levando em consideração a saúde do meio ambiente, aspectos sociais e a viabilidade econômica.

Nesse trabalho avaliou-se a possibilidade da utilização de material compósito,

produzido a partir de resíduos de uma indústria de tapetes, para aplicação em mobiliários urbanos. Essa classe de mercado foi avaliada como promissora para essa tecnologia (SANVEZZO; BRANCIFORTI; COSTA, 2019), mas, também foi escolhida por ser um campo que está diretamente ligado a ocupação dos espaços públicos e ao bem-estar da sociedade (BARATA; GERMER; GIULI; FERRÃO, 2016). Com isso, o intuito é não apenas trazer para perto da sociedade o modelo de economia circular revelando seus benefícios como modelo econômico, mas também relevar a qualidade dos produtos. Para isso, foram utilizados procedimentos que visam o *design* sustentável, juntamente com estudos sobre resistência mecânica e durabilidade desse material no meio externo.

## 2 | EXPERIMENTAL

### 2.1 Materiais

Os materiais compósitos ensaiados foram processados por extrusão, como descrito por Sanvezzo, Branciforti e Costa (2019). Esses materiais foram produzidos a partir de resíduo industrial (R) moído que foi cedido pela empresa Tapetes São Carlos. O resíduo é proveniente do processo de fabricação de componentes automotivos. Esses componentes foram produzidos por termoprensagem de fibras de polipropileno e fibras de juta com matriz de polipropileno, resultando em um compósito com composição de aproximadamente 40% em massa de fibras de juta e 60% em massa de polipropileno.

Foram processadas seis amostras com composições diferentes. A nomenclatura adotada e porcentagens em massa de cada componente presente na composição estão descritas na Tabela 1. O polipropileno homopolímero (PP) reciclado utilizado foi cedido pela empresa Polikem com índice de fluidez de 45 g/10 min a 230 °C e 2,16 kg de carga. Como aditivo foi utilizado nanocarbonato de cálcio (N) WINNOFIL® SPT, com tamanho de partícula de 50-100 nm e tratamento superficial com ácido esteárico, cedido pela empresa IMERYS. Como agente compatibilizante (C) foi utilizado o Fusabond® M603 da empresa DuPont. O *masterbatch* (M) foi preparado previamente por extrusão com composição de 70% em massa de PP e 30% em massa de N (SANVEZZO; BRANCIFORTI; COSTA, 2019).

Amostra	Polipropileno [%]	Resíduo [%]	Nanocarbonato de cálcio [%]	Compatibilizante [%]
<b>PP</b>	100	-	-	-
<b>PPM</b>	90	-	10	-
<b>PPR</b>	50	50	-	-
<b>PPRC</b>	49	50	-	1
<b>PPRM</b>	40	50	10	-
<b>PPRMC</b>	39	50	10	1

Tabela 1 - Composições em porcentagem em massa das amostras

Fonte: Sanvezzo, Branciforti e Costa (2019).

## 2.2 Métodos

Ensaio de degradação por envelhecimento natural foi conduzido segundo a norma ASTM D1435-13. Em um cavalete foram dispostos 60 corpos de prova na forma de gravata com dimensões de 167 x 12,7 x 3,2 mm, moldados por injeção (SANVEZZO; BRANCIFORTI; COSTA, 2019), sendo 10 de cada composição. O cavalete foi fixado com a face posterior para o norte, a 45º com a horizontal, na posição geográfica 21°59'54.2"S 47°55'39.7"W. O ensaio teve duração de 24 semanas, sendo necessário o monitoramento durante esse período para garantir a qualidade dos resultados. Após esse período foram retirados todos os corpos de prova para realização de ensaios avaliativos com os mesmos.

Ensaio mecânico de flexão foi realizado na máquina de ensaio INSTRON 5969 com carga de 5 kN e utilizando o software Bluehill 3, de acordo com a norma ASTM D790-15, seguindo procedimento A. Foram utilizados cinco corpos de prova de cada composição para cada ensaio, as dimensões dos corpos de prova foram de 70 x 12,7 x 3,2 mm com distância entre os apoios de 50 mm e velocidade de descida de 2 mm/min.

Ensaio mecânico de tração foi realizado na máquina de ensaio INSTRON 5969 utilizando o software Bluehill 3 segundo a norma ASTM D638-10, com velocidade de 5 mm/min até 20% de deformação e 100 mm/min até a ruptura. Foram ensaiados no mínimo 5 corpos de prova de cada composição, com dimensões de 167 x 12,7 x 3,2 mm.

Ensaio de ângulo de contato foi realizado duas vezes no mesmo corpo de prova para cada amostra. Em cada ensaio foi depositada uma gota de água de aproximadamente 5 e capturadas 40 imagens após a deposição da gota, com um intervalo de 16 ms entre cada imagem. As gotas foram depositadas sobre os corpos de prova com o auxílio da seringa de 1 ml da marca Hamilton. O equipamento utilizado foi o CAM 101 da marca KSV Instruments e utilizando o software CAM 2008

da mesma marca. A máquina usada na captura das imagens foi a DMK 21AF04 da marca The Imaging Source.

Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi realizada no equipamento Spectrum 100 com Universal ATR Sampling Accessory, utilizando o software Spectrum da marca PelkinElmer. Os corpos de prova foram posicionados com a superfície exposta ao meio ambiente voltada para o cristal, em cada corpo de prova foram realizadas 16 varreduras em uma faixa espectral de 4000 a 550 cm<sup>-1</sup> de número de onda e resolução de ± 4 cm<sup>-1</sup>.

No trabalho de Sanvezzo, Branciforti e Costa (2019) foi aplicada a metodologia do *Technology Roadmapping* (TRM) a fim de prospectar possíveis produtos e mercados para o novo material desenvolvido. Segundo critérios como grau de interesse por parte de especialistas em iniciar um negócio, valor agregado e servitização, a família de produtos que mais teve pontos positivos foi a de mobiliário urbano. Com o propósito de estudar e embasar essa aplicação, baseando-se nos conceitos de economia circular, foi projetado um modelo de banco de praça.

O projeto de qualquer produto que irá ser produzido e posteriormente comercializado tem que ser desenhado atendendo alguns critérios. Na ótica do usuário o produto precisa ter uma utilidade, assim o projeto tem que garantir que o produto cumpra sua função. Para isso, o produto precisa ser usável e esteticamente desejável, atendendo o usuário durante a utilização do mesmo e estando de acordo com as expectativas estéticas. Na perspectiva industrial, o produto tem que ser de fácil produção, ou seja, as etapas produtivas precisam ser facilitadas, e por fim, ser vendável. Portanto, é essencial entender os custos de produção e o mercado do produto (TEIXEIRA; CÉSAR, 2005).

Questões ambientais e de ciclo do produto na indústria também precisam ser considerados com o propósito de que esse produto faça parte de um modelo de negócio baseado em economia circular. Alguns critérios foram inseridos no desenvolvimento do modelo de banco de praça considerando *design* sustentável, levantando pensamento crítico sobre o destino final do produto e como favorecer a reutilização do mesmo após o término de seu uso.

Os principais critérios considerados nesse trabalho foram: a utilização de material fabricado a partir de resíduo industrial, contendo 50% em massa de sua composição o resíduo; utilização de apenas um tipo de material no produto, utilizando técnicas de encaixe para fixação, retirando a necessidade de outro material para essa função, o que facilita muito na reutilização do produto por meio da indústria posteriormente ao seu uso, pois não há contaminação com outros tipos de materiais; e a produção dos componentes do produto utilizando apenas um processo produtivo. Nesse caso foi estabelecido produzir todos os componentes por meio do processo de extrusão, sem a necessidade da utilização de outra etapa,

como exemplo de moldagem por injeção, o que resulta em menor custo de processo e menor consumo de energia pois utiliza menos etapas.

O modelo de banco proposto é constituído por ripas com seção transversal de 50 x 50 mm. São seis ripas com comprimento de 450 mm, sendo quatro apoios verticais e dois apoios horizontais que ficam nas extremidades - cada uma dessas ripas têm volume de 1.125.000 mm<sup>3</sup>; e outras três ripas com comprimento de 1500 mm, que compõem o assento - cada uma dessas ripas têm volume de 3.750.000 mm<sup>3</sup>. As dimensões do banco como um todo são: 1500 mm de largura, 450 mm de altura e 450 mm de profundidade. O volume total do banco é de 18 m<sup>3</sup>. A Figura 1 mostra o modelo do banco projetado no software Solid Edge com detalhe destacando o encaixe das ripas.

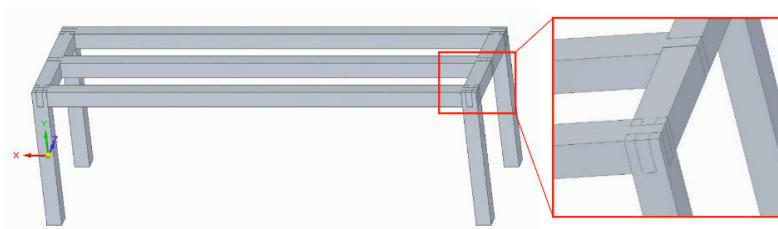


Figura 1 – Modelo do banco em desenho assistido por computador

### 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como o objetivo principal desse trabalho foi o estudo da aplicação desses materiais em um produto, cujo desempenho mecânico é fundamental durante o uso, foi avaliada a degradação dos materiais com o intuito de refletir possíveis perdas de propriedades que interfiriam na estrutura e na durabilidade do produto. Com esse propósito, depois de seis meses em que os corpos de prova estiveram expostos às condições climáticas diversas, foram realizados alguns ensaios os quais foram discutidos a seguir.

A primeira análise realizada foi a visual. Trata-se de um ensaio simples e não destrutivo, que consiste na observação visual da superfície do produto. Nesse caso foi realizado o ensaio visual direto, a olho nu, quando a peça permite que o observador se posicione a uma distância e ângulo satisfatórios para a análise. A comparação foi feita e imagens fotográficas foram registradas dos corpos de prova depois da exposição ao meio externo, sendo possível observar e comparar a região que foi exposta e a que não foi exposta às intempéries.

Os corpos de prova foram colocados no cavalete de forma que uma região ficou exposta às condições externas climáticas e outra região, na garra, ficou

protegida, como é possível observar na Figura 2. Comparando os corpos de prova antes e depois do ensaio de degradação por envelhecimento natural, por meio das Figuras 2 a) e 2 b), respectivamente, foi possível observar uma diferença de coloração nos corpos de prova. Visualmente todas as amostras apresentaram coloração mais clara depois da exposição.



Figura 2 - Corpos de prova a) antes e b) depois do ensaio de degradação por envelhecimento natural.

Para melhor visualização, a Figura 3 a) mostra imagem do corpo de prova de uma amostra com resíduo (PPRMC). Nota-se nitidamente uma diferença de coloração entre a região exposta e a região não exposta às condições do meio ambiente. A região exposta apresenta uma coloração mais clara, cinza. A Figura 3 b) da amostra sem resíduo (PPM) também revela a diferença entre as regiões, sendo que nesse caso a parte que foi exposta ao meio ambiente apresenta coloração mais branca em relação a parte não exposta.

Outra mudança característica é a diferença na textura. A parte que foi exposta apresenta superfície mais rugosa em relação a parte não exposta. A fotodegradação sofrida pelo polímero, causa cisão de moléculas e rejeição de pequenas partículas. Devido a degradação o PP torna-se quebradiço e ao sair da superfície outras partículas ficam mais expostas conferindo assim a rugosidade (RABELLO; WHITE, 1997). Comportamento semelhante foi observado para as demais amostras com resíduo, ou seja, para as amostras PPR, PPRC e PPRM.

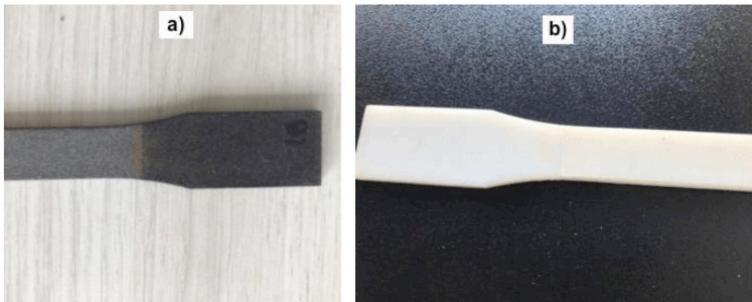


Figura 3 – Imagens dos corpos de prova das amostras a) PPRMC e b) PPM depois da exposição à degradação por envelhecimento natural.

A partir do ensaio mecânico de flexão foram obtidas as propriedades de tensão de ruptura e módulo elástico. Os valores calculados, e seus respectivos desvios padrão, para os corpos de prova ensaiados antes da exposição à degradação, foram apresentados na Tabela 2. Na Tabela 3 foram apresentados os resultados para os corpos de prova ensaiados depois da exposição.

Amostra	Tensão de ruptura [MPa]	Módulo elástico [MPa]
<b>PP</b>	$31,30 \pm 0,98$	$996,07 \pm 8,23$
<b>PPM</b>	$34,38 \pm 0,88$	$1.194,18 \pm 10,90$
<b>PPR</b>	$39,81 \pm 0,94$	$2.403,40 \pm 35,27$
<b>PPRC</b>	$36,46 \pm 1,24$	$2.435,52 \pm 77,54$
<b>PPRM</b>	$34,98 \pm 0,54$	$2.745,40 \pm 44,42$
<b>PPRMC</b>	$33,79 \pm 0,35$	$2.451,37 \pm 23,97$

Tabela 2 - Propriedades mecânicas em flexão antes da exposição à degradação

Amostra	Tensão de ruptura [MPa]	Módulo elástico [MPa]
<b>PP</b>	$22,60 \pm 0,80$	$992,29 \pm 93,15$
<b>PPM</b>	$16,69 \pm 0,78$	$1.024,54 \pm 116,25$
<b>PPR</b>	$39,62 \pm 0,63$	$2.365,81 \pm 45,19$
<b>PPRC</b>	$36,36 \pm 1,30$	$2.485,57 \pm 36,86$
<b>PPRM</b>	$33,38 \pm 0,45$	$2.757,33 \pm 30,07$
<b>PPRMC</b>	$33,12 \pm 0,29$	$2.487,11 \pm 15,92$

Tabela 3 - Propriedades mecânicas em flexão depois da exposição à degradação

Comparando os dados antes e depois da exposição observou-se que para as amostras sem resíduo (PP e PPM), a tensão de ruptura apresenta uma queda relativamente expressiva, enquanto que o módulo de elasticidade sofre uma

queda sutil.

No caso das amostras com resíduo (PPR, PPRC, PPRM e PPRMC) observou-se que, analisando uma mesma composição, a tensão de ruptura e o módulo de elasticidade apresentaram valores próximos. A partir dessas observações foi possível evidenciar a influência da fibra de juta no aumento da resistência mecânica das amostras. Foi também possível constatar que o material que sofreu mais degradação nas condições do ensaio de envelhecimento natural foi o polímero, já que as amostras sem o resíduo mostraram maior queda nas propriedades em flexão.

A avaliação das propriedades mecânicas dos materiais compósitos por ensaio de flexão em condições antes e após a degradação por exposição ao meio ambiente são imprescindíveis para a caracterização desses materiais quanto a flexão. As propriedades avaliadas são muito relevantes para a aplicação em mobiliários urbanos, principalmente quando o produto for solicitado por meio de tensões que o levem à flexão, e assim, os dados podem ser considerados nos cálculos estruturais. Além disso, a partir dos resultados dos ensaios adquiridos após a exposição à degradação por seis meses em comparação aos resultados antes da exposição, conclui-se que houve pouca perda de resistência à flexão nesse período de tempo, o que é um excelente resultado.

A partir do ensaio de tração realizado nas seis amostras foram obtidos os parâmetros de limite de escoamento, deformação na ruptura e módulo elástico. Na Tabela 4 observam-se os dados obtidos e seus respectivos desvios padrão para as amostras antes da exposição ao meio ambiente. Os dados obtidos após a exposição ao meio ambiente estão dispostos na Tabela 5.

Amostra	Tensão de Escoamento [MPa]	Deformação na ruptura [%]	Módulo Elástico [MPa]
<b>PP</b>	$25,80 \pm 0,17$	$434,60 \pm 32,40$	$1.148 \pm 26$
<b>PPM</b>	$25,79 \pm 0,53$	$61,00 \pm 4,30$	$1.360 \pm 35$
<b>PPR</b>	$27,27 \pm 0,22$	$5,40 \pm 0,30$	$2.702 \pm 63$
<b>PPRC</b>	$26,60 \pm 0,27$	$4,00 \pm 0,10$	$2.913 \pm 34$
<b>PPRM</b>	$25,54 \pm 0,45$	$3,10 \pm 0,10$	$3.291 \pm 28$
<b>PPRMC</b>	$26,00 \pm 0,25$	$2,70 \pm 0,20$	$3.097 \pm 31$

Tabela 4 - Propriedades mecânicas em tração antes da exposição à degradação

Amostra	Tensão de Escoamento [MPa]	Deformação na ruptura [%]	Módulo Elástico [MPa]
<b>PP</b>	$13,71 \pm 0,60$	$1,98 \pm 0,11$	$1.221,06 \pm 42,85$
<b>PPM</b>	$12,37 \pm 0,42$	$1,37 \pm 0,09$	$1.333,88 \pm 19,03$
<b>PPR</b>	$23,70 \pm 0,41$	$5,23 \pm 0,30$	$2.536,43 \pm 7,81$
<b>PPRC</b>	$23,53 \pm 0,54$	$4,41 \pm 0,34$	$2.635,77 \pm 25,49$
<b>PPRM</b>	$19,81 \pm 0,60$	$3,12 \pm 0,24$	$2.999,47 \pm 31,65$
<b>PPRMC</b>	$20,72 \pm 0,28$	$2,89 \pm 0,71$	$2.751,75 \pm 33,24$

Tabela 5 - Propriedades mecânicas em tração depois da exposição à degradação

Um fator relevante são as fraturas ocorridas no ensaio depois da exposição para as amostras sem resíduo (PP e PPM). A ruptura do corpo de prova ocorreu em média com 22 segundos de ensaio, e exatamente na fronteira que delimita a área que foi exposta e a área que foi protegida pela garra do cavalete. As amostras com resíduo tiveram seus corpos de prova com ruptura no centro da região exposta, onde era esperado. Assim, os resultados mostram menores valores das propriedades para as amostras sem resíduo. A resistência à tração dessas amostras caiu consideravelmente.

Comparando os valores de tensão de escoamento antes e após a exposição, nota-se que houve queda em todas as amostras. Além disso, a queda nos valores das amostras sem resíduo foi mais acentuada. Esses resultados evidenciam novamente que o polipropileno sofreu mais degradação do que a fibra de juta presente no resíduo, influenciando assim as propriedades mecânicas. Para os valores de deformação na ruptura, houve queda após a exposição apenas para as amostras sem resíduo (PP e PPM). Por fim, os valores de módulo de elasticidade em tração após a exposição são ligeiramente menores do que os obtidos antes da exposição.

O ensaio de medição de ângulo de contato é relevante para aplicação em produtos que serão expostos em ambiente externo, pois permite medir a molhabilidade do material, ou seja, a habilidade de um líquido se aderir ou espalhar em contato com o material sólido. Se o ângulo de contato do líquido com a superfície do material for superior a  $90^\circ$  infere-se que a molhabilidade não é favorecida (ERBIL, 2014). O ensaio foi realizado nas amostras antes e depois da exposição à degradação por envelhecimento natural. Os resultados de ângulo de contato e seus respectivos desvios padrão são mostrados na Figura 4.

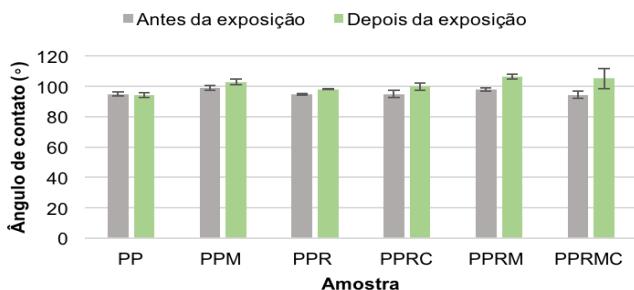


Figura 4 - Gráfico comparativo de ângulo de contato antes e depois da exposição à degradação

Comparando as amostras entre si observa-se que todas as composições apresentaram valores de ângulo de contato acima de 90°. Os resultados mostram que mesmo após os seis meses de exposição às condições climáticas do meio externo, esses materiais não favorecem a molhabilidade com água, indicando que não são permeáveis a água de chuva, por exemplo. Os resultados também mostram que as amostras com presença de *masterbach* (PPM, PPRM e PPRMC) apresentam valores de ângulos de contato superiores às demais amostras. Essa observação pode ser explicada pela presença do nanocarbonato de cálcio no *masterbach*, que apresenta propriedades impermeabilizantes. Esses resultados são positivos para o tipo de aplicação estudada.

Ensaios de FTIR foram realizados nas amostras antes e depois da exposição ao envelhecimento natural com o objetivo de analisar grupos funcionais relacionados à degradação do material. As Figuras 5 e 6 apresentam os espectros FTIR obtidos para a amostra PP e para a amostra PPRMC, respectivamente. Analisando essas Figuras nota-se diferenças nas bandas de absorção com número de onda na região de 1.700 a 1.750 cm<sup>-1</sup>, as quais são mais intensas nos espectros obtidos para as amostras após a exposição à degradação natural.

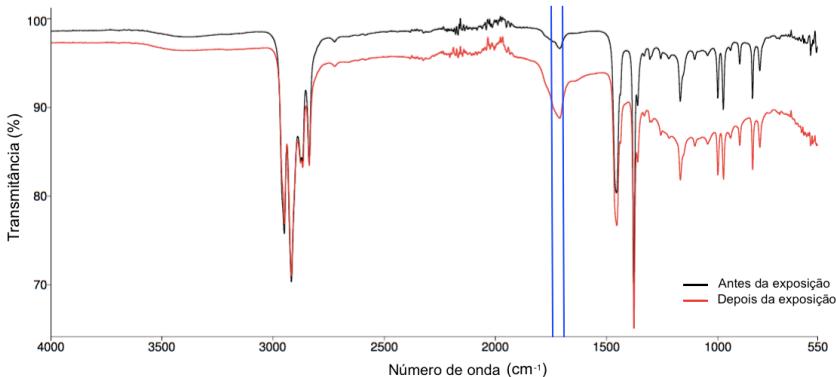


Figura 5 - Espectro de FTIR da amostra PP antes e depois da exposição à degradação

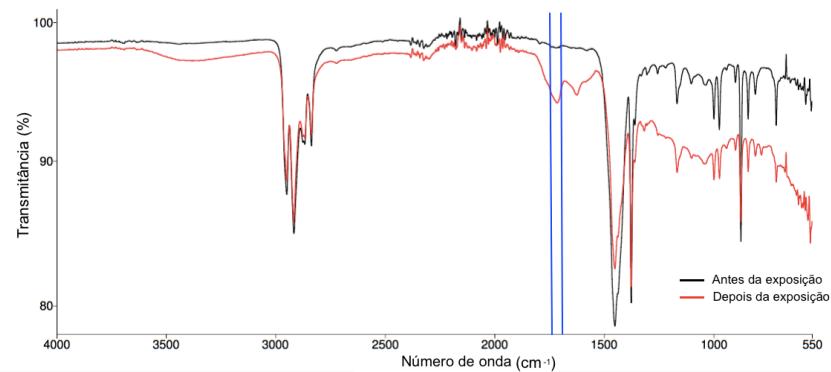


Figura 6 - Espectro de FTIR da amostra PPRMC antes e depois da exposição à degradação

Bandas de absorção com número de onda entre 1.700 e 1.750 cm<sup>-1</sup> são atribuídas ao grupo carbonílico (C=O), que está presente em produtos oxidados (DUTRA; TAKAHASHI; DINIZ, 2013). A presença de grupo carbonílico no material após a exposição ao meio ambiente evidencia que houve a degradação do material devido a ação das intempéries. Comportamento semelhante foi observado para as demais amostras estudadas.

Com o propósito de inserção de uma nova matéria prima na economia circular, como também seu uso em um novo negócio, é indispensável que seja realizada uma análise de mercado. A análise de mercado consiste em um processo de obtenção de informações referentes às condições de atuação de empresas para ingressar nesse mercado do novo produto. Alguns dados que são relevantes de serem obtidos são de potencial de público-alvo, de fornecedores e de concorrência. Essa análise envolve várias etapas, pode ser complexa e geralmente é realizada por instituições

especializadas (SALIM, 2005).

