

**JULIETA DE JESUS DA SILVEIRA NETA**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLIURETANO À BASE DE ÓLEO DE  
*Mabea fistulifera* Mart. E SUA UTILIZAÇÃO PARA REMOÇÃO DE CORANTES  
TÊXTEIS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

VIÇOSA  
MINAS GERAIS - BRASIL  
2011

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e  
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

S587s  
2011

Silveira Neta, Julieta de Jesus da, 1978-

Síntese e caracterização de poliuretano à base de óleo de  
*Mabea fistulifera* Mart. e sua utilização para remoção de  
corantes têxteis / Julieta de Jesus da Silveira Neta.

– Viçosa, MG, 2011.

xi, 92f. : il. (algumas col.) ; 29cm.

Orientador: César Reis.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Corantes - Adsorção. 2. Poliuretanas.  
3. *Mabea fistulifera*. 4. Poliol. I. Universidade Federal de  
Viçosa. II. Título.

CDD 22. ed. 547.86

**JULIETA DE JESUS DA SILVEIRA NETA**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLIURETANO À BASE DE ÓLEO DE  
*Mabea fistulifera* Mart. E SUA UTILIZAÇÃO PARA REMOÇÃO DE CORANTES  
TÊXTEIS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

APROVADA: 31 de maio de 2011

---

Prof<sup>a</sup>. Jane Sélia dos Reis Coimbra

---

Prof. Cornélio de Freitas Carvalho

---

Prof. Efraim Lázaro Reis  
(Coorientador)

---

Prof. Antônio Augusto Neves

---

Prof. César Reis  
(Orientador)

*“Tudo posso naquele que me fortalece!!!”*

*(Filipenses, 4:13)*

*“Aos meus pais, Regina e Jairo, que sempre fizeram o possível e impossível por mim. Agradeço pelo incentivo e pelo amor incondicional.*

*Aos meus irmãos, Zaira e Tércio por todos os momentos maravilhosos que passamos juntos e pelo carinho.*

*Ao meu esposo Éder, por ser um companheiro maravilhoso e amoroso. Por estar sempre presente em todos os momentos me apoiando.”*

*Dedico*

## Agradecimentos

Agradeço a **Deus**, por me fazer acreditar que tudo é possível quando se crê.

A toda minha família, em especial a minha Avó Julieta, por ser um exemplo de vida. Aos meus sobrinhos Arthur e Miguel que fazem a alegria de nossa família. Aos meus Padrinhos Jaime e Graça, que sempre se fazem presentes em minha vida. Ao meu tio Jander pelo incentivo neste trabalho e conselhos.

Ao Professor César Reis, pela orientação, apoio e confiança na realização deste trabalho, e pela amizade.

Ao Prof. Róbson Ricardo Teixeira, pela sua atenção dedicada, aconselhamento durante este trabalho e incentivo.

Ao professor Efraim Lázaro Reis pela amizade e aconselhamento.

Aos professores Córnelio, Jane, Antônio Augusto pela participação na banca.

Aos meus amigos do LINQ: Carlos Juliano, Amanda Teixeira, Guilherme, Odilaine, Renato, Edmundo, Giovana, Juliana e Ulisses pela amizade e por todos os bons momentos que passamos durante esta trajetória. Em especial ao Carlo Juliano e a Amanda que me auxiliaram na condução deste trabalho.

Às amigas Roselaine e Leandra, que me incentivaram nos momentos difíceis, e pela amizade dedicada.

À todas as minhas amigas: Ana Paula da Conceição, Míriam, Anna Paula, Érica, Isabel, Patrícia, Elizabeth e Fernandinha por sempre se fazerem presentes em minha vida.

Aos funcionários do Departamento de Química, em especial a Marisa e ao Jorge pela atenção, profissionalismo e amizade.

Ao Márcio pela realização dos espectros de infravermelho.

Ao José Luiz pela realização da análise de cromatografia.

A Onezina pela simpatia e profissionalismo.

Ao Prof. Sebastião Rezende e ao doutorado Sérgio do departamento de Bioquímica da UFV pela colaboração no ensaio de biodegradação do polímero.

A Prof<sup>a</sup> Kátia Novack da UFOP, pela realização das análises de DSC e TGA.

A Patrícia Fontes pela realização dos espectros de RMN-<sup>1</sup>H e pelo incentivo.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Química, por contribuírem para minha formação acadêmica.

À CAPES pela bolsa de estudos concedida no início do doutorado.

À Companhia Industrial Itabira do Campo pelos corantes utilizados neste trabalho.

À empresa Paropas por ceder gentilmente o reagente TDI (80/20).