Comercialmente podem ser encontradas algumas opções de bancos, como bancos produzidos com madeira plástica, com apelo de substituir a madeira natural por plásticos reciclados e recicláveis. Esses bancos são resistentes às intempéries de ambientes externos, imunes às pragas e suas ripas são fixadas por meio de parafusos, porcas e arruelas (CLACE INDÚSTRIA DE MATERIAL VISUAL, 2019). Outra opção é de bancos produzidos de concreto armado, ideais para áreas públicas em geral (CF MOLDART BANCOS DE CONCRETO, 2019). A opção mais comum, que pode ser encontrada em diversas praças públicas, é o banco produzido de ripas de madeira de lei maciça reflorestada, estrutura em ferro fundido e acabamento feito com verniz adequado para exposição em ambientes externos. A montagem é feita com a utilização de parafusos (CARREFOUR COMÉRCIO E INDÚSTRIA LTDA, 2019). Os preços dos bancos são semelhantes, variam entre R\$ 300,00 (trezentos reais, cerca de US\$ 67,00 sessenta e sete dólares) e R\$ 400,00 (quatrocentos reais, cerca de US\$ 90,00 noventa dólares).

Fazendo uma comparação, entre as opções comercialmente disponíveis e o modelo proposto, nota-se que há opções comerciais que são produzidas de material reciclado, o que é muito positivo e mostra que realmente é um mercado em que existe aceitação para esse tipo de material. Porém, dentre as opções encontradas, os produtos são fabricados a partir de mais de um material, em alguns apenas para a fixação, como o uso de parafusos, e na última opção partes completas de diferentes materiais, madeira e ferro. Um dos critérios levado em consideração no modelo proposto foi a utilização de apenas um material com o intuito de facilitar a reutilização do produto posteriormente, não havendo assim contaminação por outros materiais.

Foram analisadas características que os materiais dos modelos comerciais apresentam, como a resistência às intempéries, aos fungos e as pragas. Para que os compósitos estudados fossem competitivos nesse mercado identificou-se a necessidade do uso de aditivos protetores para melhorar a durabilidade dos mesmos. Outro aspecto importante está relacionado com a proteção da estética, já que os materiais ensaiados perderam a coloração após apenas seis meses de exposição ao meio ambiente. Os aditivos estabilizantes contra radiação ultravioleta, por exemplo, podem ser aplicados em polímeros para diminuir os efeitos da degradação e fornecer maior proteção contra efeitos de radiação. Alguns fatores importantes devem ser considerados para a escolha do aditivo, como a concentração a ser utilizada, compatibilidade com o material, toxicidade, custo, entre outros (BOLGAR; HUBBALL; GROEGER; MERONEK, 2015).

Além dos aspectos de *design* e etapas produtivas considerados, também devem ser avaliadas questões relativas à viabilidade econômica. Para a inserção

de um produto na indústria, essa que tem como principal fim a questão lucrativa, é necessário ser realizado estudo dos custos que envolve a produção bem como a análise de mercado para o produto. A Tabela 6 mostra dados relativos ao custo de matérias primas para a produção dos compósitos.

Matéria prima	Custo (R\$/kg)
PP reciclado	5,40
Resíduo	0,00
Nanocarbonato de cálcio	4,83
Compatibilizante	39,20

Tabela 6 - Custo de matérias primas

Os preços das matérias primas sofrem alterações constantemente. É importante destacar que os valores apresentados na Tabela 6 foram obtidos no ano de 2019. Além disso, deve ser considerado que o preço da matéria prima, quando adquirida em grande quantidade para produção em larga escala, tende a diminuir consideravelmente. Para o PP reciclado e o nanocarbonato de cálcio, os valores descritos são referentes às cotações de compras em toneladas e no caso do compatibilizante o valor foi cotado em Euro e então convertido com o cambio vigente no dia (1 Euro = 4,5 Reais).

Sanvezzo, Branciforti e Costa (2019) relatam o compósito de composição PPRMC como uma das tecnologias relacionadas ao mercado de mobiliário urbano segundo a metodologia de TRM aplicada. As autoras também descrevem que a densidade do material PPRMC é de 1,12 g/cm<sup>3</sup>. A partir desses dados e considerando as porcentagens em massa (Tabela 1) utilizadas de cada matéria prima para a composição PPRMC, foi possível calcular o preço por quilo da matéria prima e o preço do material total utilizado para o modelo de banco proposto (Figura 1) para o qual seriam utilizados 20,16 kg de material. Os valores calculados são de R\$ 2,98 por quilo e, portanto, resultando em um custo de R\$ 60,10 de material por banco.

Para análise de custo de produção é preciso ser realizado primeiro o levantamento de todos os equipamentos e máquinas necessários, como também dados de produtividade por tempo dos mesmos e por fim o custo de cada uma dessas etapas. Essas informações não foram encontradas com precisão, embora tenham sido contactadas várias empresas que atuam no ramo, devido aos inúmeros parâmetros industriais que devem ser considerados nos cálculos, como o tipo da extrusora, o material, a capacidade de produção, entre outros.

Alguns dados mais gerais foram obtidos por meio da marcenaria da universidade (USP São Carlos) e de empresas que trabalham com extrusão de

polímeros. As etapas propostas de produção no projeto são extrusão, corte dos encaixes e montagem. Cada uma dessas etapas necessita de pelo menos um operador. Referente à eficiência de cada uma das etapas, a máquina de corte de serra circular possibilita serem feitos cortes em material para a confecção de aproximadamente 10 bancos por dia em um processo manual. Na etapa de montagem podem ser montados aproximadamente 15 bancos por dia. Em relação à etapa de extrusão, a extrusora do tipo monorosca alimentada por gravidade da marca Wortex tem uma eficiência industrial de trabalho de aproximadamente 173 kg/hora para o PP. Como o material considerado é um compósito com fibra natural, essa eficiência seria menor, entretanto não há dados industriais concretos do quanto esse valor seria reduzido. Sabe-se que nesse caso seria necessária a consideração de perda de eficiência na vazão mássica das composições de compósito em relação ao PP puro.

Contudo, é possível ser realizada uma análise qualitativa da produção. Considerando as opções comerciais de bancos de praça descritas, vemos que na opção de madeira plástica há a inclusão do processo de injeção, além de outras etapas; no caso dos modelos que fazem a utilização de mais de um material, é necessário, bem provavelmente, maior número de etapas produtivas, resultando, portanto em ciclos de produção diferentes para cada um desses modelos.

Ponderando essas opções em relação ao modelo proposto, temos a redução de etapas, que resulta não somente na redução de tempo de produção, mas também na redução de utilização de energia. Possivelmente as reduções desses parâmetros quando aplicadas em um projeto também resultem em uma redução de custo. No entanto, não foi possível afirmar o custo final pela impossibilidade de obtenção de dados produtivos precisos sobre o material utilizado comparado aos materiais das opções comerciais.

A aceitação do mercado industrial de um novo material e produto é analisada por diversos parâmetros; o levantamento financeiro e de mercado são apenas alguns deles. Outros estudos mais detalhados e quantitativos referentes ao custo são encorajados para essa inserção industrial, pois existem vários outros fatores relevantes, como descritos anteriormente, que podem alterar esse valor. Primordial é manter o custo dentro de uma faixa aceitável, considerando ainda uma margem de lucro, e comparando com os valores de venda de mercado de outros produtos similares.

Outro aspecto relevante que deve ser considerado em relação à produção é o fornecimento de matéria prima. Nesse caso, como trata-se de uma matéria prima que contém resíduo reciclado, seria necessário algum tipo de garantia do fornecimento contínuo e em escala desse resíduo para a produção do material e consequentemente do produto em si.

## 4 | CONCLUSÕES

Análises relevantes para o estudo da aplicação dos materiais propostos por Sanvezzo, Branciforti e Costa (2019) em mobiliário urbano foram realizadas. Dentre elas, a avaliação do comportamento dos materiais em condições de degradação por envelhecimento natural e avaliação de propriedades mecânicas e de molhabilidade. Também foi explorado um modelo de mobiliário urbano, banco de praça, por meio de requisitos de projeto que incitam a economia circular, e realizada a pesquisa de viabilidade financeira e comparação com as opções existentes no mercado.

A partir dos resultados dos ensaios de degradação foi possível identificar a ocorrência da degradação oxidativa pela presença de grupos carbonílicos identificados por FTIR. Em relação às propriedades mecânicas, as amostras de compósitos ensaiadas depois da degradação não apresentaram decréscimos significativos de propriedades, sendo em alguns casos quase nulo. Esse resultado demonstra que a degradação não foi severa, o que é um resultado positivo para a aplicação. Outro aspecto a ser destacado é que as amostras sem resíduo industrial na sua composição tiveram queda mais acentuada nas propriedades mecânicas, assim concluiu-se que a degradação teve maior impacto na matriz polimérica.

O modelo proposto de um banco de praça teve o propósito de ser apenas um exemplo para estudo de alguns aspectos para essa aplicação. A partir desse estudo foi possível identificar que algumas considerações iniciais do projeto de um produto podem ter grandes impactos, tanto financeiros como sociais e ao meio ambiente. O custo de produção é um aspecto financeiro fundamental para as indústrias, porém estimar esse valor é uma atividade de grande desafio devido às inúmeras variáveis de produção, sendo que cada uma delas pode afetar de maneira distinta o financeiro. O estudo do custo de produção deve ser realizado a partir de parâmetros e dados confiáveis para o material específico e no período em que se deseja fabricar.

Com a pesquisa de algumas opções de bancos existentes no mercado notou-se que o uso de material reciclado nesse mercado já é uma realidade, o que confirma o mercado como sendo promissor para os materiais estudados. Outro ponto identificado é que a faixa de preço de venda desse tipo de produto comercializado é a mesma, não tendo muita variação mesmo com partindo de matérias primas e modelos diferentes, o que pode sugerir que o consumidor não suporta muita variação nesses valores, sendo, portanto, uma faixa de preço aceita para a venda desse produto no mercado. Porém, é importante reiterar que uma pesquisa de mercado completa deve ser realizada, e que os dados aqui mostrados são apenas algumas opções acessíveis atualmente em catálogos online.

O estudo também evidenciou algumas demandas que podem ser avaliadas com o mesmo propósito de aplicação desses materiais. Dentre essas demandas

destaca-se o uso de aditivos para melhorar o aspecto estético dos materiais quando expostos ao meio ambiente, assim como para melhorar as propriedades mecânicas, ainda que esses resultados se demonstraram positivos nessa primeira investigação. Porém, deve-se ressaltar a necessidade de avaliar o impacto ao meio ambiente na escolha e aplicação dos aditivos. Um dos aspectos mais relevantes desse trabalho é trazer a economia circular no desenvolvimento do projeto, nesse sentido, seria interessante o estudo do ciclo de vida do produto e como o inserir novamente no ciclo produtivo após esse não atender mais suas funções de produto.

## REFERÊNCIAS

BARATA, T. Q. F.; GERMER, I. C.; GIULI, M. R.; FERRÃO, P. M. C. **Desenvolvimento de protótipos de mobiliário urbano com subproduto de madeira serrada de eucalipto**. Blucher DesignProceedings, v. 2, n. 9, p. 4350-4360, 2016.

BOLGAR, M.; HUBBALL, J.; GROEGER, J.; MERONEK, S. **Handbook for the chemical analysis of plastic and polymer additives**. New York: CRC Press, 2015.

CARREFOUR COMÉRCIO E INDÚSTRIA LTDA. Disponível em: <https://www.carrefour.com.br/>. Acesso em: 2 dez. 2019.

CF MOLDART BANCOS DE CONCRETO. Disponível em: <http://www.bancodeconcretomoldart.com.br/>. Acesso em: 4 dez. 2019.

CLACE INDÚSTRIA DE MATERIAL VISUAL. Disponível em:<https://www.clacestore.com.br/>. Acesso em: 2 dez. 2019.

DUTRA, R. C. L.; TAKAHASHI, M. F. K.; DINIZ, M. F. **Importância da preparação de amostras em espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) na investigação de constituintes em materiais compostos**. Polímeros: ciência e tecnologia, v. 5, n. 1, p. 41-47, 2013.

ERBIL, H. Y. **The Debate on the dependence of apparent contact angles on drop contact area or three-phase contact line: a review**. Surface Science Reports, v. 69, n. 4, p. 325-365, 2014.

FOSTER, A.; ROBERTO, S. S.; IGARI, A. T. **Economia circular e resíduos sólidos: uma revisão sistemática sobre a eficiência ambiental e econômica**. Anais do ENCONTRO INTERNACIONAL SOBRE GESTÃO EMPRESARIAL E MEIO AMBIENTE. São Paulo: FGV, 2016.

LEITÃO, A. **Economia circular: uma nova filosofia de gestão para o séc. XXI**. Portuguese Journal of Finance, Management and Accounting, v. 1, n. 2, p. 150-171, 2015.

RABELLO, M. S.; WHITE, J. R. **Fotodegradação do polipropileno: um processo essencialmente heterogêneo**. Revista Polímeros: ciência e tecnologia. vol. 7, no 2, p.47-57, 1997.

SALIM, C. S. **Construindo planos de negócios**. Rio de Janeiro: Elsevier Brasil, 2005.

SANVEZZO, P. B.; BRANCIFORTI, M. C.; COSTA J. M. H. **Aproveitamento de resíduo industrial à base de fibra natural: Fabricação de compósitos e prospecção tecnológica**. 1. ed. União Europeia: Novas Edições Acadêmicas, 121p., 2019.

SPINACÉ, M. A. S.; DE PAOLI, M. A. **A Tecnologia da reciclagem de polímeros**. Química Nova, v. 28, n. 1, p. 65-72, 2005.

TEIXEIRA, M. G.; CÉSAR, S. F. **Ecologia industrial e eco-design: requisitos para a determinação de materiais ecologicamente corretos**. Revista Design em Foco, v. 2, n. 1, p. 51-60, 2005.

# CAPÍTULO 25

## PROPRIEDADES DE ESPUMAS DE POLI(URETANO-CO-ISOCIANURATO) BASEADAS EM DIFERENTES DIÓIS

Data de aceite: 01/09/2020

**Thiago do Carmo Rufino**

Department of Polyurethanes, The Dow  
Chemical Company  
<http://lattes.cnpq.br/5183993967979762>

**José Giarettta**

Department of Polyurethanes, The Dow  
Chemical Company  
<http://lattes.cnpq.br/6213127262502333>

**RESUMO:** Sabe-se que as espumas rígidas de poli(uretano-co-isocianurato) (PUIR) fornecem isolamento térmico superior, desempenho mecânico e maior produtividade para o mercado de construção, principalmente em painéis sanduíche. A maioria deles é baseada em poliéster polióis tradicionais, como o poli(etilenoglicol) (PEG) e o poli(propilenoglicol) (PPG), amplamente discutidos na literatura. No entanto, os dióis de policarbonato geralmente não são aplicados em formulações de espuma PUÍR e, portanto, há uma falta de informações a esse respeito. Assim, este estudo avaliou as propriedades de espumas PUÍR baseadas em diferentes dióis oligoméricos (PEG, PPG e dois graus de policarbonato: PC1, PC2). No geral, a conversão do PUÍR foi afetada pela disponibilidade de hidroxilos terminais dos oligômeros em vez da natureza de sua estrutura central. Observou-se o mesmo comportamento cinético, mecânico e térmico para o par formulações baseadas em PEG e PC1, enquanto aquelas baseadas em PPG e PC2 foram semelhantes entre si. Todas

as formulações atingiram o nível R1 (ABNT NBR 7358:2015) para ação retardante ao fogo, sendo adequadas para aplicação em construção civil.

**PALAVRAS-CHAVE:** Poliisocianurato, poliuretano, poliéster, policarbonato.

### POLY(URETHANE-CO-ISOCYANURATE) FOAM PROPERTIES BASED ON DIFFERENT DIOLS

**ABSTRACT:** Poly(urethane-co-isocyanurate) rigid (PUÍR) foams are known to provide superior thermal insulation, mechanical performance, and higher productivity to the construction market, mainly in sandwich panels. Most of these are based on traditional polyether polyols, such as poly(ethylene glycol) (PEG) and poly(propylene glycol) (PPG), which are widely reported in the literature. Moreover, polycarbonate diols are not usually applied on PUÍR foam formulations and, thereupon, there is a lack of information with this regard. Thus, this study assessed the PUÍR foam properties based on different oligomeric diols (PEG, PPG, and two polycarbonate grades: PC1, PC2). Overall, the PUÍR conversion was affected by the availability of oligomers hydroxyl ends rather than by their backbone nature. There was a trend of PEG and PC1 to present the same kinetic, mechanical, and thermal behavior, whereas the pair PPG and PC2 presented similar performance. All formulations met R1 level (ABNT NBR 7358:2015) for fire retardant action, being suitable for civil construction application.

**KEYWORDS:** Polyisocyanurate, polyurethane, polyether, polyester, polycarbonate.

## INTRODUÇÃO

Os poliuretanos (PU) representam uma importante classe de materiais poliméricos cujos meros e/ou segmentos são unidos por grupos carbamida (ou uretano), oriundos da poliadição entre hidroxilos (OH) e isocianatos (NCO) (Lou M. Alberino 2000). Devido à natureza destas reações, que podem ocorrer a temperaturas relativamente baixas (p. ex. 20-70 °C), e aos numerosos métodos de mistura e aplicação (p. ex. alta e baixa pressão, misturadores estáticos, injeção, moldagem, pulverização), os PU são empregados em diversos segmentos de mercado, tais como automotivo, aeronáutico, moveleiro, transportes, eletrônicos, eletrodomésticos, revestimentos, aglomerantes, calçados, elastômeros em geral, infra-estrutura e construção civil (Lou M. Alberino 2000, Markit 2019, Markit 2020). Este último segmento tem elevado as exigências em relação às espumas rígidas de poliuretanos (PUR) e de poliisocianurato (PIR), dadas as novas normas que entraram em vigor no Brasil (França 2018, Bombeiros 2019) referentes à resistência de materiais orgânicos a incêndios. Por isso, os novos desenvolvimentos em PUR e PIR devem levar a chamada “reação ao fogo” em consideração.

Espumas baseadas em PUR apresentam adesão eficiente a diversos substratos e são, geralmente, convertidas em torno de 40 °C, porém demandam maiores proporções de aditivos retardantes à chama para atenderem aos requisitos de mercado. Por outro lado, as espumas baseadas em PIR são reconhecidas por sua resistência superior quando submetida à queima, o que resulta da maior estabilidade térmica do trímero de NCO, o isocianurato (Nawata, Kresta et al. 1975, Reymore, Carleton et al. 1975, Taguchi, Shibuya et al. 1990). No entanto, a rigidez dessa estrutura heterocíclica prejudica a adesão e demanda maiores temperaturas de processo para viabilizar sua conversão (~70 °C). Com isso, uma estratégia para combinar essas qualidades em um único produto é a mistura de ambos na forma de copolímeros, como um poli(uretano-*co*-isocianurato) (PUIR), que são amplamente utilizados na produção de painéis sanduíches (p. ex. paredes, telhas, portas), refrigeradores comerciais e domésticos, dutos, tubulações, entre outros (Flores, Fernández-Francos et al. 2012, Park, Park et al. 2013). Além da temperatura, a síntese do PUIR também pode ser controlada pela estequiometria dos reagentes/oligômeros e pelos tipos de catalisadores empregados. Como a taxa de reação do NCO reagindo com OH é maior (Lovering e Laidler 1962) que o NCO reagindo consigo mesmo (Buckles e McGrew 1966), catalisadores específicos são usados para viabilizar a conversão de isocianurato, bem como um excesso estequiométrico de grupos NCO em relação aos grupos OH, conhecido como «índice de isocianato» ou apenas “índice” no jargão da área. Geralmente, o índice varia de 2,0 a 6,0 ao produzir um PUIR (Ionescu 2005) e vários tipos de catalisadores podem ser usados,

como aminas, alcóxidos, óxidos, carboxilatos, hidretos, bases de nitrogênio, fósforo, arsênico e antimônio, ácidos e compostos organometálicos (Nawata, Kresta et al. 1975, Kresta, Shen et al. 1977, Kresta, Shen et al. 1979).

Embora a catálise e a estequiométria sejam fatores importantes na produção de espumas baseadas em PUIR, estes parâmetros referem-se apenas às terminações das cadeias dos oligômeros, onde ocorrem as reações entre hidroxila e isocianato. Outro ponto a se considerar durante o planejamento de uma formulação é a natureza química da estrutura central dessas macromoléculas. Com esse respeito, as possibilidades incluem cadeias lineares, cíclicas, saturadas, insaturadas, aromáticas, diversos grupos orgânicos (p. ex. éster, éter, carbonato, ureia, carbamida, acrílico, vinílico) (Lou M. Alberino 2000, Abdel-Wakil, Kamoun et al. 2019, Malewska e Prociak 2020) e podem ser mono-, bi- ou polifuncionais – referindo-se ao número médio de sítios reativos por macromolécula. No caso dos bifuncionais, os dióis poliéteres, como o poli(etilenoglicol) (PEG) e o poli(propilenoglicol) (PPG), são amplamente empregados em espumas rígidas de PU. Já os dióis derivados de policarbonatos (PC) são mais empregados em formulações de elastômeros de PU (UBE 2020), havendo poucos relatos sobre espumas rígidas baseadas em PUIR a partir destes oligômeros. O interesse em adicionar PC às formulações de PU reside no potencial ganho de propriedades da espuma, como maior resistência à hidrólise, à oxidação, à decomposição e maiores resistências mecânica e térmica, em comparação aos poliéteres (Cheng-Po KUO 2019).

Na indústria de PU, chama-se de sistema bicomponente o par “poliol formulado” e “isocianato”. O primeiro trata de uma formulação composta por vários tipos de polióis oligoméricos, surfactantes, aditivos, agentes de expansão e catalisadores, como o exemplificado na Tabela 1. Já o termo “isocianato”, no jargão do presente contexto, pode se referir a um poliisocianato, misturas de diisocianatos e prepolímeros funcionalizados com isocianatos. Dentre as variedades disponíveis no mercado, o mais utilizado no segmento de espumas rígidas é o diisocianato de metíleno de fenila polimérico (PMDI) (Ionescu 2005), devido à sua baixa pressão de vapor ( $\leq 1,3 \times 10^{-8}$  bar), baixa viscosidade (~185 cPs, 25 °C) e menor tendência à dimerização e cristalização (MatWeb 2020).

Item	Teor (%)
Oligômero poliol 1	
Oligômero poliol 2	
Oligômero poliol 3	50 – 96,5
Oligômero poliol 4	

Surfactante 1	
Surfactante 2	1 - 4
Aditivo 1	
Aditivo 2	1 - 15
Catalisador 1	
Catalisador 2	0,5 - 6
Catalisador 3	
Agente de Expansão 1	
Agente de Expansão 2	1 - 25

Tabela 1. Composição típica de um poliol formulado usado em espumas rígidas de PU.

Portanto, pode-se afirmar que espumas baseadas em PUIR são materiais complexos. Então, uma estratégia para reduzir a complexidade dos estudos nesse cenário é a execução de experimentos univariados que, apesar de sua simplicidade, podem revelar as tendências de um determinado sistema. Desta maneira, o presente trabalho avaliou diferentes polióis formulados trocando-se apenas um componente da formulação por vez, a fim de elucidar o efeito da estrutura dos oligômeros sobre as propriedades químicas, mecânicas e térmicas das espumas resultantes, que apresentam potencial para aplicação em diversos ramos da indústria de construção civil.

## EXPERIMENTAL

Foram utilizados o PMDI ( $M_n = 340$  g/mol, teor de NCO = 31,6%), o poli(etilenoglicol) (PEG,  $M_n = 400$  g/mol, n[úmero de hidroxila (#OH) = 260 mgKOH/g), e o poli(propilenoglicol) (PPG,  $M_n = 432$  g/mol) da empresa Dow Brasil Indústria e Comércio de Produtos Químicos Ltda.. Já os oligômeros dióis de policarbonato e poli(éster-*b*-carbonato) – chamado daqui em diante por ‘policarbonato’ – a foram gentilmente doados pela empresa UBE *Industries Ltd.*, e foram codificados como PC1 ( $M_n = 500$  g/mol, #OH = 224 mgKOH/g) e PC2 ( $M_n = 1000$  g/mol, #OH = 110 mgKOH/g). A Figura 1 apresenta estruturas químicas possíveis para os referidos materiais. Os demais componentes da formulação representam segredo industrial da Dow Brasil e, portanto, não foram divulgados. No entanto, esta fração foi mantida a mesma em todos os ensaios realizados, o que constituiu uma “Formulação base” para a produção de todos os polióis formulados, destacados em azul na Tabela 2, e (posteriormente) empregados na produção das espumas relatadas neste trabalho. Por fim, todos os produtos foram utilizados tal qual recebidos, sem tratamento prévio.