# Sumário

<b>RESUMO</b> .....	vii
<b>ABSTRACT</b> .....	ix
<b>INTRODUÇÃO GERAL</b> .....	1
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	3
<b>CAPÍTULO 1. SÍNTESE DE POLIÓIS A PARTIR DE Mabea Fistulífera Mart.(EUPHORBIACEA)</b> .....	5
1.1. INTRODUÇÃO .....	6
1.2. MATERIAL E MÉTODOS.....	8
1.2.1. COLHEITA E EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE Mabea Fistulífera Mart.....	8
1.2.2. CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE Mabea Fistulífera Mart.....	9
1.2.2.1. PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓLEO DE Mabea Fistulífera Mart.....	9
1.2.2.2. CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA AO ESPECTRÔMETRO DE MASSA.....	11
1.2.2.3. ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN- <sup>1</sup> H).....	12
1.2.2.4. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) .....	12
1.3. PROCEDIMENTO GERAL PARA SÍNTESE DE POLIÓIS.....	12
1.3.1. INFLUÊNCIA DE DIFERENTES FORMULAÇÕES E DO TEMPO DE REAÇÃO NA HIDROXILAÇÃO /E OU EPOXIDAÇÃO DO ÓLEO DE Mabea Fistulífera Mart.....	12
1.3.2. OTIMIZAÇÃO DA REAÇÃO DE HIDROXILAÇÃO DO ÓLEO DE Mabea Fistulífera Mart.....	14
1.4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	15
1.4.1 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE Mabea Fistulífera Mart.....	15
1.4.2. INFLUÊNCIA DE DIFERENTES FORMULAÇÕES E DO TEMPO DE REAÇÃO NA HIDROXILAÇÃO /E OU EPOXIDAÇÃO DO ÓLEO DE Mabea Fistulífera Mart.....	19
1.4.3. OTIMIZAÇÃO DA REAÇÃO DE HIDROXILAÇÃO DO ÓLEO DE MABEA FISTULIFERA MART.....	23
1.5. CONCLUSÃO.....	26
1.6. REFERÊNCIAS.....	26
<b>CAPÍTULO 2. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLIURETANO A PARTIR DO ÓLEO DE Mabea fistulífera Mart</b>	30
2.1. INTRODUÇÃO.....	31
2.2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	34
2.2.1. SÍNTESE DE MATERIAIS POLIMÉRICOS DE POLIURETANO.....	35
2.2.1.1. MÉTODO ONE-SHOT.....	35
2.2.1.2. MÉTODO DE PRODUÇÃO DE PRÉ-POLÍMEROS.....	36
2.2.2. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS POLIMÉRICOS OBTIDOS.....	36
2.2.2.1. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	36
2.2.2.2. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	37

2.2.2.3. TERMOGRAVIMETRIA (TGA).....	37
2.2.2.4. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC).....	37
2.2.2.5. TESTE PARA VERIFICAR A POTENCIALIDADE DOS POLÍMEROS COMO ADSORVENTES DE CORANTES..	37
2.2.2.6. BIODEGRADAÇÃO DE POLÍMERO POLIURETANO PU-3.....	38
2.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	39
2.3.1. SÍNTESE DE MATERIAIS POLIMÉRICOS DE POLIURETANO.....	39
2.3.2. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS POLIMÉRICOS OBTIDOS.....	40
2.3.2.1. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	40
2.3.2.2. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	41
2.3.2.3. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA).....	43
2.3.2.4. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC).....	46
2.3.2.5. TESTES PARA VERIFICAR A POTENCIALIDADE DOS POLÍMEROS COMO ADSORVENTES DE CORANTES	47
2.3.2.6. BIODEGRADAÇÃO DE POLÍMERO POLIURETANO PU-3.....	47
2.4. CONCLUSÃO.....	48
2.5. REFERÊNCIAS.....	49
<b>CAPÍTULO 3. ESTUDO DA ADSORÇÃO DOS CORANTES DIRECT RED 80 E REACTIVE BLUE 21 POR POLIURETANO RÍGIDO DERIVADO DO ÓLEO DE Mabea fistulifera Mart</b> .....	<b>53</b>
3.1. INTRODUÇÃO.....	54
3.2. MATERIAIS E MÉTODOS .....	56
3.2.1. APARELHAGEM EMPREGADA PARA MEDIR A ABSORBÂNCIA DAS SOLUÇÕES CONTENDO CORANTES	56
3.2.2. SOLUÇÕES E REAGENTES EMPREGADOS NOS ENSAIOS DE ADSORÇÃO.....	56
3.2.2.1. PREPARO DA SOLUÇÃO ESTOQUE DE CORANTES.....	57
3.2.3. PREPARO DO ADSORVENTE.....	57
3.2.3.1. DETERMINAÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO DO ADSORVENTE.....	58
3.2.4. CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE BRUTO FORTIFICADO COM CORANTES.....	58
3.2.4.1. DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS .....	58
3.2.4.2. DETERMINAÇÃO DE METAIS POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA – EAA.....	59
3.2.5. ESTUDOS ADSORTIVOS EM BATELADA.....	60
3.2.5.1. INFLUÊNCIA DO pH NA ADSORÇÃO.....	60
3.2.5.2. ESTUDOS CINÉTICOS DE ADSORÇÃO.....	60
3.2.5.3. MODELOS CINÉTICOS .....	61
3.2.5.4. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	62
3.2.5.5. ESTUDO TERMODINÂMICO.....	64
3.2.5.6. APLICAÇÃO EM EFLUENTE.....	65
3.2.5.7. DESSORÇÃO.....	65



3.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	66
3.3.1. DETERMINAÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO DO ADSORVENTE.....	66
3.3.2. CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE BRUTO FORTIFICADO COM CORANTES.....	67
3.3.2.1. DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS.....	67
3.3.2.2. DETERMINAÇÃO DE METAIS POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA.....	68
3.3.3. ENSAIOS ADSORTIVOS EM BATELADA.....	69
3.3.3.1. INFLUÊNCIA DO pH NA ADSORÇÃO.....	69
3.3.3.2. ESTUDOS CINÉTICOS DE ADSORÇÃO.....	71
3.3.3.3. MODELOS CINÉTICOS.....	72
3.3.3.4. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	75
3.3.3.5. ESTUDO TERMODINÂMICO.....	79
3.3.3.6. APLICAÇÃO EM EFLUENTE.....	82
3.3.3.7. DESSORÇÃO.....	83
3.4. CONCLUSÕES.....	84
3.5. REFERÊNCIAS .....	85
<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>91</b>

## Resumo

SILVEIRA NETA, Julieta de Jesus da, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, maio de 2011. **Síntese e caracterização de poliuretano à base de óleo de *Mabea fistulifera* Mart. e sua utilização para remoção de corantes têxteis** Orientador: César Reis, Co-Orientadores: Efraim Lázaro Reis e Róbson Ricardo Teixeira.

Neste trabalho foram desenvolvidos polímeros de poliuretanos rígidos (PU-1, PU-2, PU-3 e PU-4), obtidos a partir de polióis derivados do óleo de *Mabea fistulifera* Mart. A modificação química do óleo ocorreu por meio de uma reação de hidroxilação *in situ*, empregando ácido acético, peróxido de hidrogênio e ácido sulfúrico. As condições reacionais foram otimizadas utilizando um planejamento fatorial composto central  $2^2$ . Os polióis obtidos com funcionalidade acima de 2,0 foram considerados ideais para síntese dos poliuretanos (PUs) rígidos. O preparo dos materiais poliméricos envolveu reações de poliadição de um polioliol (glicerina, polietilenoglicol e polioliol de *M. fistulifera*) e um isocianato (TDI 80/20). Os PUs obtidos foram analisados por Espectroscopia do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), e os espectros confirmaram a formação de poliuretanos por meio de aparecimento de bandas características de ligações N–H de uretanos e de amida II nas regiões de  $3.304\text{ cm}^{-1}$  e  $1.533\text{ cm}^{-1}$ . A microscopia eletrônica de varredura (MEV) revelou a presença de microcélulas de formas e tamanhos heterogêneos nas superfícies dos polímeros. Os PUs ainda foram caracterizados por Análise Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC). O polímero PU-3 foi submetido a um teste de degradação, e se mostrou suscetível ao ataque do *Aspergillus Níger*. O tempo de duração deste experimento foi de 216 horas e a técnica utilizada para monitorar esta biodegradação foi a da Zona do Halo. O polímero PU-3 sintetizado foi utilizado nos ensaios adsorptivos, pois o mesmo apresentou potencialidade para remoção de corantes em solução aquosa. Estudos de adsorção dos corantes Direct Red 80 (DR80) e Reactive Blue 21 (RB21) pelo polímero PU-3 incluíram: estudos de equilíbrio, cinéticos e termodinâmicos. Os modelos de Langmuir e Freundlich foram utilizados para caracterizar o sistema adsorvente/corantes. A capacidade máxima estipulada utilizando Langmuir foi de  $10,37\text{ mg g}^{-1}$  para o DR80 e  $13,54\text{ mg g}^{-1}$  para o RB21 em condições de pH ajustado para 2, e a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . O processo de adsorção segue a cinética de pseudo-segunda ordem para ambos os corantes. Os parâmetros termodinâmicos mostraram que o processo de adsorção é espontâneo e endotérmico (positivo  $\Delta H^{\circ}$ ) e favorável (negativo  $\Delta G^{\circ}$ ). O processo de adsorção desenvolvido foi aplicado a uma amostra real de efluente industrial contendo RB21 e DR80 e um percentual de remoção de 94,5% para o RB21 e 100% para o DR80 foram encontrados após o tratamento.

## Abstract

SILVEIRA NETA, Julieta de Jesus da, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, may, 2011. **Synthesis and characterization of *Mabea fistulifera* Mart. oil based polyurethane its use for textile dyes removal.** Adviser: César Reis, Co-advisers: Efraim Lázaro Reis e Róbson Ricardo Teixeira.

Hard polyurethane polymers (PU-1, PU-2, PU-3 and PU-4) were developed in this study, obtained from polyols derived from *Mabea fistulifera* Mart oil. The chemical modification of the oil occurred through an in situ hydroxylation reaction employing acetic acid, hydrogen peroxide and sulfuric acid. The reaction conditions were optimized using a factorial composite central planning  $2^2$ . The polyols obtained with functionality above 2.0 were considered ideal for the synthesis of the hard polyurethanes (PUs). The preparation of the polymeric materials involved polyaddition reactions of a polyol (glycerin, polyethylene glycol and polyol from *M. fistulifera*) and an isocyanate (TDI 80/20). The obtained PUs were analyzed by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and the spectra confirmed the formation of polyurethanes through the appearance of bands that are characteristic of the N–H ligations in urethanes and amide II in the  $3,304\text{ cm}^{-1}$  and  $1,533\text{ cm}^{-1}$  regions. The scanning electron microscopy (SEM) revealed the presence of microcells with heterogeneous shapes and sizes on the polymers' surface. The PUs were also characterized by Thermogravimetric Analysis (TGA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC). The PU-3 polymer was submitted to a degradation test and proved to be susceptible to the attack of *Aspergillus niger*. The duration of this experiment was of 216 hours and the Halo Zone technique was used to monitor this biodegradation. The synthesized PU-3 polymer showed greater capability for the removal of dyes in aqueous solution and was used in the adsorptive tests. The studies on the adsorption of the Direct Red 80 (DR80) and Reactive Blue 21 (RB21) dyes by the PU-3 polymer included: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. The Langmuir and Freundlich models were used to characterize the adsorbent/dyes system. The maximum stipulated capacity using Langmuir was of  $10.37\text{ mg g}^{-1}$  for the DR80 and  $13.54\text{ mg g}^{-1}$  for the RB21 in conditions of the pH adjusted to 2 and at  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . The adsorption process follows the pseudo-second order kinetics for both dyes. The thermodynamic parameters showed that the adsorption process is spontaneous and endothermic (positive  $\Delta H^{\circ}$ ) and favorable (negative  $\Delta G^{\circ}$ ). The developed adsorption process was applied to an actual sample of industrial effluent containing RB21 and DR80 and a removal percentage of 94.5% for the RB21 and 100% for DR80 were observed after the treatment.