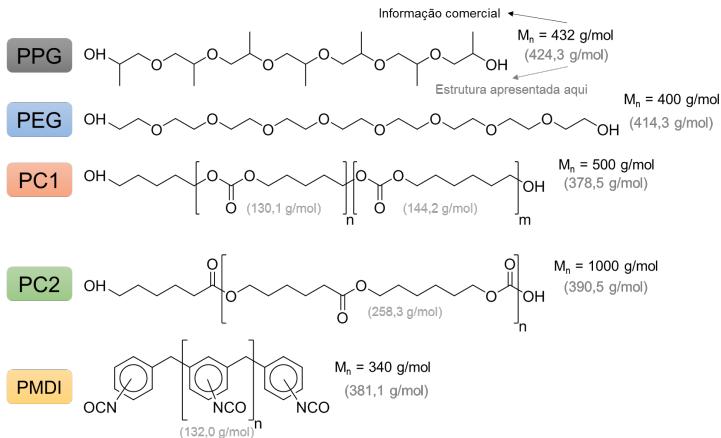


Figura 1. Estruturas possíveis para os materiais avaliados. Apesar de polímeros não serem quimicamente definidos, a massa molar exata de cada estrutura está indicada (em cinza) apenas como referência ao leitor.

Item	PU-PPG	PU-PEG	PU-PC1	PU-PC2
Formulação base (p)	91	91	91	91
PPG (p)	9	--	--	--
PEG (p)	--	9	--	--
PC1 (p)	--	--	9	--
PC2 (p)	--	--	--	9
PMDI (p)	200	200	200	200
Total de PU (p)	300	300	300	300

Tabela 2. Composição das espumas produzidas expressa em proporção mássica (p).  
Em azul, a composição referente ao poliol formulado. Em vermelho, o isocianato.

Os componentes em destaque azul na Tabela 2 foram previamente misturados, em um recipiente com capacidade para 1 L, para compôr o poliol formulado. Então, adicionou-se o PMDI sobre o poliol (ambos a 20 °C) e, após a adição completa, iniciou-se a agitação mecânica a 3000 RPM por 5 segundos, com o auxílio de um impulsor mecânico de aço inox do tipo turbina, com 3 pás e anel guia. Em seguida, o material foi vertido em um molde ( $25 \times 25 \times 10 \text{ cm}^3$ ) para moldagem a 65 °C por 10 minutos. A densidade moldada foi mantida fixa em  $38 \text{ kg/m}^3$  para permitir a comparação do desempenho mecânico das diferentes formulações. Dois blocos de espuma rígida foram produzido para cada condição da Tabela 2. As espumas foram avaliação após uma semana por diversas técnicas.

Referente à caracterização química das formulações, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) no modo reflectância total

atenuada (ATR) foi empregada na faixa de 4000 a 600 cm<sup>-1</sup>, com resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e 32 acumulações. Além disso, foi avaliado o perfil de crescimento das espumas no equipamento FOAMAT®, modelo 285 da Format Messtechnick Gmbh. Este equipamento contou com um sonar para monitorar a altura da espuma durante sua expansão (Hofmann 2005). O processo de formação da espuma foi o mesmo descrito acima, porém, após a mistura, o recipiente contendo os reagentes foi movido sob a área de trabalho do sonar para as medições de altura em função do tempo. Em seguida, o perfil de crescimento da espuma foi normalizado pela altura máxima e o resultado foi expresso em porcentagem. A partir desta curva, o tempo de creme foi determinado quando a espuma iniciou a subida, enquanto o tempo de gel foi tomado no tempo correspondente a 80% da altura da espuma.

Para avaliar o desempenho mecânico das espumas, ensaios de resistência à compressão (ASTM D1621) e resistência à flexão (DIN EN ISO 178) foram realizados num equipamento universal de testes físicos Instron, modelo. Para resistência à compressão, as dimensões das três amostras de espuma foram 10 x 10 x 5 cm<sup>3</sup> e velocidade de ensaio de 5 mm/min; para resistência à flexão, três amostras de 20 x 5 x 1,6 cm<sup>3</sup> foram analisadas à velocidade de 10 mm/min. Os resultados foram expressos como curvas e valores médios.

Por fim, a caracterização térmica ocorreu via análise termogravimétrica (TGA, meio inerte e oxidativo) e testes de inflamabilidade (ABNT NBR 7358). As análises por TGA foram tomadas do núcleo das espumas PUIR, cerca de 7 mg de amostra em pó, e submetidas a um programa de aquecimento de 30 a 800 °C, à taxa de 10 °C/min, meio tanto inerte (N<sub>2</sub>) quanto oxidante (ar sintético com O<sub>2</sub>). Para avaliação da inflamabilidade, as dimensões das três amostras de espuma foram de 15 x 5,0 x 1,3 cm<sup>3</sup> e submetidas à queima horizontal, mantendo-se o contato direto com a chama por 1 minuto em uma de suas extremidades longitudinais. O julgamento do desempenho é baseado na extensão da área queimada após a extinção da chama, de acordo com os graus R1 (<4,0 cm queimado), R2 (<8,0 cm queimado), R3 (<12,5 cm queimado) e “não retardante” (mais de 12,5 cm queimado).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 mostra os espectros de FTIR para amostras de espuma produzidas conforme as formulações da Tabela 2. No geral, o perfil dos espectros foram similares, dada a similaridade das formulações entre si – o que já era esperado. Foram observadas as bandas características de PUIR, como a do estiramento C=C aromático centrada em 1511 cm<sup>-1</sup>, absorções do tipo amida II e amida III em 1535 e 1228 cm<sup>-1</sup> (respectivamente), isocianurato em 1414 cm<sup>-1</sup> (destaque em laranja, Figura 2), carbonila de uretano em 1711 cm<sup>-1</sup> (destaque em cinza, Figura 2), estiramento de

carbodiimida em torno de  $2126\text{ cm}^{-1}$  e estiramento de isocianato residual a  $2277\text{ cm}^{-1}$  (Wang, Feve et al. 1994, Wang, Feve et al. 1994, Zhang, Ren et al. 2007, Barman, Parasar et al. 2016). A diferença mais evidente entre os espectros foi observada em torno de  $1270\text{ cm}^{-1}$  (destaque em amarelo, Figura 2) referente à absorção da ligação C-O, presente em grupos éteres e carbonatos (Silverstein, Webster et al. 2005, Romero, Grigsby et al. 2016, Rufino, Breitkreitz et al. 2017). É notória a semelhança do perfil de absorção, na região em destaque amarelo, entre os poliéteres (PPG, PEG) e os policarbonatos (PC1, PC2), cada qual com um perfil correspondente ao seu grupo orgânico.

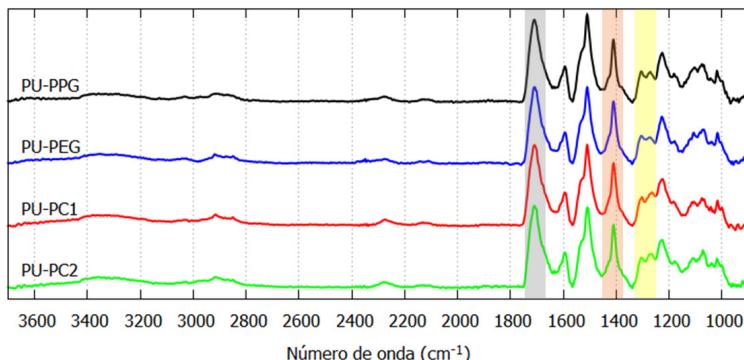


Figura 2. Espectros de infravermelho do núcleo das espumas PUIR. Condições: modo de refletância total atenuada (ATR), de  $4000$  a  $600\text{ cm}^{-1}$ , resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  e  $32$  digitalizações com correção da linha de base. Destaques em cinza para absorção de uretanos, em laranja para isocianuratos e em amarelo para a diferença entre matrizes baseadas em poliéter e policarbonato.

A Figura 3 mostra o perfil de crescimento (altura X tempo) observado durante o processo de formação das espumas. Nesta análise, leva-se em conta que a expansão (ou altura) da espuma é consequência de relaxações e reações químicas que ocorrem durante a conversão da mistura líquida “poliol/isocianato” em um sólido PUIR expandido (Rufino e Giaretta 2019). Por exemplo, a derivada das curvas da Figura 3 representa a velocidade de expansão e, portanto, quanto maior a inclinação, maior é a velocidade de reação; já os pontos de inflexão podem ser relacionados a mudanças no regime de conversão, como o balanço entre as reações “poliol + isocianato” a poliuretano (PUR) e “isocianato + isocianato” a poliisocianuratos (PIR) (Xu, Wu et al. 2017). De modo geral, nota-se que as curvas da Figura 3 apresentaram um início de crescimento similar (até  $\sim 25\%$  da altura) para todas as formulações. Isto se deve à primeira reação de expansão que ocorre, predominantemente, entre a água presente no poliol formulado e o isocianato,

que apresentaram as mesmas concentrações em todas as formulações. Também, todas as curvas apresentaram dois regimes de subida. O primeiro (abaixo de 83%, Figura 3) deve-se principalmente à conversão de PUR, uma vez que a taxa de reação “NCO + OH” é maior do que “NCO + NCO”. Já o segundo (acima de 83%), deve-se à conversão predominante de PIR porque, com o consumo prévio dos grupos OH, a probabilidade de ocorrer a trimerização do NCO aumenta dada a menor concorrência por este grupo reativo. A principal diferença entre as curvas ficou evidente a 90% de altura da espuma, quando as curvas estão agrupadas em pares separados entre si por 20 s, ilustrado na Figura 3. Conforme o esperado, as espumas mais ricas em hidroxilas primárias (curvas azul, PU-PEG, e vermelha, PU-PC1) reagiram mais rapidamente que a mais rica em hidroxilas secundárias (curva preta, PU-PPG) (Ionescu 2005). Além disso, a formulação PU-PC2 apresentou perfil de crescimento semelhante à do PU-PPG, o que pode ser consequência da combinação de dois efeitos. Primeiro, um efeito de diluição das pontas de cadeia devido à maior massa molar do PC2 (~1000 g/mol) em relação ao PPG (~432 g/mol), o que proporciona menor concentração de hidroxilas reativas. Segundo, o PC2 é um oligômero heterotelequético (Tasdelen, Kahveci et al. 2011) que apresenta terminação em ácido carboxílico em uma de suas extremidades que, por sua vez, apresenta 40% da reatividade relativa quando comparado à hidroxila primária em reação não catalisada, a 25 °C, com NCO (Herrington, Hock et al. 1997). Assim, o principal fator de influência na cinética de polimerização foi a natureza dos grupos OH, que não foi afetada pela estrutura central dos oligômeros, conforme o esperado e já demonstrado por P.J. Flory (Flory 1953).

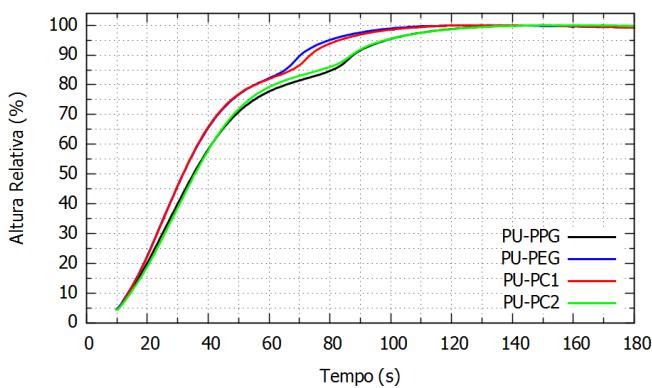


Figura 3. Perfil de crescimento obtido para formulações compostas por PU-PPG, PU-PEG, PU-PC1 e PU-PC2.

As Figuras 4.a e 4.b apresentam as curvas tensão X deformação para experimentos de resistência à compressão e à flexão, respectivamente. Em relação à resistência à compressão (Figura 4.a), a região linear de 1% a 4% de deformação é semelhante para todas as curvas, o que sugere que a troca de diol na proporção de até 9% não afetou o módulo elástico. Por outro lado, a inflexão ocorreu em diferentes níveis de deformação, implicando que o comportamento plástico sofreu alterações (p. ex. ponto de escoamento alterado) (Rufino e Giaretta 2019). Novamente, observou-se um comportamento semelhante entre os pares PU-PPG/PU-PC2 (curvas em preto e verde, Figura 4.a) e PU-PEG/PU-PC1 (curvas azul e vermelha, Figura 4.a). Dada a discutida diferença no perfil de crescimento (Figura 2), o grau de conversão/reticulação alcançado em cada formulação pode ter sido afetado proporcionalmente, sendo esta uma possível explicação para o comportamento mecânico similar entre os pares mencionados. Corroborando esta hipótese, a Figura 4.b mostra as curvas de tensão sob flexão que, apesar de se tratar de outra forma de solicitação mecânica, ainda manteve a semelhança dos perfis para os pares mencionados (PU-PPG/PU-PC2 e PU-PEG/PU-PC1). R.B Trinca e M.I. Felisberti (Trinca e Felisberti 2015, Trinca e Felisberti 2015) estudaram poliuretanos segmentados baseados em poli(carbonato de trimetileno) (PTMC), poli(L-lactídeo) (PLLA) e PEG em diversas composições destes componentes de acordo com um planejamento experimental do tipo simplex centróide. Eles relataram o aumento da flexibilidade do PU resultante com o aumento da fração de PTMC na formulação. Assim, uma flexibilidade superior era esperada ao se incorporar PC1 e PC2 nas espumas de PUIR descritas aqui. No entanto, apenas a formulação PU-PC2 apresentou maior flexibilidade do que as demais, o que pode ser devido à combinação de fatores como, o citado menor grau de reticulação, maior massa molar entre nós oriunda do PC2 e flexibilidade intrínseca de carbonatos e ésteres.

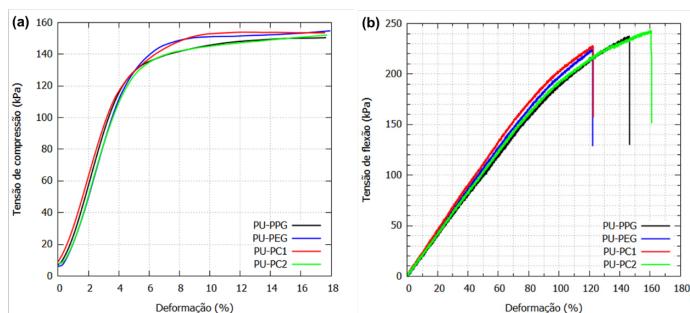


Figura 4. Curvas médias de tensão X deformação obtidas das formulações PU-PPG, PU-PEG, PU-PC1 e PU-PC2. (a) Resistência à compressão e (b) resistência à flexão.  
Adaptado de (Rufino e Giaretta 2019).

A Figura 5 mostra as curvas termogravimétricas, em meio oxidante (tracejado) e inerte (sólido), para todas as espumas produzidas conforme a Tabela 2. No geral, o primeiro evento de perda de massa foi observado entre 140 e 340 °C para todas as formulações e condições atmosféricas de teste. Este fato sugere que o mecanismo de degradação é o mesmo para os meios inerte e oxidativo e independe da estrutura dos dióis empregados – que representaram 3% da massa das espumas. Nesta faixa de temperatura, ocorre a degradação da carbamida (uretano) via dissociação e despolimerização (Chattopadhyay e Webster 2009), sendo este último o mais relevante tendo em vista a presença de catalisadores remanescentes da polimerização e formação da espuma, que também atuam no sentido reverso da reação (Herrington, Hock et al. 1997); ocorre também a clivagem dos éteres presentes na matriz polimérica ( $T > 250$  °C). Ambos processos resultam em diversas espécies voláteis, como aminas primárias e secundárias, gás carbônico, glicóis e alcóois, que podem levar à formação de outros produtos durante a análise (Chattopadhyay e Webster 2009). A partir de 340 °C há uma nítida separação entre as curvas obtidas em meio oxidativo daquelas obtidas em meio inerte. As primeiras resultam da incorporação de oxigênio e geram radicais, como peróxidos e hidroperóxidos, que levam à formação de acetatos, formiatos, aldeídos, benzofenona e quinóides. Já o meio inerte ( $T > 340$  °C) segue com a formação de carbodiimidas, ureia, isocianurato, entre outros nitrogenados oriundos da decomposição radicalar (Chattopadhyay e Webster 2009). A diferença dos níveis de resíduo a 700 °C entre os meios inerte e oxidativo é resultante do mecanismo de degradação de cada um, sendo mais favorável/provável a formação de um resíduo complexo e de elevada massa molar para o primeiro, enquanto que a participação do oxigênio no segundo caso viabiliza a formação de espécies de menor massa molar e, portanto, voláteis à temperatura de análise.

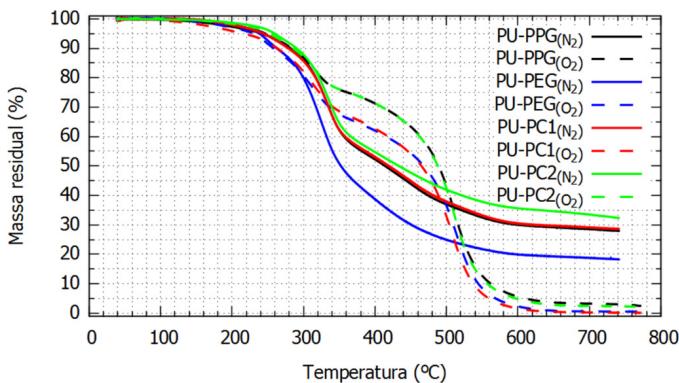


Figura 5. Curvas termogravimétricas das espumas baseadas em PUIR. Condições: cerca de 7 mg de amostra em pó, de 30 a 800 °C, 10 °C/min, meio inerte ( $N_2$ ) e oxidante ( $O_2$ ).

Outro aspecto importante das curvas em meio oxidativo (tracejadas, Figura 5) é a tendência dos pares PU-PPG/PU-PC2 e PU-PEG/PU-PC1 se comportarem de forma similar. Novamente, a hipótese do grau de conversão de PU ser maior para o par PU-PEG/PU-PC1 (curvas tracejadas em azul e vermelho, Figura 5) é corroborada pela maior perda de massa durante o primeiro evento em comparação ao par PU-PPG/PU-PC2 (curvas tracejadas em preto e verde, Figura 5). Esta diferença de perfil de degradação chega a ser de 10% em massa na faixa de 360 a 420 °C, sendo que o par PU-PPG/PU-PC2 manteve maiores massas até o fim da análise, comparativamente. Apesar desta diferença de comportamento, todas as formulações apresentaram um desempenho similar ante ao teste de inflamabilidade, conforme as fotografias da Figura 6. Estes resultados sugerem que intercâmbios entre os todos dióis avaliados, da ordem de até 9% em massa do poliol formulado, não comprometem as características de queima do produto acabado, que apresentou chama autoextinguível nível R1.

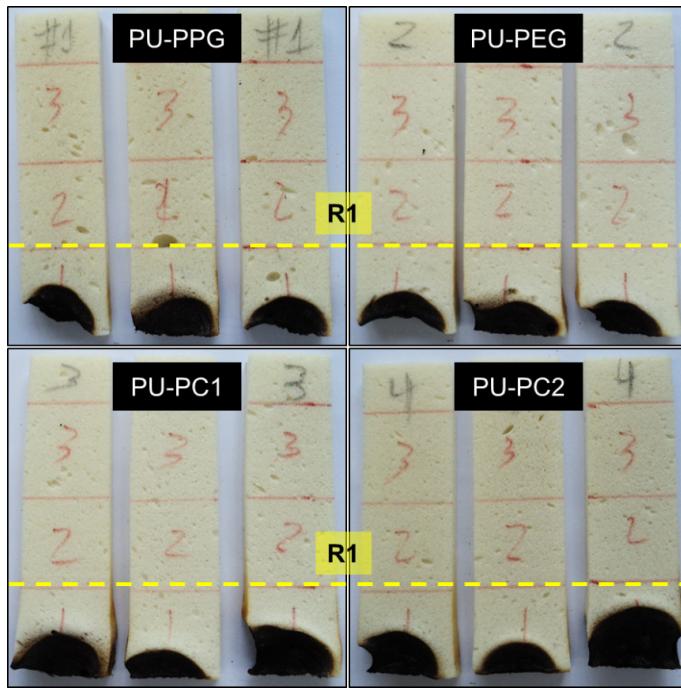


Figura 6. Fotografias após o teste de inflamabilidade realizado do núcleo das espumas PUIR. Condições: amostras de dimensões 15 x 5,0 x 1,3 cm<sup>3</sup>, 1 min de exposição, queima horizontal, classificação nível “R”, triplicatas.

## **CONCLUSÕES**

Espuma rígidas baseadas em PUIR foram produzidas, com sucesso, misturando-se um isocianato polimérico (PMDI) e polióis formulados contendo diferentes estruturas de dióis poliéter, policarbonato e poli(éster-co-carbonato). A cinética de formação das espumas foi independente da estrutura central dos 4 dióis avaliados, ao passo que se mostrou dependente da natureza das hidroxilas terminais desses oligômeros. Formulações contendo PPG e PC2 tiveram o comportamento plástico aprimorado, porém, retendo o módulo e a resistência à compressão, implicando em maior tenacidade em relação àquelas contendo PEG e PC1. Além disso, todas as formulações testadas atingiram o nível R1 para ação retardante ao fogo, o que significa que os dióis avaliados neste trabalho são adequados para aplicação na indústria da construção civil.

## **AGRADECIMENTOS**

Os autores gostariam de expressar sua gratidão à Dow Brasil Indústria e Comércio de Produtos Químicos Ltda. pelo financiamento desta pesquisa e à UBE Industries Ltd. pelo fornecimento dos dióis de policarbonato.

## **REFERÊNCIAS**

- Abdel-Wakil, W. S., E. A. Kamoun, A. Fahmy, W. Hassan, F. Abdelhai e T. M. Salama (2019). **Assessment of vinyl acetate polyurethane-based graft terpolymers for emulsion coatings: Synthesis and characterization.** *Journal of Macromolecular Science, Part A* 57(4): 229-243.
- Barman, S., B. Parasar, P. Kundu e S. Roy (2016). **A copper based catalyst for polyurethane synthesis from discarded motherboard.** *RSC Advances* 6(79): 75749-75756.
- Bombeiros, P. M. d. E. d. S. P. C. d. (2019). **Instrução Técnica No 10/2019.** Controle de materiais de acabamento e de revestimento. São Paulo, Secretaria de Segurança Pública. IT 10/2019: 1-8.
- Buckles, R. E. e L. A. McGrew (1966). **A Kinetic Study of the Dimerization of Phenyl Isocyanate.** *Journal of the American Chemical Society* 88(15): 3582-3586.
- Chattopadhyay, D. K. e D. C. Webster (2009). **Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes.** *Progress in Polymer Science* 34(10): 1068-1133.
- Cheng-Po KUO, K.-C. W., Wen-Pin Chuang, Shu-Jiuan Huang, Hsi-Yen Hsu, Chiou-Hwang Lee (2019). **Polycarbonate diol, polyurethane formed therefrom, and method for forming polycarbonate diol.** United States, Industrial Technology Research Institute ITRI.

Flores, M., X. Fernández-Franco, J. M. Morancho, À. Serra e X. Ramis (2012). **Curing and characterization of oxazolidone-isocyanurate-ether networks.** *Journal of Applied Polymer Science* 125(4): 2779-2789.

Flory, P. J. (1953). **Principles of Polymer Chemistry**, Cornell University Press.

França, M. (2018). **DECRETO Nº 63.911, de 10 de Dezembro de 2018.** A. L. d. E. d. S. Paulo.

Herrington, R., K. Hock e R. Autenrieth (1997). **Flexible polyurethane foams.** Midland, Dow Chemical.

Hofmann, B. (2005). **Meeting product quality demands by monitoring PU foam formation.** *Urethanes Technology* Dec.04/Jan.05: 18-20.

Ionescu, M. (2005). **Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes**, Rapra Technology Limited.

Kresta, J. E., C. S. Shen e K. C. Frisch (1977). **Polymerization and Cyclotrimerization of Isocyanates Catalyzed by Cyclic Sulfonium Zwitterions** *Die Makromolekulare Chemie* 178(8): 2495-2498.

Kresta, J. E., C. S. Shen e K. C. Frisch (1979). **Catalysis of Carbamate Reactions by Cyclic Sulfonium Zwitterions.** *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics* 178(7): 2127-2130.

Lou M. Alberino, J. N. A., Wiley L. Barton, Daniel W. Baugh Jr., Jim L. Bertran, Deb Bhattacharjee, Milt J. Blankenship, Tom W. Bodnar, Gary W. Bogan, Hank W. Bonk, Ron A. Calabrese, Peter S. Carleton, R. Collins, Marty C. Cornell, Linda B. Coney, Paul E. Cranley, Dave T. DeGuiseppi, Darrel E. Docking, V. Rao Durvasula, Mattijs van den Engh, Alberto Fangareggi, William J. Farrissey, H. Fransen, Hans Friendli, Michael L. Gould, George Hartwell, Ron M. Herrington, Richard A. Hickner, Lee M. Huber, Doug L. Hunter, J. K. Jennings, Peter Keller, Ed E. Kennedy, Stephen A. Knis, Terry L. Lamb, Timothy D. Landry, Peter J. Manno, Fred Martines III, T. Roy McClellan, Allan R. Meath, Gary Mistry, Terry L. Moore, Don L. Nelson, Kemal Onder, Ron V. Petrella, Reini Plattner, Keith R. Plowman, Ralph D. Priester Jr., Harold E. Reymore, Reinhard H. Richter, Gino Sacchetti, Hans Staueber, Carole A. Steffens, Fred A. Stuber, Johan A. Thoen, J.J. Tichy, Ulrich Tribelhorn, Robert B. Turner, Jonh G. Uhlmann, Henri Ulrich, Nancy P. Vespoli, Joe H. Waibel, Dave J. Williams, Kenneth W. Williams, Marinda L. Wu (2000). **Reaction Polymers: Chemistry, Technology, Applications, Markets.** Munich, Alemania, Hanser Gardner Publishers.

Lovering, E. G. e K. J. Laidler (1962). **Kinetic Studies of Some Alcohol-Isocyanate Reactions.** *Canadian Journal of Chemistry* 40(1): 31-36.

Malewska, E. e A. Prociak (2020). **Porous polyurethane-polystyrene composites produced in a co-expansion process.** *Arabian Journal of Chemistry* 13(1): 37-44.

Markit, I. (2019). "Chemical Economics Handbook: Polyurethane Foams." Retrieved 24/06, 2020, from <https://ihsmarkit.com/products/polyurethane-foams-chemical-economics-handbook.html>.

Markit, I. (2020). "Chemical Economics Handbook: Polyurethane Elastomers." Retrieved 24/06, 2020, from <https://ihsmarkit.com/products/polyurethane-elastomers-chemical-economics-handbook.html>.

MatWeb. (2020). "Dow PAPI™ 27 Polymeric MDI." Retrieved 25/06, 2020, from <http://www.matweb.com/search/datasheet.aspx?matguid=cb6d65ec13c1408fb9b91b79f59ce048&ckck=1>.

Nawata, T., J. E. Kresta e K. C. Frisch (1975). **Comparative Studies of Isocyanurate and Isocyanurate-Urethane Foams.** *Journal of Cellular Plastics* 11(5): 267-278.

Park, D. H., G. P. Park, S. H. Kim e W. N. Kim (2013). **Effects of isocyanate index and environmentally-friendly blowing agents on the morphological, mechanical, and thermal insulating properties of polyisocyanurate-polyurethane foams.** *Macromolecular Research* 21(8): 852-859.

Reymore, H. E., P. S. Carleton, R. A. Kolakowski e A. A. R. Sayigh (1975). **Isocyanurate Foams: Chemistry, Properties and Processing.** *Journal of Cellular Plastics* 11(6): 328-344.

Romero, R. R., R. A. Grigsby, E. L. Rister, J. K. Pratt e D. Ridgway (2016). **A Study of the Reaction Kinetics of Polyisocyanurate Foam Formulations using Real-time FTIR.** *Journal of Cellular Plastics* 41(4): 339-359.

Rufino, T. d. C., M. C. Breitkreitz e M. I. Felisberti (2017). **Telechelic Poly(bisphenol A carbonate) Synthesis by Glycolysis: A Response Surface Methodology Approach.** *Industrial & Engineering Chemistry Research* 56(14): 3983-3992.

Rufino, T. d. C. e J. Giaretta (2019). **Impact of different chemical groups over the polyurethane/polyisocyanurate foam properties.** *15th Brazilian Polymer Conference*, Bento Gonçalves, RS, Brazil.

Silverstein, R. M., F. X. Webster e D. Kiemle (2005). **Spectrometric Identification of Organic Compounds, 7th Edition,** Wiley.

Taguchi, Y., I. Shibuya, M. Yasumoto, T. Tsuchiya e K. Yonemoto (1990). **The Synthesis of Isocyanurates on the Trimerization of Isocyanates under High-Pressure.** *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 63(12): 3486-3489.

Tasdelen, M. A., M. U. Kahveci e Y. Yagci (2011). **Telechelic polymers by living and controlled/living polymerization methods.** *Progress in Polymer Science* 36(4): 455-567.

Trinca, R. B. e M. I. Felisberti (2015). **Effect of diisocyanates and chain extenders on the physicochemical properties and morphology of multicomponent segmented polyurethanes based on poly(l-lactide), poly(ethylene glycol) and poly(trimethylene carbonate).** *Polymer International* 64(10): 1326-1335.

Trinca, R. B. e M. I. Felisberti (2015). **Segmented polyurethanes based on poly(l-lactide), poly(ethylene glycol) and poly(trimethylene carbonate): Physico-chemical properties and morphology.** *European Polymer Journal* 62: 77-86.

UBE. (2020). "Polycarbonate diol ETERNACOLL®." Retrieved 25/06, 2020, from <https://www.ube.com/contents/pcd/index.html>.

Wang, F. C., M. Feve, T. M. Lam e J.-P. Pascault (1994). **FTIR analysis of hydrogen bonding in amorphous linear aromatic polyurethanes. I. Influence of temperature.** *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 32(8): 1305-1313.

Wang, F. C., M. Feve, T. M. Lam e J.-P. Pascault (1994). **FTIR analysis of hydrogen bonding in amorphous linear aromatic polyurethanes. II. Influence of styrene solvent.** *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 32(8): 1315-1320.

Xu, J., T. Wu, W. Sun e C. Peng (2017). **Generalization and Modelling of Rigid Polyisocyanurate Foam Reaction Kinetics, Structural Units Effect, and Cell Configuration Mechanism.** *Cellular Polymers* 36.

Zhang, C., Z. Ren, Z. Yin, H. Qian e D. Ma (2007). **Amide II and Amide III Bands in Polyurethane Model Soft and Hard Segments.** *Polymer Bulletin* 60(1): 97-101.

# CAPÍTULO 26

## SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SÍLICA MESOPOROSA E SEU POTENCIAL USO COMO ADSORVENTE NA DESCONTAMINAÇÃO DE EFLUENTES

Data de aceite: 01/09/2020

Data de submissão: 04/06/2020

**Cesar Augusto Moreira**

Universidade Estadual de Maringá  
Maringá – Paraná

<http://lattes.cnpq.br/1896145733290369>

**Matheus Devanir Custódio**

Universidade Estadual de Maringá  
Maringá – Paraná

<http://lattes.cnpq.br/7735071755510746>

**Jéssica de Lara Andrade**

Universidade Estadual de Maringá  
Maringá – Paraná

<http://lattes.cnpq.br/7492815473280660>

**Angélica Gonçalves Oliveira**

Universidade Estadual de Maringá  
Maringá – Paraná

<http://lattes.cnpq.br/0649175245457933>

**Edgardo Alfonso Gómez Pineda**

Universidade Estadual de Maringá  
Maringá – Paraná

<http://lattes.cnpq.br/8126399092444049>

**Ana Adelina Winkler Hechenleitner**

Universidade Estadual de Maringá  
Maringá – Paraná

<http://lattes.cnpq.br/1190376948659068>

**Daniela Martins Fernandes de Oliveira**

Universidade Estadual de Maringá  
Maringá – Paraná

<http://lattes.cnpq.br/9086186204048260>

**RESUMO:** A descarga excessiva de efluentes contendo corantes no ambiente aquático tem sido motivo de preocupação mundial, pois provoca enormes impactos a esses ecossistemas, além de causar efeitos nocivos à saúde. O desenvolvimento de tecnologias eficientes para o tratamento desses efluentes tem sido um tema de particular relevância. No presente estudo, nanopartículas de sílica mesoporosa tipo SBA-15, com diferentes características texturais, foram sintetizadas variando alguns parâmetros de síntese, como a razão molar TEOS:P123:HCl:H<sub>2</sub>O e o tempo de envelhecimento do sólido. As sílicas produzidas, denominadas S1 e S2, foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX), adsorção-dessorção de N<sub>2</sub>, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). As amostras foram testadas como adsorventes na remoção do corante Azul de Metileno (AM) e na descontaminação de um efluente de lavanderia industrial. As áreas específicas ( $S_{BET}$ ) estimadas para S1 e S2 foram de 644 e 841 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, respectivamente. Essas amostras exibiram diferentes morfologias, organização microestrutural, volume e diâmetro médio de poro, e consequentemente, capacidades adsorventes distintas. A sílica S2 exibiu capacidade máxima de remoção do AM ( $q_m = 439,11$  mg g<sup>-1</sup>) superior à S1 ( $q_m = 278,91$  mg g<sup>-1</sup>). O estudo cinético, isotérmico e termodinâmico da adsorção do AM nas sílicas indicou que o processo é favorável, endotérmico e ocorre por fisisorção, envolvendo interações eletrostáticas e de van der Waals entre o adsorbato e os sítios heterogêneos dos adsorventes. O modelo cinético de pseudo-

segunda ordem (PSO) e a isoterma de Sips foram as equações que melhor se ajustaram aos dados de adsorção do AM às sílicas. No tratamento do efluente, S1 removeu 83% dos poluentes em pH 3,0 e após 4 horas de tratamento, enquanto S2 alcançou 97% de remoção nas mesmas condições. As duas sílicas demonstraram ser adsorventes promissores para a descontaminação de efluentes.

**PALAVRAS-CHAVE:** Sílica mesoporosa, adsorção, corantes, águas residuais.

## SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MESOPOROUS SILICA AND ITS POTENTIAL USE AS ADSORBENT IN EFFLUENT DECONTAMINATION

**ABSTRACT:** The excessive discharge of effluents containing dyes in the aquatic environment has been a cause of global concern, because it causes enormous impacts on these ecosystems, besides causing harmful effects to the human health. The development of effective technologies for the treatment of these effluents has been a topic of particular relevance. In this study, SBA-15 type mesoporous silica nanoparticles were synthesized, varying some synthesis parameters such as the molar ratio TEOS:P123:HCl:H<sub>2</sub>O and the aging time of the solid. The produced silicas, called S1 and S2, were characterized by X-ray diffraction (XRD), N<sub>2</sub> adsorption-desorption, scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The samples were tested as adsorbents for the removal of Methylene Blue (MB) dye, as well as, for the decontamination of an industrial laundry effluent. Specific areas estimated to S1 and S2 were 644 and 841 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, respectively. These samples exhibited different morphologies, microstructural organization, volume and average pore diameter, and consequently, distinct adsorbent capacities. S2 sample exhibited maximum adsorption capacity for MB removal ( $q_m = 439,11 \text{ mg g}^{-1}$ ) higher than S1 ( $q_m = 278,91 \text{ mg g}^{-1}$ ). Kinetic, isothermal and thermodynamic study of MB adsorption on silicas indicated that the process is favorable, endothermic and occurs by physisorption, through electrostatic and van der Waals interactions between the adsorbate and the heterogeneous surfaces of the adsorbents. Pseudo-second order (PSO) kinetic model and Sips isotherm promoted the best fit for MB adsorption data on silicas. In effluent treatment, S1 silica removed 83% of pollutants at pH 3.0 and after 4 hours of treatment, while S2 removed 97% in similar conditions. Both the silicas proved to be promising adsorbents for effluent decontamination.

**KEYWORDS:** Mesoporous silica, adsorption, dyes, wastewater.

## 1 | INTRODUÇÃO

Um dos principais problemas enfrentados pelas indústrias está relacionado à presença de poluentes, tais como, metais pesados, corantes orgânicos, pesticidas, produtos farmacêuticos e outros, em suas águas residuais (SOUSA et al., 2018). Dentre esses contaminantes, os corantes, além de tóxicos e mutagênicos, também alteram a coloração da água, reduzindo ou bloqueando a penetração da luz solar e afetando drasticamente os ecossistemas aquáticos (RAHMAN et al., 2019).

Além disso, os corantes sintéticos são quimicamente estáveis e cancerígenos e, portanto, sua presença na água, mesmo em baixas concentrações, pode causar sérios problemas à saúde humana. Desta forma, o desenvolvimento de tecnologias eficientes para a remoção de corantes presentes em efluentes, antes destes serem descartados nos ambientes aquáticos, é de notória relevância (EBRAHIMI et al., 2019).

O uso da nanotecnologia na remediação de águas residuais tem recebido grande atenção (LU et al., 2016). Devido ao pequeno tamanho dos materiais em nanoescala (na faixa entre 1 e 100 nm), exibem área específica elevada, e essa característica favorece o contato entre os poluentes presentes no meio aquoso e a superfície do material (SHARMA et al., 2018; BASHEER, 2018). Dentre os diversos métodos de tratamento que utilizam os nanomateriais, a adsorção se destaca devido à sua alta eficiência de remoção e baixo custo, associados à facilidade de execução (SADEGHI et al., 2019). Os nanoadsorventes comumente utilizados na descontaminação de águas residuais são aqueles baseados em materiais porosos, com destaque para a sílica mesoporosa devido à sua elevada estabilidade química, baixo custo e produção relativamente simples, além de possuir características de superfície moldáveis (CHEN et al., 2018). Dentre os diversos tipos de sílica mesoporosa, a MCM-41 e a SBA-15 são as mais utilizadas como adsorventes (MATHEW et al., 2016; QIANG et al., 2019; CHEN et al., 2018).

A SBA-15, em especial, exibe elevado potencial para ser aplicada como adsorvente devido à sua típica estrutura de poro hexagonalmente ordenado, maior espessura da parede e excelente estabilidade físico-química (MATHEW et al., 2016). Alguns estudos têm investigado a influência dos parâmetros de síntese nas propriedades texturais da SBA-15, e um dos fatores que apresenta maior influência é o pH, sendo constatado que no intervalo de 2,0 a 6,0 não ocorre formação de sílica gel, enquanto em pH neutro ou alcalino, apenas a sílica amorfa com baixa organização estrutural e baixo potencial adsorvente é obtida (LIN et al., 2015). Outro fator que também pode influenciar as propriedades texturais das sílicas mesoporosas é o surfactante usado como agente direcionador de estrutura (*template*). No caso da SBA-15, é utilizado o copolímero tribloco Pluronic P123. Outros fatores que influenciam as propriedades da SBA-15 são a quantidade de precursor de sílica utilizada e a temperatura do tratamento térmico. Todos esses fatores (individuais ou associados) podem afetar o tamanho dos mesoporos e a microporosidade da sílica produzida (BENAMOR et al., 2012). A razão molar entre o precursor de sílica e o P123 na mistura inicial afeta a rede de siloxano (Si-O-Si) nas paredes dos poros e, consequentemente, altera a microporosidade da SBA-15 (ZHANG et al., 2005). Com base nos aspectos mencionados, o presente estudo teve como objetivo variar parâmetros de síntese, como a razão molar TEOS:P123

e o tempo de envelhecimento dos cristais, a fim de produzir amostras de sílica do tipo SBA-15 com diferentes características texturais para serem empregadas como adsorventes no tratamento de efluentes.

## 2 | MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Reagentes

Tetraetilortossilicato (TEOS, Sigma-Aldrich); copolímero tribloco P123 ( $\text{PEO}_{20}\text{PPO}_{70}\text{PEO}_{20}$ ,  $M_w \sim 5800 \text{ g mol}^{-1}$ , Sigma-Aldrich); HCl e NaOH (Nuclear); corante azul de metileno ( $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}$ , Synth); água destilada. O efluente de lavanderia industrial não tratado foi fornecido pela Lavanderia Industrial 5 Estrelas, localizada no município de Astorga, Paraná, Brasil. Todos os reagentes foram utilizados sem purificação adicional.

### 2.2 Síntese das amostras de sílica

De acordo com uma síntese típica de SBA-15 (ZHAO et al., 1997), as amostras de sílica foram produzidas usando P123 como *template*. Primeiramente, 0,9000 g de P123 foram dissolvidos em 30,00 mL de água destilada. Em seguida, foram adicionados 120,0 mL de HCl 2,0 mol L<sup>-1</sup>, e a solução foi mantida em agitação magnética por 1 h a 45 °C. Para variar a razão molar entre TEOS:P123, foram adicionados 4,67 mL ou 18,67 mL de TEOS à solução do surfactante, e a solução resultante foi mantida sob agitação magnética por 20 h a 45 °C. Após esse período, a temperatura foi aumentada para 80°C, a agitação interrompida e a solução mantida nessas condições para o envelhecimento dos cristais por 12 ou 24 h. O produto sólido foi então filtrado, lavado com água destilada até pH neutro, seco em estufa por 24 h a 60°C, e calcinado em forno mufla em atmosfera de ar, por 4 h a 400 °C. A variação nas condições de síntese (razão molar TEOS:P123:HCl:H<sub>2</sub>O e tempo de envelhecimento do sólido) são detalhadas na **Tabela 1**.

Amostra	Razão molar TEOS:P123:HCl:H <sub>2</sub> O	Tempo (h)
S1	1:0,00736:11,38:79,09	24
S2	1:0,00184:2,84:19,78	12

Tabela 1. Parâmetros empregados na síntese das amostras de sílica mesoporosa denominadas S1 e S2.

### 2.3 Caracterização das amostras de sílica

Os difratogramas de raios-X a baixo ângulo ( $2\Theta$  entre 0,5 a 5,0°) foram obtidos em um difratômetro BRUKER D8 Advance, com tubo de Cu Ka de 1.5406

Å, a 40 kV, 35 mA, velocidade de 2°/min e passo de 0,02°. Parâmetros estruturais, como distância interplanar ( $d$ ) e parâmetro de célula unitária ( $a_0$ ), foram estimados usando a lei de Bragg (BRAGG; BRAGG, 1913) e a equação para uma estrutura de poro hexagonal (VAINSHTEIN, 1994). Os parâmetros texturais das amostras foram determinados a partir de isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub>, obtidas em um equipamento QuantaChrome Nova 1200 a 77 K. Os valores de área específica ( $S_{BET}$ ) foram calculados a partir do software QuantaChromeTM NovaWin, usando a equação de Brunauer-Emmett-Teller (BET) (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938) na faixa de pressão relativa ( $p/p^0$ ) de 0,050-0,300. O modelo de Barrettd-Joynerd-Halenda (BARRETT; JOYNER; HALEND, 1951) foi utilizado para determinar o volume de mesoporos ( $V_{BJH}$ ) e o diâmetro médio de poro ( $D_{BJH}$ ). A espessura de parede ( $w$ ) foi determinada subtraindo o parâmetro de célula unitária ( $a_0$ ) estimado por DRX do diâmetro de poro obtido por BJH ( $D_{BJH}$ ). A morfologia das sílicas foi investigada por MET (JEM-1400 JEOL, a 120 kV) e MEV (FEI Quanta 250). O ponto de carga zero ( $pH_{pcz}$ ) das amostras foi determinado pelo método de Prahas adaptado (PRAHAS et al., 2008).

## 2.4 Ensaios de adsorção

A influência do pH na adsorção do AM às sílicas foi investigada a temperatura ambiente (298 K), a partir de 50,00 mL da solução do corante contendo 20,0 mg de cada adsorvente, sob agitação orbital a 300 rpm. O pH das soluções foi ajustado para 3,0; 5,0; 7,0; 9,0 e 11,0, pela adição solução de NaOH ou HCl (0,10 ou 1,00 mol L<sup>-1</sup>). A cinética de adsorção foi monitorada a 298 K, por meio da adição de 20,0 mg dos adsorventes a 50,00 mL de solução do corante (300,0 mg L<sup>-1</sup>). Os dados experimentais foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (PPO) (LAGERGRENN, 1907) e pseudo-segunda ordem (PSO) (HO; MCKAY, 1999). As isotermas de adsorção foram obtidas variando-se as concentrações iniciais das soluções de AM entre 50 e 500 mg L<sup>-1</sup>, a 298 K, pH 11,0 e na presença de 20,0 mg de adsorvente. Os modelos de Langmuir (LANGMUIR, 1917), Freundlich (FREUNDLICH, 1906) e Sips (SIPS, 1950) foram ajustados aos dados experimentais. A termodinâmica de adsorção do AM nas sílicas foi investigada variando a temperatura em 298, 308, 318 e 328 K. Nestes estudos, a concentração do corante AM foi analisada por medidas de absorção eletrônica na região do UV-Visível utilizando um espectrofotômetro CARY 50 SCAN VARIAN, na região de 200 a 800 nm, por meio do monitoramento da banda de máxima absorção do AM ( $\lambda = 665$  nm), utilizando uma curva analítica. A quantidade de corante adsorvida no equilíbrio ( $q_e$ ) foi estimada por meio da equação (1).

$$q_e = \frac{C_0 - C_\infty}{m} V \quad (1)$$

Em que  $C_0$  e  $C_\infty$  são as concentrações de adsorbato (em mg L<sup>-1</sup>) no início e no equilíbrio, respectivamente; m é a massa de adsorvente (em g) e V corresponde ao volume da solução (em L).

Os ensaios de adsorção empregados no tratamento do efluente de lavanderia industrial foram realizados a temperatura ambiente (298 K) utilizando 20,00 mL do efluente não tratado e agitação orbital a 300 rpm. A influência do pH foi investigada ajustando o pH das soluções para 3,0; 5,0; 7,0 e 9,0. Após encontrar o melhor pH para o tratamento do efluente, foram testadas diferentes massas de adsorvente (10,0; 15,0; 20,0; 25,0 e 30,0 mg). A percentagem de remoção de poluentes foi determinada por meio da equação (2):

$$\% \text{ Remoção} = \frac{\text{Abs}(\lambda_{\text{inicial}}) - \text{Abs}(\lambda_{\text{final}})}{\text{Abs}(\lambda_{\text{inicial}})} \times 100 \quad (2)$$

Em que  $\text{Abs}(\lambda_{\text{inicial}})$  e  $\text{Abs}(\lambda_{\text{final}})$  correspondem às absorbâncias no comprimento de onda de máxima absorção do efluente ( $\lambda=665$  nm), no início do processo ( $t=0$ ) e após 4 horas ( $t = 240$  min), respectivamente.

## 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Propriedades estruturais das amostras de sílica

A **Figura 1(a)** apresenta os difratogramas de raios-X (DRX) à baixo ângulo das amostras de sílica produzidas. É possível detectar no DRX da sílica S1 três picos discretos de difração em  $2\theta = 0,89^\circ$  (100);  $1,51^\circ$  (110) e  $1,76^\circ$  (200), que caracterizam uma típica SBA-15, bidimensional e hexagonalmente ordenada (p6mm) (CALZADA et al., 2019). A presença destes picos evidencia a elevada organização da estrutura porosa desta amostra. No difratograma da sílica S2 é possível observar apenas o pico característico do plano de reflexão (100), que aparece ligeiramente deslocado em  $2\theta = 1,02^\circ$ , indicando que esta amostra exibe uma estrutura de poro menos ordenada. Os parâmetros estruturais, como distância interplanar ( $d_{100}$ ) e parâmetro de rede( $a_0$ ), calculados para essas amostras a partir dos DRX são mostrados na **Tabela 2**. Esses dados demonstram que a sílica S1 apresenta parâmetro de rede e distância interplanar ( $a_0=11,45$  nm e  $d_{100}=9,91$  nm) ligeiramente superiores aos da S2 ( $a_0=10,01$  nm e  $d_{100}=8,67$  nm). Estes parâmetros estão de acordo com valores relatados para uma típica sílica SBA-15 (ZHAO et al., 1997).

A **Figura 1(b)** mostra as isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> obtidas para as amostras de sílica S1 e S2, onde é possível notar que ambas exibem isoterma

do tipo IV, característica de materiais mesoporosos (THOMMES et al., 2015). A amostra S1 exibe *loop* de histerese H5 (THOMMES et al., 2015), relacionado à mistura de poros abertos e parcialmente bloqueados, típico de sílicas moldadas com *templates* hexagonais, como as amostras produzidas neste trabalho. A sílica S2 exibe *loop* de histerese intermediário aos tipos H2(a) e H2(b). A histerese do tipo H2(a) é geralmente atribuída a materiais constituídos por mesoporos parcialmente bloqueados, enquanto a histerese tipo H2(b) também está associada a mesoporos bloqueados, no entanto, com distribuição de tamanho mais alargado. A área específica ( $S_{BET}$ ), o volume de mesoporos ( $V_{BJH}$ ) e o diâmetro médio de poro ( $D_{BJH}$ ) estimados para as sílicas a partir das isotermas de adsorção-dessorção de  $N_2$  estão apresentados na **Tabela 2**. É possível observar que a sílica S1 apresenta menor área específica ( $S_{BET} = 644 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), menor volume de mesoporos ( $V_{BJH} = 0,428 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) e maior diâmetro médio de poro ( $D_{BJH} = 5,71 \text{ nm}$ ), quando comparada com a sílica S2 ( $S_{BET} = 841 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ,  $V_{BJH} = 1,124 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  e  $D_{BJH} = 3,61 \text{ nm}$ ). Além disso, a espessura de parede da sílica S1 ( $w = 5,74 \text{ nm}$ ) é menor que a da sílica S2 ( $w = 6,40 \text{ nm}$ ), indicando maior estabilidade de S2. As diferenças estruturais e texturais observadas para as sílicas produzidas revelam que diferentes condições de síntese resultaram em amostras com características distintas.