---

# INTRODUÇÃO GERAL

---

Os corantes sintéticos são uma importante classe de compostos orgânicos e são frequentemente encontrados no meio ambiente como resultado de sua ampla utilização industrial. Embora o número exato (e também a quantidade) de corantes produzidos no mundo não seja conhecido, estima-se que mais de 10.000 tipos de corantes sejam comercializados (Mahmoodi et al., 2011).

Do ponto de vista ambiental, a remoção de corantes sintéticos industriais é de grande preocupação, já que a maioria desses corantes e seus produtos de degradação podem ser cancerígenos e tóxicos.

Nas últimas décadas, a remoção destes poluentes em efluentes tornou-se um desafio ambiental. Pois, alguns corantes em função de sua natureza são biologicamente não degradáveis. Diferentes métodos biológicos e físico-químicos têm sido aplicados para o tratamento de águas residuais contendo estes poluentes. Estes métodos de tratamento incluem, coagulação/floculação, oxidação/ozonização e separação empregando tecnologia de membrana e adsorção.

O processo de adsorção é uma das técnicas eficazes empregadas para a remoção de corantes em efluentes. Atualmente o material que apresenta maior capacidade de adsorção, sendo amplamente utilizado para o tratamento de efluentes, é o carvão ativado. Contudo, este material apresenta um elevado custo de fabricação inviabilizando o seu uso para o tratamento de grandes quantidades de efluentes (El-Sayed, 2011).

Neste sentido, existe um crescente interesse pela busca de materiais alternativos de baixo custo que possam ser empregados em substituição ao carvão ativado como adsorventes para a eliminação de corantes têxteis, tais como a quitosana (Quadros, 2005), resíduos de curtume (Dallago et al., 2005) e polímeros de poliuretano (Santos et. al, 2000; Werbowesky & Chow, 1996).

Um estudo realizado por Santos et al. (2000), usando espumas de poliuretano flexíveis derivadas de óleo de mamona na remoção de corante utilizado na indústria têxtil, no C. I. Acid Red 57 demonstraram que as espumas adsorveram em média 90% do corante em solução.

Robaima et al. (2009) relataram o desenvolvimento de um novo procedimento para a adsorção de quatro corantes catiônicos (Rodamina B, Azul de Metileno, Cristal Violeta e Verde Malaquita) empregando espuma de poliuretano e em meio

aquoso contendo dodecilsulfato de sódio (SDS). Depois de otimizado o procedimento foi utilizado para a remoção dos corantes. Foram observadas porcentagens de remoção maiores que 90% para os corantes estudados.

Cangemi, (2006) investigou a adsorção de corante empregando em curtume (C.I. Acid Orange 61) tanto pela espuma de poliuretano (PU) derivada do óleo de mamona, como pela espuma PU derivada de petróleo. Os resultados obtidos demonstram a viabilidade em se fazer um pré-tratamento dos efluentes contaminados usando como material adsorvente as espumas de poliuretano. Observou-se a adsorção do corante por ambas as espumas, porém com uma porcentagem superior para as espumas comerciais. Vale ressaltar que, no caso da espuma derivada do óleo de mamona, sua estrutura química a torna suscetível ao ataque de microrganismos, podendo ser considerada um polímero com características biodegradáveis.

Dentro deste contexto, um maior incentivo à pesquisa de materiais e processos mais limpos e um controle quantitativo e qualitativo da emissão de corantes, torna-se necessário para reduzir as agressões ao meio ambiente. Materiais adsorventes biodegradáveis para remoção de corantes são ecologicamente corretos e podem ser naturalmente incorporados ao meio ambiente após a dessorção destes poluentes, ou reaproveitados para novos tratamentos de adsorção.

Este trabalho está descrito em forma de capítulos na seguinte sequência:

■ **Capítulo I: Síntese de polióis a partir de *Mabea fistulifera* Mart. (*Euphorbiaceae*)**

Síntese da matéria-prima empregada para a produção do polímero de poliuretano.

■ **Capítulo II: Síntese e caracterização de poliuretano a partir do óleo de *Mabea fistulifera* Mart.**

Produção e caracterização do polímero de poliuretano de origem vegetal que foi utilizado para a remoção de corantes em solução aquosa.