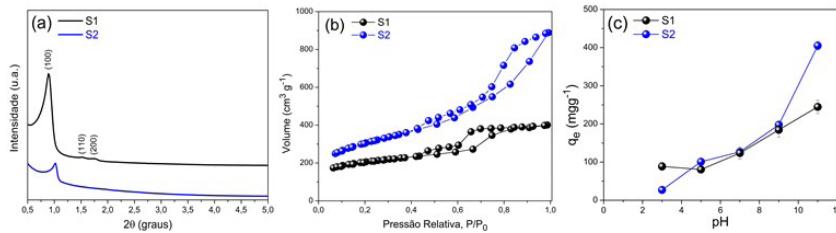


Figura 1. (a) Difratogramas de raios-X (DRX) a baixo ângulo das sílicas. (b) Isotermas de adsorção-dessorção de  $N_2$  a 77 K das sílicas. (c) Influência do pH na adsorção do corante AM utilizando as amostras de sílica como adsorventes. ( $C_0 = 300 \text{ mg L}^{-1}$ ; pH 3,0-11,0; T = 298 K; 250 rpm; t = 130 min; massa adsorvente = 20 mg).

Amostra	$d_{(100)}$ (nm)	$a_0$ (nm)	$S_{BET}$ ( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ )	$V_{BJH}$ ( $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ )	$D_{BJH}$ (nm)	w (nm)	pH <sub>pcz</sub>
<b>S1</b>	9,91	11,45	644	0,428	5,71	5,74	4,31
<b>S2</b>	8,67	10,01	841	1,124	3,61	6,40	4,51

Tabela 2. Parâmetros estruturais e texturais das amostras de sílica calculados a partir dos DRX e das isotermas de adsorção-dessorção de  $N_2$ .

A imagem de MEV da amostra S1 (**Figura 2(a)**) revela uma morfologia alongada, semelhante a cordas entrelaçadas, condizente com o que tem sido

reportado para uma típica SBA-15 (ZHAO et al., 1997). A sílica S2 (**Figura 2(b)**) é constituída por agregados de partículas esféricas de dimensões nanométricas, demonstrando uma organização menos ordenada, em acordo com os resultados de DRX. As imagens de MET das amostras S1 e S2 apresentadas nas **Figuras 2(c) e (d)**, respectivamente, demonstram uma estrutura bidimensional de poros hexagonais para as duas amostras. No entanto, é possível notar que S1 exibe uma maior organização de poro, com canais paralelamente ordenados, em relação à sílica S2, que apresenta regiões mais desordenadas, corroborando com os resultados observados por DRX e adsorção-dessorção de N<sub>2</sub>.

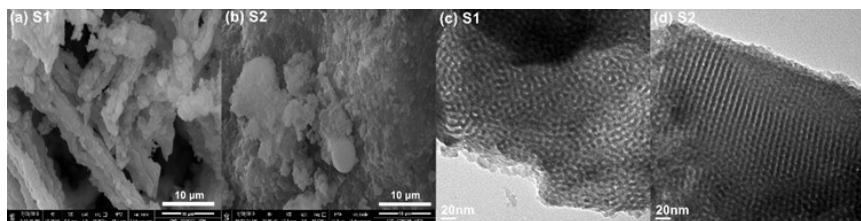


Figura 2. Imagens de MEV (a e b) e MET (c e d) obtidas para as amostras de sílica.

### 3.2 Adsorção do corante azul de metileno nas amostras de sílica

O pH é um fator essencial no processo de adsorção pois pode influenciar a carga da superfície dos adsorventes, bem como, a ionização das moléculas dos poluentes (ELMOUBARKI et al., 2015). Desta forma, o monitoramento das cargas na superfície do adsorvente é fundamental para otimizar as condições de adsorção. Neste sentido, o pH<sub>pcz</sub> é um parâmetro importante, pois indica o valor de pH em que a carga elétrica na superfície do sólido é nula. Em pH< pH<sub>pcz</sub> a superfície do sólido se encontra carregada positivamente (atraindo ânions), e em pH>pH<sub>pcz</sub>, presume-se que essa superfície esteja negativamente carregada (atraindo cátions) (DEGERMENCI et al., 2019).

A **Figura 1(c)** mostra a influência do pH na adsorção do corante AM à superfície das sílicas, sendo possível observar que maiores capacidades de adsorção ocorrem em pH 11,0 para ambos adsorventes. Uma vez que o corante AM tem caráter catiônico, com pKa = 5,6, e as sílicas S1 e S2 apresentaram valores bem próximos de pH<sub>pcz</sub> (**Tabela 2**), iguais a 4,31 e 4,51, respectivamente, espera-se que em pH 11,0 uma maior quantidade de moléculas do corante esteja eletricamente neutra, enquanto a superfície das sílicas possui carga líquida negativa. Com base nestes resultados, presume-se que diferenças na capacidade de adsorção das sílicas para o corante AM, sejam decorrentes de suas distintas características estruturais e texturais.

Os parâmetros cinéticos obtidos a partir do ajuste dos dados experimentais de adsorção do AM às sílicas, aos modelos não lineares de pseudo-primeira ordem (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO), são mostrados na **Tabela 3**. Com base nos coeficientes de correlação linear ( $R^2$ ), é possível notar que o modelo de PSO se ajustou melhor aos dados, para os dois adsorventes. É possível observar também que a capacidade máxima de adsorção ( $q_e$ ) calculada pelo modelo de PSO para as sílicas S1 e S2, de  $303,70 \pm 16,37 \text{ mg g}^{-1}$  e  $446,03 \pm 8,45 \text{ mg g}^{-1}$ , respectivamente, foi superior ao  $q_e$  experimental exibido pelas respectivas amostras (266,41 e 419,29  $\text{mg g}^{-1}$ ).

Parâmetros	Amostra	
	S1	S2
$q_{e(\text{exp})} (\text{mg g}^{-1})$	266,41	419,29
<b>PPO</b>		
$q_e (\text{mg g}^{-1})$	$255,97 \pm 10,28$	$400,56 \pm 8,67$
$k_1 (\text{mg g}^{-1})$	$0,04728 \pm 0,00654$	$0,08 \pm 0,01$
$R^2$	0,9686	0,98551
<b>PSO</b>		
$q_e (\text{mg g}^{-1})$	$303,70 \pm 16,37$	$446,03 \pm 8,45$
$k_1 (\text{mg g}^{-1})$	$1,82 \times 10^{-4} \pm 4,44 \times 10^{-5}$	$2,63 \times 10^{-4} \pm 3,03 \times 10^{-5}$
$R^2$	0,97578	0,99478

Tabela 3. Parâmetros cinéticos dos modelos não-lineares de pseudo-primeira ordem (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO) ajustados aos dados de adsorção do corante AM nas sílicas. ( $C_o = 300 \text{ mg L}^{-1}$ ; pH = 11,0; 300 rpm; T = 298 K; t = 120 min; massa de adsorvente = 20 mg).

As isotermas de adsorção possibilitam avaliar aspectos relacionados à interação entre adsorbato e adsorvente (WANG, 2012). As **Figuras 3(a) e (b)** mostram os dados experimentais da adsorção do AM em S1 e S2, ajustados às isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips, onde é possível notar um perfil de isoterma típico de processo favorável (MANEECHAKR; KARNJANAKOM, 2017) para as duas sílicas. Os parâmetros calculados a partir das equações das isotermas estão reunidos na **Tabela 4**. Analisando estes dados, é interessante notar que o parâmetro  $R_L$  do modelo de Langmuir, que é menor que a unidade ( $R_L < 0$ ) para a adsorção do AM em S1 ( $R_L = 8,62 \times 10^{-3}$ ) e S2 ( $R_L = 3,90 \times 10^{-3}$ ), é mais uma evidência de adsorção favorável para os ambos adsorventes (RONIX et al., 2017).

O parâmetro  $K_F$  da isoterma de Freundlich está relacionado à energia média de adsorção (RONIX et al., 2017). Este parâmetro calculado para a adsorção do

AM nas sílicas, indica que as moléculas do corante estão mais fortemente ligadas à superfície da amostra S2 ( $K_F = 193,40 \text{ mg L}^{-1}$ ) do que aos sítios de S1 ( $K_F = 151,15 \text{ mg L}^{-1}$ ). Nota-se também, que o parâmetro  $n_F$ , relacionado à heterogeneidade da superfície do adsorvente, foi maior que a unidade para S1 ( $n_F = 9,08$ ) e para S2 ( $n_F = 6,77$ ), sugerindo a heterogeneidade energética da superfície das sílicas (RONIX et al., 2017).

Os valores de correlação ( $R^2$ ) mostrados na **Tabela 4** indicam que o modelo de Sips é o que melhor descreve a adsorção do AM nas sílicas. A isoterma de Sips consiste em uma combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich, e o parâmetro  $n_s$  desta isoterma está relacionado com o grau de heterogeneidade da superfície do adsorvente (KOCABAS-ATAKLI; YÜRÜM, 2013). Como  $n_s$  estimado para S1 ( $n_s = 6,08$ ) e para S2 ( $n_s = 0,51$ ) se desvia da unidade ( $n_s \neq 1$ ), é possível concluir que ambos adsorventes possuem superfícies heterogêneas. Além disso, a capacidade máxima de adsorção do AM em S1 ( $q_m = 276,28 \text{ mg g}^{-1}$ ) e S2 ( $q_m = 472,57 \text{ mg g}^{-1}$ ) estimada pelo modelo de Sips é superior ao valor reportado para a adsorção de AM em SBA-15 ( $q_m = 71,42 \text{ mg g}^{-1}$ ) (SABRI; ALBAYATI; ALAZAWI, 2015), demonstrando que as sílicas produzidas neste trabalho são adsorventes eficientes e promissores.

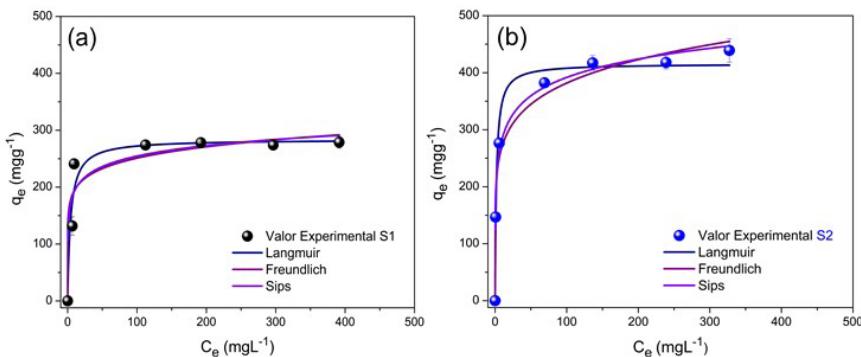


Figura 3. Isotermas de adsorção do corante AM nas sílicas S1 (a) e S2 (b), ajustados aos modelos não lineares de Langmuir, Freundlich e Sips. ( $C_0 = 50-500 \text{ mg L}^{-1}$ ; pH = 11,0; 300 rpm; T = 298 K; t = 120 min; massa de adsorvente = 20 mg).

Parâmetros	Amostras	
	S1	S2
$q_e(\text{exp}) (\text{mg g}^{-1})$	278,91	439,11
<b>Langmuir</b>		
$q_m (\text{mg g}^{-1})$	$283,80 \pm 15,24$	$415,63 \pm 14,18$
$K_L (\text{L mg}^{-1})$	$0,23 \pm 0,08$	$0,51 \pm 0,13$
$R_L$	$8,62 \times 10^{-3}$	$3,90 \times 10^{-3}$
$R^2$	0,93192	0,97328
<b>Freundlich</b>		
$K_F (\text{mg L}^{-1})$	$151,15 \pm 30,52$	$193,40 \pm 18,20$
$n_F$	$9,08 \pm 3,35$	$6,77 \pm 0,88$
$R^2$	0,89608	0,97652
<b>Sips</b>		
$q_m (\text{mg g}^{-1})$	276,28	$472,57 \pm 17,90$
$K_S$	$8,50 \times 10^{-6} \pm 4,99 \times 10^{-6}$	$0,55 \pm 0,03$
$n_s$	$6,08 \pm 0,30$	$0,51 \pm 0,05$
$R^2$	0,99956	0,99782

Tabela 4. Parâmetros das isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips para a adsorção do corante AM em amostras de sílica. ( $C_0 = 50\text{-}500 \text{ mg L}^{-1}$ ; pH = 11,0; 300 rpm; T = 298 K; t = 120 min; massa de adsorvente = 20 mg).

A termodinâmica de adsorção do corante AM nas sílicas foi investigada em temperaturas de 298, 308, 318 e 328 K, e os parâmetros  $\Delta S$ ,  $\Delta H$  e  $\Delta G$  são mostrados na **Tabela 5**. Os valores positivos de  $\Delta H$  para ambos os sistemas, indicam que o processo de adsorção do AM nas sílicas é endotérmico. Além disso, os valores de  $\Delta H$  obtidos para a adsorção do AM nas sílicas S1 ( $\Delta H = 24,23 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) e S2 ( $\Delta H = 19,83 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) sugerem um mecanismo de adsorção por fisissorção, governado por forças de van der Waals e interações eletrostáticas (CHERUIYOT et al., 2019). Os valores positivos de  $\Delta S$  para os dois sistemas apontam um aumento na desordem da interface sólido-fluido, assim como, a diminuição gradual dos valores negativos de  $\Delta G$  com o aumento da temperatura indicam que o processo se torna mais favorável em temperaturas mais altas. É possível constatar também que a adsorção do corante AM nas sílicas é controlada entropicamente, uma vez que  $T\Delta S > \Delta H$  para todas as temperaturas investigadas.

Amostras	$\Delta S$ ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )	$\Delta H$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	$\Delta G$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )			
			298 K	308 K	318 K	328 K
<b>S1</b>	81,44	24,23	-0,04	-0,85	-1,67	-2,48
<b>S2</b>	66,60	19,83	-0,02	-0,68	-1,34	-2,01

Tabela 5. Parâmetros termodinâmicos obtidos para a adsorção do corante AM em amostras de sílica.

### 3.3 Descontaminação do efluente de lavanderia industrial

A eficiência do processo de adsorção empregando as sílicas produzidas como adsorventes foi avaliada também para a descontaminação de um efluente de lavanderia industrial. A **Figura 4(a)** mostra o efeito do pH no tratamento do efluente por adsorção nas sílicas, sendo possível observar que maiores porcentagens de remoção foram obtidas em pH 3,0 para os dois adsorventes. Neste pH, as sílicas S1 e S2 conseguiram remover 80 e 96% dos poluentes, respectivamente, após 4 h de tratamento. Uma vez que o pH 3,0 mostrou ser o mais eficiente para o tratamento do efluente, os ensaios de adsorção neste pH foram realizados variando a massa de adsorvente, como mostrado na **Figura 4(b)**. É possível notar que elevadas percentagens de remoção de poluentes no tratamento do efluente, 83% e 97%, empregando as respectivas sílicas S1 e S2 como adsorventes, foram alcançadas após 4 h de tratamento em pH 3,0 e utilizando 30,0 mg de sílica.

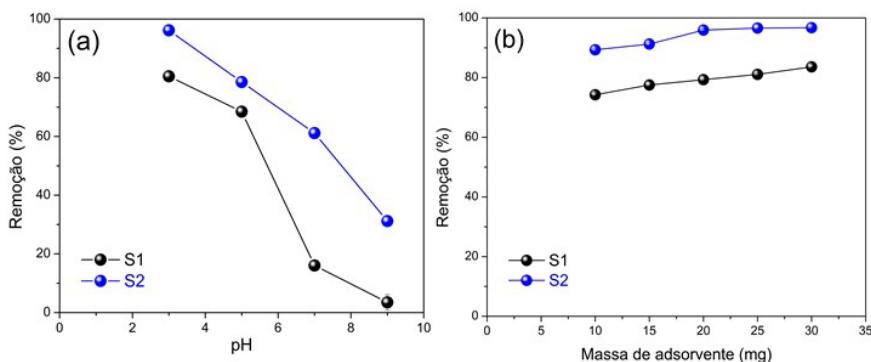


Figura 4. (a) Influência do pH na descontaminação do efluente de lavanderia industrial usando as sílicas S1 e S2 como adsorventes. (b) Influência da massa de adsorvente utilizada no tratamento do efluente, em pH 3,0 e após 4 horas.

## 4 | CONCLUSÃO

Neste estudo foram produzidas duas amostras de sílica mesoporosa do tipo SBA-15, denominadas de S1 e S2, com características estruturais distintas, por meio da variação em alguns parâmetros de síntese. A sílica S2 apresentou maior área específica ( $S_{BET}$ ) e maior volume de mesoporos ( $V_{BJH}$ ) quando comparada à amostra S1, que resultaram em melhores características adsorventes. A capacidade máxima de remoção do corante AM ( $q_m = 439,11 \text{ mg g}^{-1}$ ) estimada para a sílica S2 pelo modelo de Sips foi superior à calculada para S1 ( $q_m = 278,91 \text{ mg g}^{-1}$ ). O estudo cinético, isotérmico e termodinâmico da adsorção do AM nas sílicas indicou que o

processo é favorável, endotérmico, e ocorre por fisissorção envolvendo forças de van der Waals e interações eletrostáticas entre o adsorbato e a superfície heterogênea dos adsorventes. As sílicas S1 e S2 também foram eficientes adsorventes para a descontaminação do efluente de lavanderia industrial, removendo 83 e 97% dos poluentes, respectivamente, em pH 3,0 e após 4 horas de tratamento. As duas sílicas demonstraram ser adsorventes promissores para o tratamento de efluentes.

## REFERÊNCIAS

- BARRETT, Elliott P.; JOYNER, Leslie G.; HALENDRA, Paul P. **The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms.** Journal Of The American Chemical Society, [s.l.], v. 73, n. 1, p. 373-380, jan. 1951. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ja01145a126>.
- BASHEER, Al Arsh. **New generation nano-adsorbents for the removal of emerging contaminants in water.** Journal Of Molecular Liquids, [s.l.], v. 261, p. 583-593, jul. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2018.04.021>.
- BENAMOR, Taissire et al. **Influence of synthesis parameters on the physico-chemical characteristics of SBA-15 type ordered mesoporous silica.** Microporous And Mesoporous Materials, [s.l.], v. 153, p. 100-114, maio 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.12.016>.
- BRAGG, W. H.; BRAGG, W. L. **The Structure of the Diamond.** Nature, [s.l.], v. 91, n. 2283, p. 557-557, jul. 1913. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1038/091557a0>.
- BRUNAUER, Stephen; EMMETT, P. H.; TELLER, Edward. **Adsorption of Gases in Multimolecular Layers.** Journal Of The American Chemical Society, [s.l.], v. 60, n. 2, p. 309-319, fev. 1938. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ja01269a023>.
- CALZADA, Lina A. et al. **TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> and ZnO catalysts supported on mesoporous SBA-15 versus unsupported nanopowders in photocatalytic degradation of methylene blue.** Microporous And Mesoporous Materials, [s.l.], v. 285, p. 247-258, set. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.05.015>.
- CHEN, Jie et al. **Multimorphology Mesoporous Silica Nanoparticles for Dye Adsorption and Multicolor Luminescence Applications.** Acs Sustainable Chemistry & Engineering, [s.l.], v. 6, n. 3, p. 3533-3545, 29 jan. 2018. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b03849>.
- CHERUIYOT, Gilbert K. et al. **Adsorption of toxic crystal violet dye using coffee husks: equilibrium, kinetics and thermodynamics study.** Scientific African, [s.l.], v. 5, p. 1-16, set. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sciaf.2019.e00116>.
- DEGERMENCI, Gökçe Didar et al. **Adsorption of reactive dyes on lignocellulosic waste; characterization, equilibrium, kinetic and thermodynamic studies.** Journal Of Cleaner Production, [s.l.], v. 225, p. 1220-1229, jul. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.03.260>.
- EBRAHIMI, Roya et al. **Photocatalytic degradation of organic dyes using WO<sub>3</sub>-doped ZnO nanoparticles fixed on a glass surface in aqueous solution.** Journal Of Industrial And Engineering Chemistry, [s.l.], v. 73, p. 297-305, maio 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2019.01.041>.

ELMOUBARKI, R. et al. **Adsorption of textile dyes on raw and decanted Moroccan clays: kinetics, equilibrium and thermodynamics**. Water Resources And Industry, [s.l.], v. 9, p. 16-29, mar. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wri.2014.11.001>.

FREUNDLICH, H. M. F. **Over the adsorption in solution**. The Journal of Physical Chemistry, [s.l.], v.57 p. 385-471. 1906.

HO, Y. S.; MCKAY, G. **Pseudo-second order model for sorption processes**. Process Biochemistry, [s.l.], v. 34, n. 5, p. 451-465, jul. 1999. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0032-9592\(98\)00112-5](http://dx.doi.org/10.1016/s0032-9592(98)00112-5).

KOCABAS-ATAKL, Züleyha Özlem; YÜRÜM, Yuda. **Synthesis and characterization of anatase nanoadsorbent and application in removal of lead, copper and arsenic from water**. Chemical Engineering Journal, [s.l.], v. 225, p. 625-635, jun. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.03.106>.

LAGERGREN, S. **Zur Theorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe**. Zeitschrift Für Chemie Und Industrie Der Kolloide, [s.l.], v. 2, n. 1, p. 15-15, jul. 1907. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/bf01501332>.

LANGMUIR, Irving. **THE CONSTITUTION AND FUNDAMENTAL PROPERTIES OF SOLIDS AND LIQUIDS. II. LIQUIDS.1**. Journal Of The American Chemical Society, [s.l.], v. 39, n. 9, p. 1848-1906, set. 1917. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ja02254a006>.

LIN, Sen et al. **Plug precursor assisted synthesis: a highly efficient method of tuning the acidic and structural properties of Al-SBA-15**. Microporous And Mesoporous Materials, [s.l.], v. 207, p. 111-119, maio 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.01.007>.

LU, Haijiao et al. **An Overview of Nanomaterials for Water and Wastewater Treatment**. Advances In Materials Science And Engineering, [s.l.], v. 2016, p. 1-10, 2016. Hindawi Limited. <http://dx.doi.org/10.1155/2016/4964828>.

MANEECHAKR, Panya; KARNJANAKOM, Surachai. **Adsorption behaviour of Fe(II) and Cr(VI) on activated carbon: surface chemistry, isotherm, kinetic and thermodynamic studies**. The Journal Of Chemical Thermodynamics, [s.l.], v. 106, p. 104-112, mar. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jct.2016.11.021>.

MATHEW, Aneesh et al. **Diffusion mediated selective adsorption of Zn<sup>2+</sup> from artificial seawater by MCM-41**. Microporous And Mesoporous Materials, [s.l.], v. 229, p. 124-133, jul. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.04.028>.

PRAHAS, Devarly et al. **Activated carbon from jackfruit peel waste by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> chemical activation: pore structure and surface chemistry characterization**. Chemical Engineering Journal, [s.l.], v. 140, n. 1-3, p. 32-42, jul. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2007.08.032>.

QIANG, Taotao et al. **Controlled incorporation homogeneous Ti-doped SBA-15 for improving methylene blue adsorption capacity**. Journal Of Alloys And Compounds, [s.l.], v. 770, p. 792-802, jan. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.08.074>.

RAHMAN, Hilmi Abdul et al. **Green formulation for synthetic dye extraction using synergistic mixture of acid-base extractant**. Separation And Purification Technology, [s.l.], v. 209, p. 293-300, jan. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2018.07.053>.

RONIX, Amanda et al. **Hydrothermal carbonization of coffee husk: optimization of experimental parameters and adsorption of methylene blue dye.** Journal Of Environmental Chemical Engineering, [s.l.], v. 5, n. 5, p. 4841-4849, out. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2017.08.035>.

SABRI, Anaam Akram; ALBAYATI, Talib Mohammed; ALAZAWI, Raghad Adnan. **Synthesis of ordered mesoporous SBA-15 and its adsorption of methylene blue.** Korean Journal Of Chemical Engineering, [s.l.], v. 32, n. 9, p. 1835-1841, 28 abr. 2015. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11814-014-0390-y>.

SADEGHI, Mohammad Mehdi et al. **Functionalization of SBA-15 by dithiooxamide towards removal of Co (II) ions from real samples: isotherm, thermodynamic and kinetic studies. : Isotherm, thermodynamic and kinetic studies.** Advanced Powder Technology, [s.l.], v. 30, n. 9, p. 1823-1834, set. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/japt.2019.05.028>.

SHARMA, Ved Prakash et al. **Advance Applications of Nanomaterials: A Review.** Materials Today: Proceedings, [s.l.], v. 5, n. 2, p. 6376-6380, 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matpr.2017.12.248>.

SIPS, Robert. **On the Structure of a Catalyst Surface. II.** The Journal Of Chemical Physics, [s.l.], v. 18, n. 8, p. 1024-1026, ago. 1950. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1747848>.