■ **Capítulo III: Estudo da adsorção dos corantes Direct Red 80 e Reactive Blue 21 por poliuretano rígido derivado do óleo de *Mabea fistulifera* Mart.**

Inclui um estudo detalhado da adsorção dos corantes Direct Red 80 e Reactive Blue 21 por polímero de poliuretano. O sistema adsorvente-adsorvato foi caracterizado em relação aos aspectos: equilíbrio, cinético e termodinâmico. Além disso, foram feitos ensaios de dessorção dos corantes, bem como aplicação do processo otimizado a uma amostra de efluente têxtil.

## ■ Considerações finais

Apresentação das conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

## Referências

1. Cangemi, J. M. **Biodegradação de poliuretano derivado do óleo de mamona**. Dissertação (Doutorado em Química), Universidade Federal de São Paulo, 142 p., 2006.
2. Dallago, R. M.; Smaniotto, A.; De Oliveira, L. C. A. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. **Química Nova**. Vol. 28, 433-437, 2005.
3. El-Sayed., G. O. Removal of methylene blue and crystal violet from aqueous solutions by palm kernel fiber. **Desalination**, 272, 225-232, 2011.
4. Guaratini, C. C. I.; Zanoni, M. V. B. CORANTES TÊXTEIS. **Química Nova**, 23, 71-78, 2000.
5. Kunz, A.; Zamora, P. P.; Moraes, S. G.; Durán, N.; Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**. 25, 78-82, 2002.
6. Mahmoodi, N. M.; Salehi R.; Arami M. Binary system dye removal from colored textile wastewater using activated carbon: Kinetic and isotherm studies. **Desalination**, 272, 2011, 187-195.
7. Quadros, S. S. L. **Tratamento e reutilização de efluentes têxteis gerados nos tingimentos de tecidos de algodão**. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Regional de Blumenau, 110 p. 2005.
8. Robaina, N. F., Soriano, S., Cassella, R. J. Polyurethane foam loaded with SDS for the adsorption of cationic dyes from aqueous medium: Multivariate optimization of the loading process. **Journal of Hazardous Materials**, 167, 653-659, 2009.
9. Santos, A. M.; Claro Neto, S.; Chierice, G. O.; Domingos-Silva, D. Aplicação de espumas de poliuretano na adsorção de corantes testeis. In: Congresso Brasileiro De Engenharia E Ciência Dos Materiais. São Pedro. **Trabalhos Técnicos**. São Pedro: [s.n.], 6p, 2000.

10. Werbowesky, R.; Chow, A. Extraction of azo dyes by polyurethane foam. **Talanta**, 43, 263-274, 1996.



---

# CAPÍTULO 1

---

## Síntese de polióis a partir de *Mabea fistulifera* Mart. (*Euphorbiaceae*)

### Resumo

O óleo utilizado neste estudo foi obtido pela extração das sementes de *Mabea fistulifera* Mart. empregando Soxhlet e hexano como solvente. A análise por cromatográfica gasosa (CG-MS) revelou, que o óleo de *M. fistulifera* é rico em triacilglicerídeos contendo principalmente os ácidos linolênico e linoleico. O óleo apresentou um índice de iodo igual a 182,15 g de I<sub>2</sub>/100 g de óleo. Esse valor é superior ao de muitos óleos descritos na literatura mostrando ser uma excelente matéria-prima para a síntese de polióis. O presente estudo descreve a modificação química do óleo de *M. fistulifera* por meio de um processo de hidroxilação *in situ*, originando polióis. Para essa reação, o óleo foi tratado com ácido acético (ou ácido fórmico), peróxido de hidrogênio (30% v/v) e ácido sulfúrico como catalisador. Ensaio univariados mostraram que formulações contendo quantidades superiores de ácido acético glacial favoreceram a obtenção do produto desejado, e também permitiram determinar o tempo ótimo de reação como sendo igual a 720 minutos. As condições reacionais foram otimizadas utilizando um planejamento fatorial composto central 2<sup>2</sup>. Os polióis obtidos com funcionalidade acima 2,0 foram considerados ideais para o uso na síntese de polímeros poliuretanos (PUs) rígidos. Adicionalmente, os polióis sintetizados se apresentam como uma alternativa para substituição de polióis derivados de petróleo.

Palavras-chave: Polioliol, *Mabea fistulifera* Mart., Otimização

### 1.1. Introdução

A *Mabea* (*Euphorbiaceae*) é um gênero neotropical constituído por cerca de 50 espécies (Martinez et al., 2011), dentre as quais encontra-se a *Mabea fistulifera* Mart. (*M.fistulifera*). É uma planta arbórea, com altura variando de 5 metros a 14 metros, é uma vegetação presente em terrenos arenosos, principalmente no Cerrado. No Brasil é encontrada nos estados do Rio de Janeiro, Minas Gerais e São Paulo (Coqueiro et al., 2007). Normalmente está agregada em bordas de mata e em locais com impacto antrópico acentuado. A floração desta planta ocorre de fevereiro a junho, atingindo o pico entre abril e maio, que corresponde ao início da estação

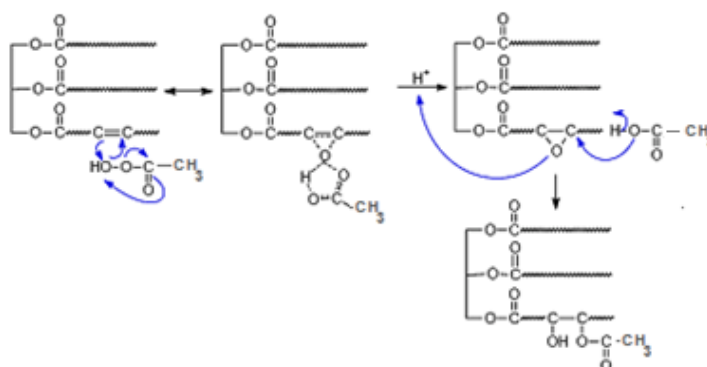
seca na região. Devido à floração ocorrer durante o período de escassez de alimento, muitos animais utilizam seu pólen e néctar, produzidos em abundância, como fonte alternativa de alimento. Dentre esses animais encontram-se espécies de macacos, morcegos, gambás, aves e insetos (Daud et al., 2004).

O óleo de *M. fistulifera*, extraído de suas sementes empregando Soxhlet, apresenta rendimentos em torno de 35 a 40% em massa (Pereira, 2007). Este óleo é constituído de triacilglicerídeos contendo principalmente ácidos graxos insaturados. Embora alguns estudos tenham sido descritos sobre o óleo de *M. fistulifera*, ainda são necessários mais estudos sobre sua aplicação, especialmente na produção de polióis vegetais.

Os óleos vegetais oferecem uma excelente fonte renovável de matéria-prima para a síntese de pólios, e podem ser empregados na preparação de materiais poliméricos, como poliésteres e poliuretanos (Ghosh et al., 2010). Em particular os óleos vegetais como: o óleo de soja (Dai et al., 2009; Dixit et al., 2011) colza (Mikkola et al., 2011), amendoim (Riveros et al., 2010; Bhatti et al., 2010), entre outros, são fontes alternativas e promissoras para substituição de petroquímicos, pois, são relativamente baratos e são considerados fontes renováveis (Ghosh et al., 2010).

A obtenção de polióis a partir de matrizes vegetais é realizada mediante a inserção de grupamentos hidroxila em substituição às ligações insaturadas presentes na composição de óleos (Tran et al., 2005). Diferentes metodologias têm sido empregadas para a preparação destes poliálcoois a partir de ácidos graxos de triacilglicerídeos contidos nos óleos vegetais tais como: abertura do anel epóxido com álcool (Lathi et al., 2007; Lin et al., 2008) ozonólise seguida de hidrogenação (Tran et al., 2005; Narine et al., 2007) e reações de hidroxilação *in situ*. Este último tipo de funcionalização dos ácidos graxos é feito por meio de uma mistura de peróxido de hidrogênio/ácido fórmico (Guo et al., 2002; Guo et al., 2006; Monteavaro, et al., 2005) ou peróxido de hidrogênio/ácido acético glacial (Martinelli et al., 2009; Campanella & Baltanás, 2005). Nestes casos, há uma geração de ácido perfórmico ou ácido peracético que promovam a epoxidação das ligações duplas presentes nas moléculas do óleo. Um excesso de ácido fórmico ou ácido transformações acima mencionadas é uma hidroxilação (Figura 1) das moléculas presentes nos óleos vegetais (Monteavaro et al., 2005). Os álcoois mono e

polifuncionais obtidos no final da reação descrita, dependendo das condições experimentais adotadas, podem apresentar diferentes índices de hidroxila. Este fato torna o polioliol um produto versátil na síntese de resinas de poliuretanos com propriedades e aplicabilidades diversificadas.



**Figura 1:** Representação esquemática da reação do óleo vegetal com ácido acético e água oxigenada resultando em um polioliol acetato / adaptada de (Monteavaro, 2005).

Descreve-se nesse trabalho a produção de polióis a partir do óleo de *Mabea fistulifera* Mart. por meio de uma reação de hidroxilação *in situ*. Os polióis sintetizados serão empregados em trabalhos futuros para a síntese de resinas rígidas de poliuretano.

## 1.2. Material e Métodos

Todos os reagentes utilizados foram de grau P.A. Ácido acético glacial, ácido fórmico, solução de peróxido de hidrogênio, ácido sulfúrico, bissulfito de sódio, carbonato de sódio e sulfato de sódio anidro foram adquiridos da Vetec, Rio de Janeiro, Brasil. Tolueno e hexano foram adquiridos da Merck.

### 1.2.1. Colheita e extração do óleo de *Mabea fistulifera* Mart.

As sementes da *Mabea fistulifera* Mart. (Figura 2), vulgarmente conhecida como canudo-de-pito foram coletas antes de seu período de maturação, no início do mês de outubro de 2010 no município de Viçosa, Minas Gerais (Brazil). Foram secas sob o sol e cobertas com uma tela, com objetivo de se esperar a deiscência.



**Figura 2.** (a) Arvóre *Mabea fistulifera* Mart. (b) Sementes secas de *Mabea fistulifera* Mart.

A extração do óleo foi realizada empregando extrator do tipo Soxhlet. As sementes foram colocadas em refluxo com hexano por duas horas. Em seguida, a mistura foi filtrada e lavada com hexano. O filtrado obtido foi concentrado sob pressão reduzida em evaporador rotativo, obtendo-se um óleo de coloração amarelada. O rendimento do óleo foi calculado relacionando-se a massa de óleo obtida e a massa de material vegetal utilizado na extração (% m/m).