SOUSA, João C. G. et al. **A review on environmental monitoring of water organic pollutants identified by EU guidelines.** Journal Of Hazardous Materials, [s.l.], v. 344, p. 146-162, fev. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.hazmat.2017.09.058>.

THOMMES, Matthias et al. **Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report).** Pure And Applied Chemistry, [s.l.], v. 87, n. 9-10, p. 1051-1069, 1 out. 2015. Walter de Gruyter GmbH. <http://dx.doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.

VAINSHTEIN, Boris K. **Fundamentos de cristais: simetria e métodos de cristalografia estrutural 1994.** <http://public.ebookcentral.proquest.com/choice/publicfullrecord.aspx?p=3097143>.

WANG, Lianggui et al. **Application of activated carbon derived from ‘waste’ bamboo culms for the adsorption of azo disperse dye: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies.** Journal Of Environmental Management, [s.l.], v. 102, p. 79-87, jul. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.02.019>

ZHANG, Fuqiang et al. **Understanding effect of wall structure on the hydrothermal stability of mesostructured silica SBA-15.** The Journal of Physical Chemistry B. [s.l.], v. 109, p. 8723-8732, abril 2005. <https://doi.org/10.1021/jp044632>.

ZHAO, Dongyuan et al. **Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores.** *Science*, [s.l.], v. 279, p. 548-552, dezembro 1997. <https://doi.org/10.1126/science.279.5350.548>.

# CAPÍTULO 27

## USO DOS POLÍMEROS NA LIBERAÇÃO CONTROLADA DE MEDICAMENTOS PARA O TRATAMENTO DO CÂNCER

Data de aceite: 01/09/2020

Data de submissão: 12/06/2020

**Ingrid Ribeiro**

Instituição de Educação Tecnológica  
Belo Horizonte – Minas Gerais  
<http://lattes.cnpq.br/6194796620953047>

**Wanyr Romero Ferreira**

Instituição de Educação Tecnológica  
Belo Horizonte – Minas Gerais  
<http://lattes.cnpq.br/5287040686973900>

**Aline Pereira Leite Nunes**

Instituição de Educação Tecnológica  
Belo Horizonte – Minas Gerais  
<http://lattes.cnpq.br/8535313996764809>

USE OF POLYMERS IN CONTROLLED RELEASE OF MEDICATIONS FOR THE CANCER TREATMENT

**ABSTRACT:** A review was made of the recent use of polymers in the controlled release of drugs for the treatment of cancer in order to provide an overview of the topic. It has been found that natural and synthetic polymers are each used with particular advantages. The most widely used polymers are those responsive to pH change and redox potential. Most of the works published to date is at the proof-of-concept level, and several factors, such as the *in vivo* efficacy and safety of these nanocarriers, still need to be evaluated to prepare effective systems with minimal risk.

**KEYWORDS:** Controlled drug delivery, Smart polymers, Cancer.

### 1 | INTRODUÇÃO

**RESUMO:** Realizou-se uma revisão sobre o uso recente dos polímeros na liberação controlada de medicamentos para o tratamento do câncer com o intuito de fornecer uma visão geral sobre o tema. Observou-se que são usados polímeros naturais e sintéticos cada um com vantagens específicas. Os polímeros mais utilizados são os responsivos à mudança de pH e ao potencial redox. A maior parte dos trabalhos publicados até o momento está no nível de prova de conceito, e vários fatores, como a eficácia e segurança *in vivo* desses nanocarreadores, ainda precisam ser avaliados para preparar sistemas eficazes com risco mínimo.

**PALAVRAS-CHAVE:** Liberação controlada de medicamentos, Polímeros inteligentes, Câncer.

Nos últimos anos o uso de polímeros para o desenvolvimento de sistemas de liberação controlada de medicamentos no tratamento do câncer se tornaram mais aprimorados (PANDEY *et al.*, 2019). Vários estudos mostram que a formulação desses sistemas usando polímeros biocompatíveis, como polissacarídeos naturais, sensíveis a estímulos e polímeros inteligentes, apresenta comportamento de liberação superior aos demais (AMJADI; HAMISHEHKAR; GHORBANI, 2019; ANANDHAKUMAR *et al.*, 2017; DAVOODI; SRINIVASAN; WANG, 2016; DING *et al.*, 2017; GHORBANI; HAMISHEHKAR, 2017; JIAO *et al.*, 2016; JOHNSON *et al.*, 2017;

KHAN; CHAUDHARY; MEENA, 2019; LI *et al.*, 2018; LIU *et al.*, 2017; LUCKANAGUL *et al.*, 2018; NARMANI *et al.*, 2018; OUYANG *et al.*, 2018; PILLARISETTI *et al.*, 2017; RAFI *et al.*, 2016; SASIKALA *et al.*, 2016; WU *et al.*, 2019; XIONG *et al.*, 2018; YAN *et al.*, 2018).

Os polímeros são pensados para ser uma alternativa melhor para lidar com preocupações em relação a medicamentos, como a meia-vida curta, a baixa biodisponibilidade e a alta frequência da dosagem. No caso dos sistemas controlados de entrega de medicamentos, o objetivo principal do polímero é proporcionar a liberação controlada ou prolongada do fármaco de tal modo que a droga seja liberada por um período de tempo mais longo, diminuindo a dosagem necessária do medicamento (PANDEY *et al.*, 2019; PRASANNA *et al.*, 2018).

Atualmente as pesquisas têm sido dedicadas a melhorar o desempenho de portadores poliméricos por meio de nanotransportadores inteligentes e sensíveis a estímulos. Basicamente, esses portadores alteram suas características físico-químicas em resposta a estímulos internos ou externos, dependendo de sua farmacocinética e farmacodinâmica seguindo uma via de administração e chegada ao local de ação, levando à dissociação do veículo e liberação do fármaco. Os estímulos internos mais importantes e comumente usados são o pH, presença de enzimas específicas, potencial redox, entre outros. Outros estímulos aplicados externamente incluem luz, ultrassom e campos magnéticos (DURO-CASTANO *et al.*, 2019).

É um fato conhecido que um melhor controle sobre a liberação do fármaco pode aumentar a segurança, eficácia e biodisponibilidade de qualquer droga com maior adesão do paciente ao tratamento de doenças como o câncer (PANDEY *et al.*, 2019; PRASANNA *et al.*, 2018).

Essa doença é o nome dado a um conjunto de mais de 100 doenças que têm em comum o crescimento desordenado de células, que invadem tecidos e órgãos. Estas células se dividem rapidamente e tendem a ser muito agressivas e incontroláveis, determinando a formação de tumores, que podem espalhar-se para outras regiões do corpo (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2019).

De acordo com a importância desses sistemas para pacientes diagnosticados com câncer esta revisão se concentra em fornecer uma visão geral sobre o uso dos polímeros como sistemas eficazes de liberação de medicamentos em terapias contra o câncer.

## 2 | METODOLOGIA

Os termos de busca utilizados nesta revisão foram “*controlled drug delivery*” (entrega de medicamentos controlados), “*smart polymers*” (polímeros inteligentes),

“polymers for controlled drug delivery” (polímeros para entrega controlada de medicamentos) e “cancer” (câncer) aparecendo no título ou no resumo dos artigos. A base de dados escolhida foi o *Science Direct* (<https://www.sciencedirect.com/>).

Os resultados foram filtrados por um período específico de tempo de 2015 a 2019 e a investigação foi realizada em artigos de pesquisa e revisão. Essa busca inicial retornou 26 resultados. O passo seguinte foi selecionar os artigos com acesso livre. Os critérios de inclusão foram a presença de resumos, a descrição do estímulo a qual cada polímero responde melhor à liberação controlada de medicamentos, seguido do nome do medicamento pesquisado.

Como resultado desse processo, foram escolhidos 19 artigos. Essas publicações foram então numeradas e avaliadas.

### 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a leitura dos artigos selecionados montou-se a Tabela 1 mostrando o uso dos polímeros em cada trabalho, o estímulo pelo qual cada polímero responde melhor na liberação do medicamento, seguido do fármaco pesquisado em cada um dos artigos.

Autores	Ano	Uso do polímero para liberação de fármaco na pesquisa	Estímulo sensível para liberação do fármaco	Medicamento
Sasikala <i>et al.</i>	2016	Matriz de nanofibras inteligentes desenvolvida por eletrofação de um polímero biocompatível e bio-reabsorvível	pH	Bortezomibe
Davoodi; Srinivasan; Wang	2016	Copolímero anfifílico sintetizado através da conjugação de polímeros	Redox	Doxorrubicina
Rafi <i>et al.</i>	2016	Sistema híbrido composto por nanopartículas e polímero	pH	Metotrexato
Jiao <i>et al.</i>	2016	Polímero polianiônico usado na preparação de pontos de carbono do nanocarreador inteligente	Redox e bioimagem	Doxorrubicina
Anandhakuma <i>et al.</i>	2017	Nanopartículas de gel polimérico usados na encapsulação de fármacos	pH	Doxorrubicina
Ding <i>et al.</i>	2017	Uso nas nanomicelas responsáveis do carregamento do fármaco	pH e redox	Doxorrubicina
Johnson <i>et al.</i>	2017	Nanocarreadores baseados em copolímeros de bloco híbrido zwitterônico/anfifílico	pH e redox	Doxorrubicina

Liu <i>et al.</i>	2017	Polímeros de coordenação em nanoescala aplicados como nanocarreadores	Luz	Doxorrubicina
Pillarisetti <i>et al.</i>	2017	Polímeros utilizados na preparação de nanopartículas para liberação de curcumina	pH e redox	Curcumina
Ghorbani; Hamishehkar	2017	Nanocarreadores preparados através de nanopartículas de ouro com casca polimérica tiolada	pH	Metotrexato
Luckanagul <i>et al.</i>	2018	Desenvolvimento de partículas de hidrogel a partir de um polímero natural (quitosana) para entrega de curcumina	Temperatura	Curcumina
Ouyang <i>et al.</i>	2018	Polímero sulfonado modificado com quitosana	pH e teor de quitosana	Doxorrubicina
Xiong <i>et al.</i>	2018	Obtenção de micelas poliméricas	pH e redox	Doxorrubicina
Li <i>et al.</i>	2018	Compósitos híbridos polímero-lipídico	pH e redox	Doxorrubicina
Narmani <i>et al.</i>	2018	Nanocomplexo polimérico funcionalizado e modificado em superfície	pH	Oxaliplatina
Yan <i>et al.</i>	2018	Micelas poliméricas para administração direcionada	pH	Doxorrubicina
Khan; Chaudhary; Meena	2019	Hidrogel superabsorvente a base de polímeros	pH e sal	Doxorrubicina
Wu <i>et al.</i>	2019	Hidrogel formado a partir de polímeros	pH	Diversos
Amjadi; Hamishehkar; Ghorbani	2019	Nanocarreador projetado através de nanopartículas de gelatina poliméricas	pH	Doxorrubicina e Betanina

Tabela 1 – Características dos artigos avaliados.

Os resultados apresentados na Tabela 1 mostram que o controle da liberação, na maioria dos sistemas de entrega, usou uma combinação de polímeros de acordo com as propriedades físico-químicas do fármaco.

Os polímeros utilizados nas pesquisas foram polímeros naturais e sintéticos. O benefício dos polímeros naturais é a sua natureza altamente compatível e biodegradável em comparação com os polímeros sintéticos. Já os polímeros sintéticos têm como benefício o aumento do tempo de circulação do fármaco e a farmacocinética básica, o que é importante para o tratamento de câncer.

Em relação aos mecanismos de liberação de medicamentos as formas utilizadas nos artigos foram o mecanismo de controle temporal e o sistema de controle de distribuição. O sistema de controle temporal se concentra na entrega

do medicamento de forma controlada por um longo período de tempo, enquanto o sistema de controle de distribuição se concentra na entrega do medicamento em um local específico.

Analizando os estímulos apresentados na Tabela 1 observou-se que polímeros responsivos à mudança de pH e ao potencial redox foram os mais utilizados. Os responsivos a estímulos de pH mostram uma mudança repentina nas propriedades de seu sistema polimérico devido à mudança no pH. A liberação do fármaco é desencadeada através da degradação da cadeia principal do polímero e/ou através da degradação de ligantes polímero-fármaco sensíveis ao pH. Isso contribui muito para a particularidade do tratamento, pois a liberação do medicamento ocorre seletivamente nas áreas de interesse.

O potencial redox tira proveito das diferenças de potencial redox no ambiente extra (oxidativo) e intracelular (redutivo). Tais polímeros são preparados por adição de ligantes de resposta redox ou já estão presentes na matriz polimérica. Essas pontes são fragmentadas sob condições redutoras e resultam na desestabilização do transportador, levando à liberação do fármaco encapsulado, ou à fragmentação do ligante entre o transportador e a droga, novamente liberando o agente terapêutico. Verificou-se também que estes polímeros possuem em sua estrutura química uma parte polar e hidrofílica e outra apolar e hidrofóbica, sendo capaz de promover a interação entre meios que apresentam polaridades diferentes. Devido a natureza altamente redutora do microambiente tumoral esses polímeros representam uma propriedade fisiológica útil para a liberação intracelular de moléculas bioativas.

Em relação aos medicamentos utilizados têm-se seis fármacos diferentes, sendo a Doxorrubicina a mais utilizada nos estudos. Esse fato se deve à grande aplicação dessa droga nos diversos tipos de câncer de acordo com ANVISA (2010). Este medicamento é destinado ao tratamento das neoplasias como: carcinoma da mama, pulmão, bexiga, tireoide e também carcinoma ovariano; sarcomas ósseos e dos tecidos moles; linfomas; neuroblastoma; tumor de Wilms; leucemia aguda. A Doxorrubicina tem proporcionado resultados positivos nos tumores superficiais da bexiga por administração intravesical após ressecção transuretral.

Em resumo, observou-se que o uso dos polímeros como sistemas eficazes de liberação de medicamentos em terapias contra o câncer vem sendo melhorado constantemente devido aos avanços da indústria farmacêutica. Os artigos selecionados provaram através de suas pesquisas que a eficácia dos polímeros no desenvolvimento de sistemas de distribuição é uma área promissora para tratamentos futuros.

## 4 | CONCLUSÕES

O uso de polímeros inteligentes é uma área emergente para a entrega direcionada de medicamentos. Várias formulações controladas por pH, potencial redox, entre outros estão sendo desenvolvidas e a ciência médica está experimentando uma mudança positiva e rápida nesse sentido.

No geral, este artigo resumiu os avanços mais recentes do uso dos polímeros no desenvolvimento de sistemas de distribuição de medicamentos inteligentes. A maior parte dos trabalhos publicados até o momento está no nível de prova de conceito, e vários fatores, como a eficácia e segurança *in vivo* desses nanocarreadores, ainda precisam ser avaliados para preparar sistemas eficazes com risco mínimo.

Apesar disso, os autores acreditam que os estudos demonstram claramente que esses tipos de portadores têm grande potencial no tratamento do câncer. Mostrando que o futuro próximo definitivamente será fundamental para o desenvolvimento de novos polímeros.

## REFERÊNCIAS

AMJADI, S.; HAMISHEHKAR, H.; GHORBANI, M. **A novel smart PEGylated gelatin nanoparticle for co-delivery of doxorubicin and betanin: A strategy for enhancing the therapeutic efficacy of chemotherapy.** Materials Science and Engineering C, v. 97, p. 833–841, 2019.

ANANDHAKUMAR, S. *et al.* **Preparation of collagen peptide functionalized chitosan nanoparticles by ionic gelation method: An effective carrier system for encapsulation and release of doxorubicin for cancer drug delivery.** Materials Science and Engineering C, v. 70, p. 378–385, 2017.

ANVISA. **Cloridrato de doxorrubicina.** Disponível em: <<https://consultas.anvisa.gov.br/#/medicamentos/253510191610037/>>. Acesso em: 26 abr. 2019.

DAVOODI, P.; SRINIVASAN, M. P.; WANG, C. H. **Synthesis of intracellular reduction-sensitive amphiphilic polyethyleneimine and poly( $\epsilon$ -caprolactone) graft copolymer for on-demand release of doxorubicin and p53 plasmid DNA.** Acta Biomaterialia, v. 39, p. 79–93, 2016.

DING, Y. *et al.* **Preparations and doxorubicin controlled release of amino-acid based redox/pH dual-responsive nanomicelles.** Materials Science and Engineering C, v. 77, p. 920–926, 2017.

DURO-CASTANO, A. *et al.* **Smart Polymeric Nanocarriers for Drug Delivery.** In: AGUILAR, M. R.; ROMÁN, J. S. Smart Polymers and their Applications. 2. ed. Espanha: Elsevier Ltd., 2019. p. 439–479.

GHORBANI, M.; HAMISHEHKAR, H. **Decoration of gold nanoparticles with thiolated pH-responsive polymeric (PEG-b-p(2-dimethylamino ethyl methacrylate-co-itaconic acid) shell: A novel platform for targeting of anticancer agent.** Materials Science and Engineering C, v. 81, p. 561–570, 2017.

JIAO, J. et al. **Fluorescent carbon dot modified mesoporous silica nanocarriers for redox-responsive controlled drug delivery and bioimaging.** Journal of Colloid and Interface Science, v. 483, p. 343–352, 2016.

JOHNSON, R. P. et al. **Glutathione and endosomal pH-responsive hybrid vesicles fabricated by zwitterionic polymer block poly(L-aspartic acid) as a smart anticancer delivery platform.** Reactive and Functional Polymers, v. 119, p. 47–56, 2017.

KHAN, H.; CHAUDHARY, J. P.; MEENA, R. **Anionic carboxymethylagarose-based pH-responsive smart superabsorbent hydrogels for controlled release of anticancer drug.** International Journal of Biological Macromolecules, v. 124, p. 1220–1229, 2019.

LI, J. et al. **Dual redox/pH-responsive hybrid polymer-lipid composites: Synthesis, preparation, characterization and application in drug delivery with enhanced therapeutic efficacy.** Chemical Engineering Journal, v. 341, p. 450–461, 2018.

LIU, J. et al. **Light-controlled drug release from singlet-oxygen sensitive nanoscale coordination polymers enabling cancer combination therapy.** Biomaterials, v. 146, p. 40–48, 2017.

LUCKANAGUL, J. A. et al. **Chitosan-based polymer hybrids for thermo-responsive nanogel delivery of curcumin.** Carbohydrate Polymers, v. 181, p. 1119–1127, 2018.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. **O que é câncer?** Disponível em: <<https://www.inca.gov.br/o-que-e-cancer>>. Acesso em: 26 abr. 2019.

NARMANI, A. et al. **Targeting delivery of oxaliplatin with smart PEG-modified PAMAM G4 to colorectal cell line: In vitro studies.** Process Biochemistry, v. 69, p. 178–187, 2018.

OUYANG, L. et al. **Smart release of doxorubicin loaded on polyetheretherketone (PEEK) surface with 3D porous structure.** Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, v. 163, p. 175–183, 2018.

PANDEY, S. P. et al. **Use of polymers in controlled release of active agents.** In: TEKADE, R. K. Basic Fundamentals of Drug Delivery. Índia: Elsevier Inc., 2019. p. 113–172.

PILLARISETTI, S. et al. **Tunable pH and redox-responsive drug release from curcumin conjugated  $\gamma$ -polyglutamic acid nanoparticles in cancer microenvironment.** Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, v. 159, p. 809–819, 2017.

PRASANNA, A. et al. **Smart Drug Delivery Systems for Cancer Treatment Using Nanomaterials.** Materials Today: Proceedings, v. 5, n. 10, p. 21047–21054, 2018.

RAFI, A. A. *et al.* **A Smart pH-responsive Nano-Carrier as a Drug Delivery System: A hybrid system comprised of mesoporous nanosilica MCM-41 (as a nano-container) & a pH-sensitive polymer (as smart reversible gatekeepers): Preparation, characterization and in vitro release studies of an anti-cancer drug.** European Journal of Pharmaceutical Sciences, v. 93, p. 64–73, 2016.

SASIKALA, A. R. K. *et al.* **An implantable smart magnetic nanofiber device for endoscopic hyperthermia treatment and tumor-triggered controlled drug release.** Acta Biomaterialia, v. 31, p. 122–133, 2016.

WU, R. S. *et al.* **pH-Sensitive Black Phosphorous-Incorporated Hydrogel as Novel Implant for Cancer Treatment.** Journal of Pharmaceutical Sciences, v. 108, n. 8, p. 2542–2551, 2019.

XIONG, D. *et al.* **Smart pH-sensitive micelles based on redox degradable polymers as DOX/GNPs carriers for controlled drug release and CT imaging.** Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, v. 163, p. 29–40, 2018.

YAN, T. *et al.* **Acid-sensitive polymeric vector targeting to hepatocarcinoma cells via glycyrhetic acid receptor-mediated endocytosis.** Materials Science and Engineering C, v. 87, p. 32–40, 2018.

# CAPÍTULO 28

## INFLUÊNCIA DO HÍBRIDO NANOARGILA COM ÓLEOS ESSENCIAIS NA BLENDA DE PECD/ATP

Data de aceite: 01/09/2020

Data de submissão: 11/06/2020

### Marilia Cheis Farina

Faculdade de Tecnologia de Mauá – FATEC  
Mauá- São Paulo- Brasil  
<http://lattes.cnpq.br/6265880204582659>

### Rafaela Reis Ferreira

Universidade Federal do ABC-UFABC  
Santo André – SP  
<http://lattes.cnpq.br/8913842996574889>

### Anderson Maia

Faculdade de Tecnologia de Mauá – FATEC  
Mauá-São Paulo- Brasil  
<http://lattes.cnpq.br/5240453793200026>

### Rondes Ferreira da Silva Torin

Faculdade de Tecnologia de Mauá – FATEC  
Mauá- São Paulo-Brasil  
<http://lattes.cnpq.br/1494809578346372>

**RESUMO:** Embalagens antibacterianas ativas estão sendo estudadas de forma mais intensiva, principalmente com aplicações utilizando óleos essenciais, a fim de atender as necessidades da indústria e de seus consumidores. Apesar dos estudos, poucos trabalhos abordam o estudo e desenvolvimento de embalagens ativas obtidas a partir de blenda polimérica com nanoargila incorporada. O presente trabalho visa desenvolver um filme polimérico com características antibacterianas e parcialmente biodegradáveis, a partir da incorporação do

híbrido nanoargila montmorilonita com os óleos essenciais Eugenol e Carvacrol, em matriz polimérica de PECD e amido termoplástico, em diferentes proporções. As amostras foram processadas fisicamente em homogeneizador Drais e transformadas em filme. Em seguida, foram analisadas termicamente por Calorimetria Diferencial de Varredura, Transformada de Fourier Infravermelho e análise de migração, no qual foram investigadas possíveis variações, interações e estabilidade.

**PALAVRAS-CHAVE:** Embalagens, Eugenol, Carvacrol, Montmorilonita, Biodegradável.

### INFLUENCE OF NANOARGILA HYBRID WITH ESSENTIAL OILS IN LDPE/TPS BLEND

**ABSTRACT:** Active antibacterial packaging is being studied more intensively, mainly with applications using essential oils in order to meet the needs of the industry and its consumers. Despite the studies, few papers discuss the study and development of active packaging obtained from polymeric Blende with incorporated Nanoclay. The present work aims to develop a polymeric film with antibacterial and partially biodegradable characteristics, from the incorporation of the hybrid Nanoclay montmorillonite with the essential oils Eugenol and Carvacrol, in polymer matrix of LDPE and thermoplastic starch, in different proportions. The samples were physically processed in a Drais homogenizer and transformed into a film. Then, they were thermally analyzed by differential scanning calorimetry, infrared Fourier Transform and migration analysis, in which possible

variations, interactions and stability were investigated.

**KEYWORDS:** Packaging, Eugenol, Carvacrol, Montmorillonite, Biodegradable.

## 1 | INTRODUÇÃO

A pesquisa e o desenvolvimento de novas tecnologias aplicadas a embalagens, tem sido essencial para trazer melhorias aos setores de transporte, armazenamento e consumo a longo prazo de qualidade (CRIPPA et al). A busca pelo aumento de vida de prateleira (shelf-life) dos alimentos, é o principal objetivo para o crescente estudo. Embalagens que apresentem atividades de inibição ou retardado da proliferação de microrganismos são o foco para atender as necessidades de indústrias e consumidores (TORIN et al).

A prática atual no setor de embalagens é a adição de agentes inorgânicos com propriedades antibacterianas ao filme de polímero (MALHOTRA et al). Uma problemática é a migração das nanopartículas desses agentes inorgânicos para o alimento, oferecendo possível risco à saúde. Além disso, há preocupação com o uso de polímeros provenientes de fonte fóssil, que em geral demoram anos para se degradar.