## 1.2.2. Caracterização do óleo de *Mabea fistulifera* Mart.

### 1.2.2.1. Propriedades físico-químicas do óleo de *Mabea fistulifera* Mart.

As propriedades físico-químicas determinadas foram: o índice de acidez, índice de hidroxila e o índice de iodo.

#### Determinação do índice de Acidez

Em um erlenmeyer de 125 mL foram medidos aproximadamente 0,2 gramas do óleo. Neste recipiente, foi adicionada uma gota de solução etanólica do indicador fenolftaleína 1% (m/v) e 2,5 mL da mistura dos solventes: éter etílico e etanol em proporção de 2:1. Depois, cada amostra contendo óleo foi titulada com a solução padronizada de KOH de concentração 0,043 mol L<sup>-1</sup> até aparecimento da coloração rosa. Foi realizada uma prova em branco e todas as determinações foram realizadas em triplicata

Para calcular o índice de acidez ( $I_A$ ) utilizou-se a equação 1:

$$I_A = \frac{(V_A - V_B) \times C \times 56,1}{m_a} \quad (1)$$

Onde,  $V_A$  e  $V_B$  são os volumes de solução de KOH gastos nas titulações da amostra e do branco, respectivamente. A concentração da solução padronizada de KOH ( $0,043 \text{ mol L}^{-1}$ ) é representada por  $C$ , e  $m_a$  é a massa de amostra em gramas (Moretto & Fett, 1989).

### **Determinação do índice de hidroxila**

A quantificação do teor de hidroxilas presentes no óleo de *M. fistulifera* foi realizada empregando o método ASTM D2849 Method A (Standard Method of Testing Urethane Foam Polyol Raw Materials, 1979), utilizando como solvente acetona ao invés de benzeno.

Inicialmente, em um balão de fundo redondo mediu-se uma massa de aproximadamente 1,00 g de óleo, adicionou-se 10,0 mL do reagente acetilante, que foi preparado por meio de uma mistura de 100,0 mL de piridina com 14,0 mL de anidrido acético. O balão foi conectado a um condensador e o sistema foi mantido a uma temperatura de  $70^\circ \text{C}$  durante 90 minutos. Em seguida adicionou-se 5,0 mL de água deionizada, 25,0 mL de acetona e 1 gota de fenolftaleína 1% m/v. Por fim, a solução resultante foi titulada com solução de NaOH  $0,493 \text{ mol L}^{-1}$ . Foi realizada uma prova em branco e todas as determinações foram obtidas em triplicata. O cálculo do índice de hidroxila ( $I_{OH}$ ) foi feito utilizando a equação 2.

$$I_{OH} = \frac{[(m_a \times I_a / 28,05)(V_B - V_A) \times C \times 56,11]}{m_a} \quad (2)$$

Onde,  $I_{OH}$  é o índice de hidroxila, em mg KOH / g;  $V_B$  e  $V_A$  são os volumes da solução e NaOH consumido na prova em branco e na amostra, respectivamente;  $C$  é concentração, em  $\text{mol L}^{-1}$  da solução de NaOH, e  $m_a$  é a massa do óleo, em gramas.

### **Determinação do índice de iodo**

A determinação do índice de iodo do óleo de *M. fistulifera* foi realizada empregando o reagente de Hanus (solução de  $\text{Br}_2$   $0,104 \text{ mol L}^{-1}$ ).

Primeiramente, mediu-se 0,100 g do óleo em um erlenmeyer de 125 mL, dissolvendo-o em 10 mL de  $\text{CHCl}_3$ . Em seguida, 15 mL do reagente de Hanus foram adicionados ao erlenmeyer. Este recipiente foi deixado em repouso e ao abrigo da

luz durante 45 minutos. Depois do decorrer deste tempo, foram adicionados 15 mL de solução de KI 15% (m/v). Em seguida, iniciou-se a titulação com a solução de tiosulfato de sódio padronizada de concentração 0,0978 mol L<sup>-1</sup>. A titulação foi feita lentamente e sob agitação constante até a obtenção de uma coloração amarela clara. Depois então, foram adicionados 2,0 mL de solução de amido 1% (m/v) e prosseguiu-se a titulação até o desaparecimento da coloração azul. Foi realizada uma prova em branco e todas as determinações foram realizadas em triplicata.

O valor do índice de iodo (II) do óleo foi obtido por meio da equação 3:

$$II = \frac{(V_B - V_A) \times C \times 12,69}{m_a} \quad (3)$$

Nessa equação, V<sub>B</sub> e V<sub>A</sub> são os volumes de solução de tiosulfato de sódio gastos nas titulações do branco e da amostra, respectivamente. A concentração da solução de tiosulfato de sódio padronizada (0,0978 mol L<sup>-1</sup>) é representada por C, e m<sub>a</sub> é a massa em gramas da amostra (Gooch, 2001).

#### 1.2.2.2. Cromatografia Gasosa acoplada ao Espectrômetro de Massa

Seguindo procedimento padrão (Komintarachat & Chuepeng, 2010) o óleo de *M. fistulifera* foi transesterificado e submetido à análise por GC-MS. As análises qualitativas foram realizadas com um GCMS-QP 5000 com um sistema detector de massas (Shimadzu, Japão). A coluna foi uma DB-5 (J & W Scientific) coluna de sílica fundida (30 m x 0,25 mm de diâmetro, espessura do filme 0,25 µm). A temperatura da coluna foi de 60 °C (5 min), com elevação de 2 °C / min a 240 °C, e mantida nesta temperatura por 30 minutos. A temperatura do injetor foi de 220 °C. Hidrogênio foi o gás portador a uma vazão de 1,0 mL / min. Uma quantidade de 1 µL foi injetada e a razão de separação foi de 1:10. A pressão da coluna correspondeu a 100 kPa. As condições do detector de massa foram as seguintes: fonte de temperatura 240 °C; impacto de elétrons de modo (EI) em 70 eV; velocidade de varredura 1 scan/s, faixa de aquisição de massa 29-450 u.