A partir daí a proposta é desenvolver um filme polimérico com atividade antibacteriana para o mercado de embalagens de produtos perecíveis. Para isso, visamos utilizar o amido termoplástico (ATP) misturado ao polietileno de baixa densidade (PEBD) proveniente de fonte renovável, e assim, incorporar agentes naturais com propriedades antibacterianas, tais como o eugenol (E) e carvacrol (C). No entanto, a incorporação direta desses óleos na matriz polimérica não é viável, uma vez que o óleo poderia degradar durante o processamento, o óleo lixiviaria rapidamente da matriz, bem como poderia atuar como plastificante. A incorporação do óleo essencial na nanoargila montmorilonita (MMT), portanto, foi realizada com o intuito de que a MMT atue como agente carreador do óleo essencial atribuindo a esta proteção térmica, uma vez que a MMT resiste a temperaturas de 500 °C.

## 2 | EXPERIMENTAL

### 2.1 Materiais

Polietileno de Baixa Densidade FATEC Mauá, Amido Termoplástico pela Universidade Federal do ABC (UFABC), Nanomassa de Montmorilonita (Closite20A) adquirida à Southern Clay Products Inc., Glycerol e Tween® 80, surfactante fornecido pela Sigma Aldrich e o compatibilizante poli (anidrido etileno-g-maleico) por Dupont®, finalmente, os óleos essenciais Eugenol e Carvacrol, adquiridos pela FATEC Mauá.

## **2.2 Preparação do Híbrido**

A preparação dos híbridos MMT/OE foi realizada na proporção 1: 2 subsequentemente adicionada por mistura numa solução contendo surfactante Tween®80 e água. A mistura foi agitada e submetida a um procedimento de ultrasonificação. Posteriormente, as amostras foram secas a 110°C por 8 h em estufa.

## **2.3 Preparação da blenda**

Para a obtenção do TPS os componentes amido e glicerol nas proporções 70 e 30%, respectivamente, foram incorporados a uma mistura física e a secagem do ATP, que é um material muito suscetível à umidade (RUEDA et al) e principal característica para a miscibilidade com PEBD, em prensa hidráulica a 110°C por 5 min.

O amido termoplástico foi processado em homogeneizador Drais, equipamento no qual o próprio calor do cisalhamento funde o material. Após, foi adicionado PEBD e o híbrido MMT-OE, em diferentes quantidades, até que se obtenha as condições ótimas quanto as propriedades físicas e químicas referentes ao composto final.

## **2.4 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)**

As análises calorimétricas foram realizadas em um calorímetro diferencial de varredura (DSC) da TA Instruments, Modelo Q-20. Cerca de 10,0 mg de cada amostra foram embalados em cadinhos de alumínio hermeticamente selados. Submetidos ao teste de aquecimento/resfriamento/aquecimento (heat/cool/heat – do inglês), com temperaturas entre 80 a 180°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min atmosfera inerte de nitrogênio (50 mL·min<sup>-1</sup>).

## **2.5 Transformada de Fourier Infravermelho (FTIR)**

Foi realizada a análise de FTIR (Fourier Transform InfraRed), conduzida usando uma Fourier 94, 942 (PerkinElmer, EUA) na faixa de 400 a 4000 cm<sup>-1</sup> com 16 varreduras e uma resolução de 4 cm<sup>-1</sup>.

## **2.6 Migração**

O procedimento foi adaptado da norma ASTM C 772-0, e para a sua realização foram produzidos dois corpos de provas com 38 mm de largura, 38 mm de comprimento e 4 mm de espessura. As amostras foram colocadas entre dois papeis filtros de 76 mm de diâmetro, em uma estufa provinda de circulação de ar, com a temperatura de 70°C durante três semanas, sendo que na última semana de ensaio a temperatura foi alterada para 100°C. As alterações das massas das

amostras foram acompanhadas no intervalo de 24 horas durante os 21 dias.

## 3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 3.1 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A fusão é uma transição de primeira ordem, característica dos polímeros semicristalinos. Os resultados obtidos pelo DSC na figura 1 é referente a segunda rampa de aquecimento, no qual foi avaliado a temperatura de melting (T<sub>m</sub>), com isso as curvas de DSC para o PEBD/ATP e suas interações com o híbrido, indicaram que a adição da nanoargila e os óleos essenciais não causou alteração significativa. O processo de cristalização não é somente de interesse teórico para se entender a morfologia do polímero em questão, mas de grande importância para definir operações práticas de processamento. A cristalinidade dos polímeros foi determinada por DSC (CANEVAROLO et al), onde foi empregada a relação entre as entalpias de fusão, como descrita na Eq.1, onde ΔH<sub>m</sub> é a entalpia experimental de fusão e ΔH<sub>M∞</sub> é a entalpia teórica do PEBD puro 100% cristalino que é 140 J/g e para blenda PEBD/ATP 98,5 J/g.

$$X_c (\%) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{M\infty}} \times 100 \quad (1)$$

Observa-se na tabela 1, que há um aumento significativo na cristalinidade, referente as relações em que o amido termoplástico e o híbrido se encontram. A entalpia de fusão é maior com o híbrido MMT-E, o que pode estar relacionado com maior afinidade química do híbrido em questão com a matriz polimérica, maior coesão e, portanto, aumento no calor de fusão. Logo, há maior eficiência, em termos de aumento de cristalinidade e interação, com o híbrido MMT-E. Para o carvacrol, os aumentos são quase que insignificativos. Ademais, é possível identificar a propriedade de miscibilidade da blenda ao não observar oscilações no pico de fusão.

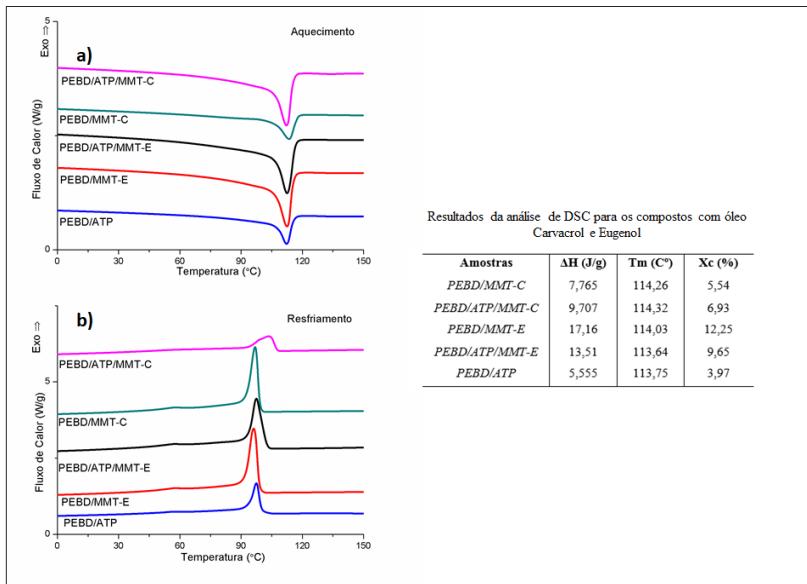


Figura 1- Curvas DSC do PEBD/ATP e suas blendas, nas condições: **a)** curvas de resfriamento **b)** segundas curvas de aquecimento.

### 3.2 Transformada de Fourier Infravermelho (FTIR) e Análise de Migração

Análise de FTIR foi realizada para observar o comportamento das moléculas na presença de uma interferência de radiação e suas vibrações. A energia de cada pico apresentado pelo interferograma, num espectro de absorção, corresponde à frequência de vibração de parte da molécula da amostra.

Os espectros (fig. 2), apresentaram uma diminuição nas bandas entre 1200 a 1000 cm<sup>-1</sup>, essa perca de intensidade está relacionada a ausência dos estiramentos característicos do ATP decorrentes nesta região. Porém, as mesmas bandas para as amostras com MMT e com os OEs apresentaram os estiramentos referentes a ligação C-O-C anel glicopiranose da molécula do ATP, e em 1150 cm<sup>-1</sup>, referente a ligação glicosídico. O aumento da intensidade em relação a amostra sem o híbrido demonstrou uma possível interação, essa mesma interação perceptível nas bandas de 3400 referentes aos estiramentos de -OH onde obtiveram aumento (TUNC et al.). Os estiramentos mais acentuados são relativos ao PEBD e suas ligações C-H Metileno (2848,9 cm<sup>-1</sup>) e C-H Metil (2914,8 cm<sup>-1</sup>) (DATTA et al.). Há os estiramentos dos óleos essenciais em 1370 cm<sup>-1</sup> (C-H anel orto com O-H com deformação plana.) (DATTA et al.). As bandas apresentadas em aproximadamente 3600 cm<sup>-1</sup> referem-se ao estiramento de água, mais acentuada na presença dos híbridos e ATP em que a -OH é parte da composição anteriormente citada (TUNC et al.).

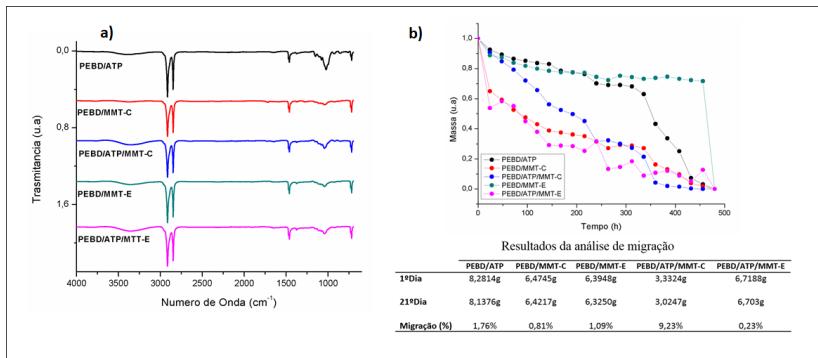


Figura 2 – **a)** Espectros completos de infravermelho das blendas de PEBD/ATP e suas incorporações com híbridos MMT-E e MMT-C. **b)** Análise de migração das blendas de PEBD/ATP e suas incorporações com híbridos MMT-E e MMT-C.

Visualmente, a fig. 2b apresenta as formulações descritas anteriormente, e sua migração. Observa-se que o gráfico evidencia a migração mais acentuada na amostra PEBD/ATP/MMT-C, ou seja, houve maior exsudação do óleo essencial carvacrol, do que a migração apresentada pelo óleo essencial eugenol. É possível compreender ainda, o percentual de migração dos dois compósitos, PEBD/ATP/MMT-C e PEBD/ATP/MMT-E, em que o carvacrol exsuda 9% a mais que o eugenol, em 0,23%.

A estrutura molecular do carvacrol apresenta condições favoráveis à uma encapsulação completa entre as lamelas da MMT, já que em sua estrutura molecular não apresenta insaturação e nem um grupo funcional que interaja diretamente com a matriz polimérica. Dessa forma, a interação deste óleo essencial se dá principalmente com a MMT e não faz ligação resistente à matriz, estando mais propenso a exsudar.

## 4 | CONCLUSÕES

Este trabalho trouxe uma abordagem inicial sobre as interações entre a matriz polimérica, blenda de PEBD/ATP, com o híbrido MMT-C, bem como com MMT-E. Resultados de análise térmica DSC mostraram que a adição dos híbridos na matriz polimérica não causou variações na temperatura de fusão, porém houve aumento na entalpia de fusão, comparativamente maior no MMT-E. Corroborando este resultado com o percentual de cristalinidade calculado, o qual apresentou maior valor para as amostras com MMT-E, pode-se concluir que a interação entre matriz polimérica e o híbrido MMT-E foi mais forte. Isso pode estar associado a maior afinidade química do eugenol pelo componente da blenda PEBD, o qual pode ter migrado para a matriz polimérica, deixando a argila livre para atuar como agente nucleante acarretando um aumento de cristalinidade. O que está em concordância com os resultados do

ensaio de migração, os quais mostraram que o carvacrol exsuda 9% a mais que o eugenol, em 0,23%, confirmado a proposição de que o eugenol interagiu mais fortemente com a matriz polimérica e não ficou disponível para migração.

Desta forma, as amostras PEVD/ATP/MMT-C são mais atraentes para o desenvolvimento de filmes poliméricos com atividade antibacteriana.

## REFERÊNCIAS

CANEVAROLO JR, Sebastião V. et al. **Técnicas de caracterização de polímeros**. Artliber, São Paulo, v. 430, n. 2004, 2004.

CRIPPA, Agnaldo; SYDENSTRICKER, Thais HD; AMICO, Sandro C. **Performance of multilayer films of thermoformed packages**. POLIMEROS-CIENCIA E TECNOLOGIA, v. 17, n. 3, p. 188-193, 2007.

DATTA, Deepshikha; HALDER, Gopinath. **Aumentando a degradabilidade dos resíduos plásticos dispersando o amido em matriz de polietileno de baixa densidade**. Segurança de Processos e Proteção Ambiental, v. 114, p. 143-152, 2018.

MALHOTRA, B.; KESHWANI, A.; KHARKWAL, H. **Antimicrobial food packaging: potential and pitfalls**. Front Microbiol 6 (611), 1–9. 2015.

RUEDA, Xiomara Yáñez; MOGOLLÓN, Omar Fernando Cuadro. **Composición química y actividad antibacteriana del aceite esencial de las especies Eucalyptus globulus y E. camaldulensis de tres zonas de Pamplona (Colombia)**. Bistua: Revista de la Facultad de Ciencias Básicas, v. 10, n. 1, p. 52-61, 2012.

TORIN, Rondes Ferreira da Silva et al. **Effect of clay and clay/essential oil in packaging films**. Polymer Composites, v. 39, n. 11, p. 4034-4040, 2018.

TUNC, Sibel; DUMAN, Osman; POLAT, Tülin Gürkan. **Effects of montmorillonite on properties of methyl cellulose/carvacrol based active antimicrobial nanocomposites**. Carbohydrate polymers, v. 150, p. 259-268, 2016.

# CAPÍTULO 29

## EFEITO DA HOMOGENEIZAÇÃO À ALTA PRESSÃO NA ESTABILIZAÇÃO DE EMULSÕES OBTIDAS POR SISTEMAS DE BIOPOLÍMERO WPC:ALG

Data de aceite: 01/09/2020

Data de submissão: 19/06/2020

**Kivia Mislaine Albano**

Universidade Estadual Paulista (Unesp)  
São José do Rio Preto – SP  
Universidade Federal de São Carlos  
Buri - SP  
<http://orcid.org/0000-0003-2298-3880>

**Vania Regina Nicoletti**

Universidade Estadual Paulista (Unesp)  
São José do Rio Preto – SP  
<http://orcid.org/0000-0002-2553-4629>

emulsões, o modelo Lei da Potência ajustou-se bem aos dados ( $R^2 = 0,99$ ) com comportamento pseudoplástico ( $n < 1$ ), porém curvas de viscosidade aparente apresentaram tendência ao comportamento newtoniano justificando a ausência de viscoelasticidade nas amostras. A microscopia ótica indicou que o aumento de óleo elevou o volume de gotas nos sistemas, mas não interferiu em seu tamanho, fato comprovado pela distribuição de tamanho de gotas que apresentou maior volume de gotículas na faixa de 20 a 30  $\mu\text{m}$  para todos os teores de óleo.

**PALAVRAS-CHAVE:** Concentrado proteico de soro de leite, alginato de sódio, coacervação complexa, comportamento reológico de emulsões, tamanho de gotas.

**RESUMO:** Os alimentos são sistemas particulados com estruturas que ocorrem naturalmente ou que são criadas por processamento. Assim, biopolímeros como proteínas e polissacarídeos são utilizados em emulsões devido suas características emulsificantes e estabilizantes, pois quando presentes na fase aquosa influenciam na estabilidade através de diversos mecanismos. Porém, o processo de homogeneização utilizado é outro fator importante por reduzir o tamanho das gotículas refletindo na estabilidade de emulsões. O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito da homogeneização à alta pressão na estabilização de emulsões obtidas por coacervados complexos WPC:alginato de sódio em diferentes teores de óleo de soja buscando identificar as microestruturas formadas por meio de avaliação visual, reologia, tamanho de gotas e microscopia ótica. A avaliação visual mostrou estabilidade das

EFFECT OF THE HIGH PRESSURE HOMOGENIZATION IN EMULSIONS STABILIZATION OBTAINED BY WPC:ALG BIOPOLYMERS SYSTEMS

**ABSTRACT:** Foods are particulate systems with structures that occur naturally or that are created by processing. Thus, biopolymers such as proteins and polysaccharides are used in emulsions due to their emulsifier and stabilizer characteristics, because when they are presented in the aqueous phase they influence stability through several mechanisms. However, the homogenization process used is another important factor for reducing the droplets size reflecting on the emulsion's stability. The objective of this work was to evaluate the effect of high-pressure homogenization on the emulsion's stabilization obtained by WPC: sodium alginate

complex coacervates in different levels of soybean oil, seeking to identify the microstructures formed by analysis of visual evaluation, rheology, droplet size and optical microscopy. The visual evaluation showed emulsions stability, the Power Law model was adjusted well to the data ( $R^2 = 0.99$ ) with shear thinning behavior ( $n < 1$ ), but apparent viscosity curves showed a tendency to Newtonian behavior justifying the absence of viscoelasticity on the samples. Optical microscopy indicated that the increase of oil increased the droplets volume in the systems, but did not interfere in their size, a fact confirmed by the droplet size distribution that presented a greater volume of droplets in the range of 20 to 30  $\mu\text{m}$  for all levels of oil.

**KEYWORDS:** Whey protein concentrate, sodium alginate, complex coacervation, emulsions behavior rheological, droplets size.

## 1 | INTRODUÇÃO

Os alimentos são sistemas particulados e dispersos, baseados em estruturas que ocorrem naturalmente ou que são criadas artificialmente através do processamento. Os elementos responsáveis pelas características estruturais que conferem identidade e qualidade aos alimentos incluem células, fibras e agregados proteicos, grânulos de amido, redes de biopolímeros, cristais de gelo, açúcares e lipídios, gotas de óleos, bolhas e partículas de natureza coloidal. Biopolímeros como proteínas e polissacarídeos são constituintes fundamentais de alguns elementos estruturais dos alimentos e são também capazes de estabilizar outras classes desses elementos (ALBANO *et al.*, 2019; AGUILERA, 2000).

Assim, sistemas de partículas coloidais desenvolvidos com base em misturas de biopolímeros naturais vêm sendo cada vez mais usados no processamento de alimentos para aplicação como sistemas de encapsulação ou de veiculação de ingredientes ativos, ou ainda para modular as propriedades sensoriais dos alimentos. A maior parte dessas aplicações envolve uma etapa de emulsificação durante o processamento (JONES; McCLEMENTS, 2011; AGUILERA, 2005).

Dentre os biopolímeros que podem ser utilizados para tal função destaca-se o concentrado proteico de soro (WPC) e o alginato de sódio (ALG). Concentrados proteicos de soro de leite são ingredientes importantes devido às suas propriedades funcionais desejáveis: solubilidade em água, aumento de viscosidade, gelificação, emulsificação, aeração, melhoria da cor, textura e *flavor*, além do aumento do valor nutricional de formulações (KREŠIĆ *et al.* 2008). As proteínas do soro funcionam ainda como emulsificantes, estabilizando emulsões pela criação de uma camada na interface água-lipídeo, reduzindo a tensão interfacial e prevenindo a coalescência da fase dispersa. A estabilidade de emulsões à base de proteína de soro de leite pode ser aumentada pela adição de polissacarídeos ou por aquecimento a fim de induzir a gelificação de proteínas (PINHEIRO; PENNA, 2004).

Dessa forma, os alginatos podem ser utilizados como modificadores de

viscosidade na fase aquosa para a estabilidade das emulsões, reduzindo o movimento de gotículas, porque são capazes de interagir com cadeias de tensoativos dispostas ao redor das gotículas de óleo, causando impedimentos estéricos e / ou repulsões eletrostáticas entre interfaces das gotículas evitando fenômenos de desestabilização tais como coalescência de gotículas ou separação gravitacional. Além de sua ampla aplicação como estabilizante, espessante ou agente gelificante em produtos como molhos, sopas e bebidas (SALVIA-TRUJILLO *et al.*, 2014; SALVIA-TRUJILLO *et al.*, 2015; ARTIGA-ARTIGAS *et al.* 2017).

Entretanto, o uso de biopolímeros não é suficiente para garantir a estabilidade de emulsões, portanto, diferentes técnicas de homogeneização ou agitação têm sido utilizadas. Dentre elas, a aplicação de ultrassom de alta intensidade, pois é um dos métodos que possibilita a preparação de emulsões com tamanhos de gotas reduzidos (CHANDRAPALA *et al.*, 2012) além de alterar propriedades funcionais dos biopolímeros, tais como viscosidade e gelificação (ARZENI *et al.* 2012; GORDON; PILOSOF, 2010; CAMINO *et al.* 2009). Oliveira *et al.* (2016) obtiveram emulsões com SPI:alginato de sódio com e sem aplicação de ultrassom e constataram que amostras tratadas com ultrassom apresentaram menores gotículas e maiores viscosidades.

Por outro lado, a homogeneização à alta pressão é mais utilizada para produzir emulsões alimentícias, proporcionando emulsões finas com boa textura e maior estabilidade (DESRUMAUX; MARCAND, 2002). Uma comparação do diâmetro médio de gotas versus potência aplicada usando diferentes equipamentos emulsionantes mostrou que o menor diâmetro de gotas foi obtido com homogeneizadores de alta pressão (TADROS, 2009).

De uma forma geral, todas as emulsões são termodinamicamente instáveis e tendem a se desfazer com o tempo, resultando em duas fases líquidas separadas. Por se tratarem de sistemas instáveis, informações sobre a estabilidade das emulsões são importantes para o desenvolvimento de produtos que apresentem propriedades desejáveis por um período de tempo suficientemente longo (DICKINSON, 1992).

Além disso, misturas de biopolímeros são sempre acompanhadas por alterações no comportamento reológico, que pode diferir bastante do comportamento dos compostos puros, ao mesmo tempo em que o histórico de deformações (por exemplo, durante a agitação ou homogeneização) também pode afetar a reologia do sistema, sua microestrutura, o tamanho das gotas e consequentemente sua estabilidade, como alguns trabalhos tem relatado (ALBANO, NICOLETTI, 2018; WINDHAB *et al.*, 2005; VAN DER GOOT *et al.* 2008; FRITH, 2010).

Albano *et al.* (2016) avaliaram o efeito da aplicação de ultrassom na estabilidade de emulsões obtidas por WPC:ALG em diferentes proporções e constataram que sistemas 1:1 apresentaram maior tendência à estabilização em

comparação aos sistemas 4:1 mostrando o efeito da quantidade de polissacarídeo utilizada. Além disso, os autores relatam que o método de homogeneização aplicado pode não ter sido totalmente suficiente para obter a estabilidade das emulsões.

Dessa forma, o objetivo deste trabalho é dar continuidade à pesquisa mencionada acima e avaliar o efeito da homogeneização a alta pressão na estabilização de emulsões óleo em água (O/W) obtidas por complexos formados entre WPC e ALG na proporção 1:1 em diferentes teores de óleo de soja por diferentes técnicas.

## 2 | MATERIAIS E MÉTODOS

Os biopolímeros utilizados foram alginato de sódio (ALG) (Danisco Brasil Ltda) e concentrado proteico de soro (WPC) (80 HS, Alibra Ingredientes).

### 2.1 Preparo das soluções estoque e emulsões O/A

Soluções estoque de proteína (WPC) e polissacarídeo (ALG) ambas na concentração de 2 % (0,02 kg / kg) foram preparadas em solução tampão de McIlvaine em pH  $3,50 \pm 0,05$ , mantidas em agitação por 3 horas e deixada em repouso por 12 horas a 25° C para garantir completa hidratação.

Posteriormente, emulsões O/A do sistema WPC:ALG foram preparadas conforme Albano e Nicoletti (2018) com algumas modificações na proporção 1:1 com diferentes teores de óleo de soja. O óleo (15, 20 e 25 % em relação à massa total da emulsão) foi disperso na solução de WPC com agitador ultra turrax (T-25, IKA, Alemanha) por 4 minutos a 15000 rpm. Em seguida, a quantidade desejada de solução de ALG foi misturada à emulsão, a qual foi agitada por mais 4 min na mesma velocidade. As emulsões foram então levadas ao homogeneizador à alta pressão de duplo estágio com pressão de 400 e 40 bar no primeiro e no segundo estágio, respectivamente.

Finalmente, as emulsões foram transferidas para tubos de ensaio e mantidas em repouso por 48 horas para estabilização, após este período foram iniciadas as análises e registradas fotos de todos os tubos para posterior avaliação visual.

### 2.2 Propriedades reológicas

Ensaios reológicos em cisalhamento constante e em cisalhamento oscilatório das emulsões foram realizados em um reômetro rotacional AR-2000EX (TA Instruments, Delaware, USA), utilizando geometria do tipo placas paralelas ranhuradas (40 mm) conforme Albano e Nicoletti (2018); Albano *et al.* (2014). Utilizou-se gap de 500 µm conforme análise preliminar do tamanho das partículas dispersas. Amostras foram inseridas no reômetro com auxílio de uma pipeta Pasteur. O sistema ficou em equilíbrio por 2 minutos para a amostra atingir a temperatura de medição

(25 °C). Após o equilíbrio, as medições reológicas foram iniciadas.

O comportamento reológico das emulsões foi avaliado obtendo-se curvas de tensão cisalhamento × taxa deformação a partir de duas rampas, sendo a primeira rampa descendente (100 a 0,1 s<sup>-1</sup>) e a segunda rampa ascendente (0,1 a 100 s<sup>-1</sup>) a 25°C. Foi ajustado o modelo Lei da Potência (Equação 1) que permitiu a obtenção dos parâmetros reológicos  $K$  e  $n$  proporcionando a obtenção das curvas de viscosidade aparente × taxa deformação (Equação 2), os quais puderam ser correlacionados em função da composição de cada sistema.

$$\tau = K\dot{\gamma}^n \quad (1)$$

$$\eta_{ap} = K\dot{\gamma}^{n-1} \quad (2)$$

Onde:  $\tau$ : Tensão de cisalhamento (Pa.s);  $\dot{\gamma}$ : taxa de deformação (s<sup>-1</sup>);  $K$ : Índice de consistência (Pa);  $n$ : Índice de comportamento (adimensional) e  $\eta_{ap}$  a viscosidade aparente (Pa.s)

As propriedades viscoelásticas das emulsões foram avaliadas por uma varredura em deformação crescente (1<sup>-5</sup> a 100) para verificação da região de viscoelasticidade linear (RVL), mantendo-se a frequência de oscilação constante em 1 rad/s a 25 °C.

### 2.3 Microestrutura das emulsões

A microestrutura das emulsões foi avaliada em microscópio ótico (Olympus CX31) com câmera de vídeo acoplada (Olympus, SC30) para captura e digitalização das imagens, com lente de aumento 40x (barra 20μm).

### 2.4 Distribuição de tamanho de gotas

O tamanho médio e a distribuição do tamanho das gotas das emulsões foi determinado por difração a laser (Laser Scattering Spectrometer Mastersizer 2000S, Malvern Instruments Ltd., U.K.). Para efeito de dispersão das gotas, as emulsões WPC:ALG foram diluídas em Tween 20 a 2 % e agitadas em 1750 rpm para assegurar a homogeneização das amostras.

## 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Avaliação visual

Ao submeter emulsões (WPC:ALG 1:1) em diferentes teores de óleo à alta pressão, ambas se tornaram totalmente estáveis (Figura 1). Albano *et al.* (2016) avaliaram o efeito da aplicação de ultrassom na estabilidade de emulsões obtidas por WPC:ALG nas proporções 1:1 e 4:1, ambos sistemas não foram estáveis,

porém constataram que a proporção 1:1 apresentou maior tendência à estabilização em comparação aos sistemas 4:1 mostrando o efeito da quantidade e o tipo de polissacarídeo utilizado, porém o método de homogeneização aplicado não foi totalmente eficiente para estabilização. Entretanto, em ambas proporções os cremes formados apresentaram textura e características reológicas interessantes possibilitando a criação de novas estruturas e aplicações específicas.

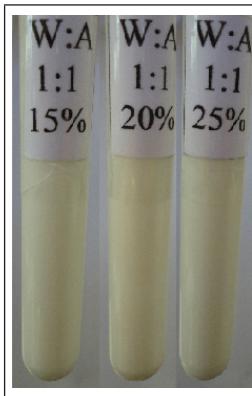


Figura 1: Aspecto visual das emulsões na proporção 1:1 (WPC:ALG) em diferentes teores de óleo (15, 20 e 25 %) submetidas a homogeneização à alta pressão.

A estabilidade das emulsões obtidas neste estudo mostra o efeito da concentração de polissacarídeo no sistema e da influência dos diferentes processos de homogeneização na estabilização de emulsões. Neste caso, a alta pressão proporcionou maior homogeneização do sistema e redução no tamanho das gotículas, consequentemente gerou uma maior área interfacial, favorecendo a estabilidade das emulsões. A distribuição de tamanho das gotículas influencia na textura, estabilidade, aparência, atributos sensoriais e qualidade nutricional da emulsão (McCLEMENTS, 2005a; McCLEMENTS 2007). Perrechil e Cunha (2010) avaliaram a influência de diversos fatores na estabilidade de emulsões e concluíram que a homogeneização à alta pressão e o aumento do conteúdo de goma de alfarroba levaram à formação de emulsões mais estáveis devido à redução do tamanho das gotículas de óleo e ao aumento da viscosidade, respectivamente.

### 3.2 Microscopia ótica e distribuição de tamanho de gotas

As emulsões não apresentaram forte influência do teor de óleo no tamanho das gotículas, havendo somente aumento no volume de gotas, entretanto apresentaram pequenas gotículas para todos os teores de óleo (Figura 2), comprovando o aumento da área interfacial que torna as emulsões estáveis.

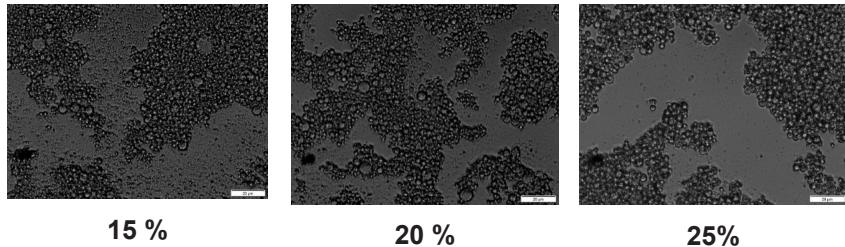


Figura 2: Imagens das emulsões (WPC:ALG 1:1) tratadas à alta pressão com diferentes teores de óleo. Barra corresponde a 20 $\mu$ m.

O efeito da alta pressão foi observado por microscopia ótica por Noello et al. (2016) em emulsões estabilizadas por WPC e pectina em diferentes composições e constataram uma distribuição estreita e uniforme no tamanho das gotículas. Sistemas mais estáveis e com menores gotículas em maior concentração de polissacarídeo também foram relatados por Perrechil e Cunha (2010).

A distribuição de tamanho de gotas (DTG) apresentou pequenas gotículas. Os valores  $D_{3,2}$  foram em média 5  $\mu$ m para todos os teores de óleo, apresentaram leve distribuição bimodal com maior volume de gotas na faixa de 20 a 30  $\mu$ m e 1,5  $\mu$ m para todos os teores de óleo, proporcionando a estabilização das emulsões na proporção estudada (Figura 3). Esses dados confirmam a redução no tamanho das gotículas, o que proporcionou uma maior área interfacial, favorecendo a estabilidade das emulsões.

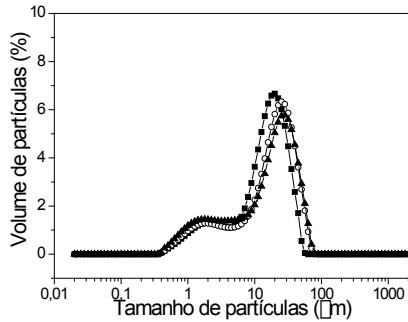


Figura 3: Distribuição de tamanho de gotículas em emulsões O / W com 15% (▲), 20% (○) e 25% (■) óleo de soja.

### 3.3 Comportamento reológico

Emulsões apresentaram um bom ajuste do modelo Lei da Potência ( $R^2 > 0,99$ ), comportamento pseudoplástico ( $n < 1$ ) e aumento de  $K$  proporcional ao aumento da

fração de óleo nas duas rampas conforme apresentado na Tabela 1. Entretanto, a alta pressão apresentou baixos valores de viscosidade aparente com tendência ao comportamento newtoniano ( $n \approx 0,8$ ) (Figura 4). Esse tipo de comportamento normalmente é associado às emulsões bem diluídas, em que a viscosidade da emulsão não depende da taxa de deformação aplicada (MONTALVO, 2008).

Perrechil e Cunha (2010) avaliaram a influência de diferentes fatores no comportamento reológico de emulsões e constataram que emulsões submetidas a alta pressão foram estáveis, newtonianas e com baixa viscosidade. Isso indica que a alta pressão previnu a floculação e agregação das gotas, o que resultou em menores viscosidades. A homogeneização à alta pressão é o método mais eficiente para a produção de emulsões e podem dissociar os agregados coloidais, além de ocasionar a redução do tamanho de gotas e da velocidade de cremeação aumentando a estabilidade das emulsões (GALAZKA et al., 2000; DONSI, et al., 2010; PERRECHIL; CUNHA, 2010; YIN et al., 2012).

Lei da Potência			
WPC:ALG %óleo	Rampa descendente		
	K	n	R <sup>2</sup>
1:1 5	0,125	0,839	0,999
1:1 10	0,228	0,793	0,996
1:1 15	0,305	0,811	0,999
WPC:ALG %óleo	Rampa ascendente		
	K	n	R <sup>2</sup>
1:1 5	0,130	0,829	0,999
1:1 10	0,236	0,784	0,999
1:1 15	0,331	0,802	0,995

Tabela 1: Valores do índice de consistência (K), índice de comportamento (n) e coeficiente de determinação ( $R^2$ ) na temperatura de 25 °C das emulsões em diferentes teores de óleo.

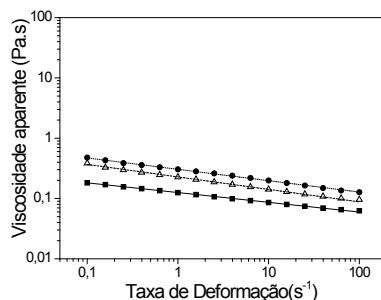


Figura 4: Viscosidade das emulsões (rampa ascendente) com 15 % (■), 20 % (Δ) e 25 % (●) de óleo de soja.

As emulsões estabilizadas com a aplicação de alta pressão também não apresentaram região de viscoelasticidade linear não permitindo a realização de ensaios oscilatórios, confirmando sua baixa viscosidade e tendência ao comportamento newtoniano. Devi et al. (2014) constataram por reologia que a alta pressão teve um forte impacto nas características reológicas e morfológicas de misturas de proteínas de soro com gelatina.

## 4 | CONCLUSÕES

Sistemas de biopolímeros WPC:ALG na proporção 1:1 foi eficiente para estabilização de emulsões juntamente com a homogeneização à alta pressão permitindo a obtenção de pequenas gotículas para todos os teores de óleo estudados, comprovando o efeito positivo da alta pressão na microestrutura e na estabilização de emulsões em relação à outros métodos de homogeneização. O comportamento reológico de todas as emulsões mostrou-se pseudoplástico com bom ajuste da Lei da Potência, porém menores valores de viscosidade aparente foram obtidos tendendo ao comportamento newtoniano, o que justificou a impossibilidade de realizar espectros mecânicos e caracterizando comportamento de emulsões bem diluídas. Tais emulsões possibilitam sua aplicação como possíveis substitutos de gordura em alimentos ou matrizes encapsulantes.

## REFERÊNCIAS

- AGUILERA, J. M. **Microstructure and Food Product Engineering**. Food Technology. v. 54, p. 56-55, 2000.
- AGUILERA, J. M. **Why food microstructure?** Journal of Food Engineering. v. 67, p. 3-11, 2005.
- ALBANO, K. M., OLIVEIRA, C. P., TELIS, V. R. N. **Rheological behavior of emulsions stabilized by the electrostatic interaction between sodium alginate and whey protein concentrate subjected to sonication**. Anais do 16 th Food Colloids Conference – pMC-8, p.17, Wageningen, the Netherlands, 2016.
- ALBANO, K. M.; CAVALLIERI, A. L. F.; NICOLETTI, V. R. **Electrostatic interaction between proteins and polysaccharides: physicochemical aspects and applications in emulsion stabilization**. Food Reviews International, v. 35, p.54-89, 2019.
- ALBANO, K. M.; FRANCO, C.M. L.; TELIS, V.R.N. **Rheological behavior of Peruvian carrot starch gels as affected by temperature and concentration**. Food Hydrocolloids, v. 40, p. 30-43, 2014.
- ALBANO, K.M.; NICOLETTI, V. R. **Ultrasound Impact on Whey Protein Concentrate- Pectin Complexes and in the O/W Emulsions with Low Oil Soybean Content Stabilization**. Ultrasonic Sonochemistry, v. p.562-571, 2018.

ARTIGA-ARTIGAS, M.; ACEVEDO-FANI, A.; MARTÍN-BELLOSO, O. **Effect of sodium alginate incorporation procedure on the physicochemical properties of nanoemulsions.** Food Hydrocolloids, v.70, p.191-200, 2017.

ARZENI, C.; MARTÍNEZ, K.; ZEMA, P.; ARIAS, A.; PÉREZ, O. E.; PILOSOF, A.M.R. **Comparative study of high intensity ultrasound effects on food proteins functionality.** Journal of Food Engineering, v. 108, p. 463-472, 2012.

CAMINO, N. A.; PÉREZ, O. E.; PILOSOF, A. M. R. **Molecular and functional modification of hydroxypropylmethylcellulose by high-intensity ultrasound.** Food Hydrocolloids, v. 23, p. 1089-1095, 2009.

CHANDRAPALA, J.; OLIVER, C.; KENTISH, S.; ASHOKKUMAR, M. **Ultrasonics in food processing.** Ultrasonics Sonochemistry, v.19, p. 975-983, 2012.

DESRUMAUX, A., MARCAND, J. **Formation of sunflower oil emulsions stabilized by whey proteins with high-pressure homogenization (up to 350 MPa): effect of pressure on emulsion characteristics.** International Journal of Food Science and Technology, v.37, p. 263–269, 2002.

DEVI, A. F.; BUCKOW, R.; HEMAR, Y.; KASAPIS, S. **Modification of the structural and rheological properties of whey protein/gelatin mixtures through high pressure processing.** Food Chemistry, v.156, p. 243–249, 2014.

DICKINSON, E. **An introduction to food hydrocolloids**, Oxford, UK: University Press chapter 1, 1992.

DONSI, F.; SENATORE, B.; HUANG, Q. R.; FERRARI G. **Development of novel pea protein-based nanoemulsions for delivery of nutraceuticals.** Journal Agricultural and Food Chemistry, v. 58, 10653-10660, 2010.

FRITH, W. J. (2010), “**Mixed biopolymer aqueous solutions – phase behavior and rheology**”, Advances in Colloid and Interface Science, v. 161, p. 48–60.

GALAZKA, V.B.; DICKINSON, E.; LEDWARD, D.A. **Influence of high pressure processing on protein solutions and emulsions.** Current Opinion in Colloid & Interface Science, v. 5, p. 182-187, 2000.

GORDON, L.; PILOSOF, A. M. R. **Application of high-intensity ultrasounds to control the size of whey proteins particles.** Food Biophysics, v. 5, p. 203-210, 2010.

JONES, O. G.; McCLEMENTS, D. J. **Recent progress in biopolymer nanoparticle and microparticle formation by heat-treating electrostatic protein-polysaccharide complexes.** Advances in Colloid and Interface Science, v. 167, p. 49-62, 2011.

KRESIC, G.; LELAS, V.; JAMBRAK, A. R.; HERCEG, Z.; BRNIC, S. R. **Influence of novel food processing technologies on the rheological and thermophysical properties of whey proteins.** Science Direct, v. 87, p. 64-73, 2008.

McCLEMENTS, D.J. **Food emulsions: principles, practice, and techniques**. Washington: CRC Press, 2005.

McCLEMENTS, D. J. **Critical Review of Techniques and Methodologies for Characterization of Emulsion Stability**. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, v.47 (7), p.611–649, 2007.

MONTALVO, M. E. D.A. **Escoamento de emulsões em água através de micro-capilares**. In: Montalvo, M. E. D.A.; Basante, V. A.; Carvalho M. S. (Eds.) Análise experimental do escoamento de emulsões óleo em água através de micro-capilares com garganta. (PUC, Rio de Janeiro), p.25-39, 2008.

NOELLO, C.; CARVALHO, A. G. S.; SILVA, V. M.; HUBINGER, M. D. **Spray dried microparticles of chia oil using emulsion stabilized by whey protein concentrate and pectin by electrostatic deposition**. Food Research International, v. 89, p. 549–557, 2016.

OLIVEIRA, C. P.; ALBANO, K. M., TELIS, V. R. N. **Comportamento reológico de emulsões preparadas por meio da interação eletrostática entre biopolímeros com aplicação de ultrassom**. Anais do IX Congresso de Iniciação Científica das Faculdades Adamantinenses Integrada, Rev. OMNIA - Suplemento, v.19, n.1, 2016 Adamantina-SP.

PERRECHIL, F.A.; CUNHA, R.L. **Oil-in-water emulsions stabilized by sodium caseinate: Influence of pH, high-pressure homogenization and locust bean gum addition**. Journal of Food Engineering, v. 97, p. 441–448, 2010.

PINHEIRO, M. V. S.; PENA, A. L. B. **Substitutos de gordura: Tipos e aplicações em produtos lácteos**. Alim. Nutr., Araraquara, v. 15, p. 175-186, 2004.

SALVIA-TRUJILLO, L.; ROJAS-GRAÜ, A.; SOLIVA-FORTUNY, R.; MARTÍN-BELLOSO, O. **Physicochemical characterization and antimicrobial activity of food-grade emulsions and nanoemulsions incorporating essential oils**. Food Hydrocolloids, v.43, p. 547-556, 2015.

SALVIA-TRUJILLO, L.; ROJAS-GRAÜ, M. A.; SOLIVA-FORTUNY, R.; MARTÍN-BELLOSO, O. **Formulation of antimicrobial edible nanoemulsions with pseudo-ternary phase experimental design**. Food and Bioprocess Technology, v.7, p.3022-3032, 2014.

TADROS, F.T. **Emulsion Science and Technology**, first ed., Wiley-VCH, Weinheim, Chapter 1, 2009.

VAN DER GOOT, A. J.; PEIGHAMBARDoust, S. H.; AKKERMANS, C.; van OOSTEN-MANSKI, J. M. **Creating novel structures in food materials: the role of well-defined shear flow**. Food Biophysics, v.3, p.120-125, 2008.

WINDHAB, E.J.; DRESSLER, M.; FEIGL, K.; FISCHER, P.; MEGIAS-ALGUACIL, D. **Emulsion processing—from single-drop deformation to design of complex processes and products**. Chemical Engineering Science, v. 60 p. 2101–2113, 2005.

YIN, B.; DENG, W.; XU, K.; HUANG, L.; YAO, P. **Stable nano-sized emulsions produced from soy protein and soy polysaccharide complexes**. Journal of Colloid and Interface Science, v. 380, p. 51-59, 2012.

## **SOBRE A ORGANIZADORA**

**ÉRICA DE MELO AZEVEDO** - Possui Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (2019), Graduação em Química com Atribuições Tecnológicas pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (2012) e complementação pedagógica para exercício da docência na Faculdade Souza Marques (2015). É docente efetiva do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro (IFRJ) e ministra aulas de Química Geral e Inorgânica para turmas do Ensino Médio/Técnico e Graduação e aulas de análise térmica aplicada à alimentos para turmas da Pós-Graduação. Atualmente é vice-coordenadora de Extensão do IFRJ Campus Duque de Caxias. Coordena e colabora com projetos de pesquisa no IFRJ e colabora em projetos de pesquisa financiados pelo CNPq e desenvolvidos na Escola de Química da UFRJ na área de Tecnologia Química, análise térmica e tratamento térmico de resíduos. Orientou e participou de bancas de trabalhos de conclusão de curso nos temas citados. Têm atuado como membro de comissões julgadoras de editais de fomento à pesquisa e bolsas de iniciação científica do CNPq no âmbito do IFRJ. Publicou artigos em revistas nacionais e internacionais na área de Análise Térmica e na área de Educação e em Congressos. Desde 2016 é revisora do renomado periódico Journal of Thermal Analysis (JTAC). Atuou como tutora presencial do Consórcio CEDERJ e em escolas particulares e cursos pré-militares e pré-vestibulares.

## ÍNDICE REMISSIVO

### A

- Adsorção 1, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 19, 20, 21, 24, 25, 26, 28, 29, 30, 104, 105, 106, 107, 108, 110, 111, 112, 174, 184, 185, 187, 188, 190, 191, 192, 193, 195, 196, 212, 213, 217, 218, 219, 220, 221, 222, 223, 292, 293, 294, 296, 297, 298, 299, 300, 301, 302, 303  
Alginato de sódio 322, 323, 324, 325  
Asfalto-borracha 209  
Ativação química 14, 15, 19, 212, 214, 215, 223  
Azul de metíleno 1, 4, 12, 13, 104, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 184, 185, 187, 188, 190, 191, 192, 193, 194, 195, 215, 217, 218, 220, 221, 222, 223, 295, 299

### B

- Bagaço de uva 1, 3, 4, 6, 11, 12  
Biodegradável 24, 25, 43, 44, 46, 49, 110, 114, 126, 198, 202, 203, 206, 236, 310, 315  
Biomassa lignocelulósica 184, 186  
Biorreator de leito empacotado 91, 101  
Biossorção 24, 104, 110, 111, 186, 212, 223  
Borracha de silicone 149, 151, 152, 153, 157, 158, 159, 160, 161  
Borracha SBR 149, 153

### C

- Câncer 203, 307, 308, 309, 310, 311, 312, 313  
Cápsulas de zeólita fertilizante 124  
Caracterização térmica 90, 282  
Carboximetilação 24, 25, 26, 28, 30  
Chitosan 13, 24, 125, 134, 162, 163, 174, 175, 176, 195, 312, 313  
Coacervação complexa 322  
Comportamento reológico de emulsões 322, 329, 332  
Compósito 41, 56, 64, 80, 81, 82, 83, 87, 90, 124, 129, 132, 177, 178, 179, 180, 182, 183, 203, 260, 261, 272, 273  
Corante 1, 4, 11, 12, 14, 15, 16, 17, 21, 104, 105, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 184, 185, 187, 188, 189, 190, 191, 192, 193, 194, 195, 217, 218, 221, 222, 223, 292, 295, 296, 298, 299, 300, 301, 302, 303

## **E**

- Economia circular 45, 247, 251, 254, 255, 256, 258, 260, 261, 263, 270, 274, 275  
Efluente têxtil 104  
Envelhecimento natural 135, 138, 143, 144, 145, 258, 262, 265, 266, 267, 268, 269, 274  
Enzymatic Immobilization 163  
Epóxi-PZT 80, 82  
Eugenol 315, 316, 320, 321  
Extração de enzimas 91  
Extrusão 113, 115, 116, 118, 119, 261, 263, 272, 273

## **G**

- Geleificantes 236

## **H**

- Hidrofilicidade 56, 64  
Hidrogéis 67, 68, 69

## **I**

- Insumo agrícola 67

## **L**

- Liberação controlada de medicamentos 198, 307, 309  
Ligantes asfálticos 209

## **M**

- Montmorilonita 127, 315, 316

## **O**

- Óxido de grafeno 177, 178, 179, 182

## **P**

- Papain 162, 163, 175, 176  
Partículas core-shell 224, 225  
PEAD 113, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122  
Pectina 214, 236, 240, 241, 242, 243, 244, 245, 246, 328  
PEUAM 135, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 144, 145, 146  
Poliacrilatos 67, 73, 78  
Polisiocianurato 277, 278

Polimerização em emulsão 224, 225, 228, 235  
Poliol 43, 45, 46, 47, 49, 50, 279, 280, 281, 283, 287  
Poliuretano 32, 33, 40, 41, 42, 45, 47, 48, 50, 51, 277  
Prospecção de custo de produção 258

## R

Resíduo agroindustrial 11, 14, 16, 21, 213  
Resíduos 1, 3, 4, 12, 14, 15, 17, 21, 32, 33, 40, 41, 44, 52, 78, 93, 102, 106, 111, 113, 125, 134, 150, 151, 152, 153, 156, 157, 158, 159, 160, 184, 186, 187, 195, 212, 219, 223, 227, 240, 241, 246, 251, 256, 258, 259, 260, 261, 275, 321, 333  
Retardante de chamas 33

## S

Sílica mesoporosa 292, 293, 294, 295, 303  
Sulfatação 24, 25, 26

## U

Ultrassom 14, 16, 17, 19, 20, 21, 179, 180, 308, 324, 326, 332  
Uso de Biopolímero 124

# A Química nas Áreas Natural, Tecnológica e Sustentável

- 🌐 [www.atenaeditora.com.br](http://www.atenaeditora.com.br)
- ✉️ [contato@atenaeditora.com.br](mailto:contato@atenaeditora.com.br)
- 📷 [@atenaeditora](https://www.instagram.com/atenaeditora)
- FACEBOOK [www.facebook.com/atenaeditora.com.br](https://www.facebook.com/atenaeditora.com.br)

# A Química nas Áreas Natural, Tecnológica e Sustentável

-  [www.atenaeditora.com.br](http://www.atenaeditora.com.br)
-  [contato@atenaeditora.com.br](mailto:contato@atenaeditora.com.br)
-  [@atenaeditora](https://www.instagram.com/atenaeditora)
-  [www.facebook.com/atenaeditora.com.br](https://www.facebook.com/atenaeditora.com.br)