A identificação dos componentes foi realizada por comparação de seus índices de retenção (IR), em relação a uma série de alcanos normais (C<sub>9</sub>-C<sub>24</sub>), e

comparação de seu espectro de massas com os registrados na base de dados da biblioteca Wiley ou da literatura.

#### **1.2.2.3. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN-<sup>1</sup>H)**

Os espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de <sup>1</sup>H, 300) foram obtidos em espectrômetros Varian Mercury 300. Utilizou-se como solvente clorofórmio deuterado (CDCl<sub>3</sub>) e o cloreto de tetrametilsilano (TMS) como padrão de referência interna ( $\delta = 0$ ).

#### **1.2.2.4. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)**

Os espectros no infravermelho (IV) foram situados na faixa de 400 a 4000 cm<sup>-1</sup>, e obtidos em espectrômetro (Varian-IR 660).

### **1.3. Procedimento geral para síntese de polióis**

Um procedimento típico é descrito a seguir. Num balão de fundo redondo foram adicionados 5,00 g (0,036 mol de ligações duplas) de óleo de *M. fistulifera*, 9,30 mL (0,162 mol) de ácido acético glacial, 20 mL de tolueno e 3 gotas de ácido sulfúrico concentrado. A mistura foi agitada a 30 °C e uma alíquota de 5,30 mL de uma solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% v/v foi adicionada lentamente à mistura a esta temperatura. Em seguida, a temperatura foi elevada para 60 °C, e ao sistema foi conectado um condensador. Depois de 720 minutos, o aquecimento foi removido, e uma solução aquosa de bissulfito de sódio 10% m/v foi adicionado à mistura e a agitação foi mantida por mais 20 minutos. A mistura foi transferida para um funil de separação. A fase orgânica foi lavada com solução aquosa de carbonato de sódio 10% m/v até a neutralização. A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro, filtrada e concentrada sob pressão reduzida (Monteavaro et al., 2005).

#### **1.3.1. Influência das diferentes formulações e do tempo de reação na hidroxilação /e ou epoxidação do óleo de *Mabea fistulifera* Mart.**

Foram realizados testes univariados de triagem com intuito de verificar a influência de diferentes formulações (Tabela 1) na síntese do poliol vegetal. As



formulações são constituídas do óleo de *M. fistulifera*, ácido acético ou fórmico e água oxigenada e são expressos em proporção de mol dos reagentes em relação ao óleo. Nestas proporções, as quantidades de todos os reagentes são divididas pela quantidade do óleo em mol, obtendo-se as proporções: 1 : Z : Y. Onde, 1 é a quantidade em mol de duplas ligações presentes no óleo, Z é quantidade em mol de ácido acético ou fórmico que varia de acordo com a formulação e Y é a quantidade em mol de peróxido de hidrogênio que também é variável dependendo da formulação empregada. As condições reacionais utilizadas foram 720 minutos e a temperatura ajustada para 60 °C após a adição de peróxido de hidrogênio 30% v/v.

Um estudo univariado para avaliar a influência do tempo na reação de transformação do óleo vegetal de *Mabea* em poliol foi realizado no intervalo de 0, 60, 120, 240, 360, 480 e 720 minutos. Foram utilizados 5,00 g (0,036 mol) de óleo de *Mabea fistulifera* Mart., 9,30 mL (0,162 mol) de ácido acético glacial e 5,30 mL (0,054 mol) de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% v/v. Neste caso, a proporção empregada em mol de reagentes foi, 1 de duplas de óleo: 4,5 de Ácido Acético Glacial: 1,5 de Peróxido de Hidrogênio. A temperatura do meio reacional foi ajustada para 60 °C após a adição de peróxido de hidrogênio 30% v/v.

**Tabela 1.** Condições reacionais para estudos univariados que avaliam as diferentes formulações do poliol

	Formulação do poliol/ mol		
	Óleo**	Ácido Acético	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	1	Z	Y
A	1	-	-
B	1	1,8	4,75
C	1	3,0	1,5
D	1	4,5	1,5
*E	1	4,5	1,5

\*Para a proporção E empregou-se ácido fórmico ao invés de ácido acético glacial

\*\* Mol de duplas ligações do óleo/ g de óleo

Condições reacionais: temperatura de reação 60 °C após a adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; tempo: 720 minutos.

### 1.3.2. Otimização da reação de hidroxilação do Óleo de *Mabea fistulifera* Mart.

Depois de uma inicial triagem univariada das condições experimentais, empregou-se uma otimização por meio de um planejamento fatorial  $2^2$  Composto Central (CCD). O objetivo foi estudar uma faixa ampla de formulações em mol de reagentes (duplas ligações do óleo; ácido acético glacial e peróxido de hidrogênio) e verificar a aplicabilidade dos polióis obtidos como matéria-prima para a síntese de poliuretanos. Este planejamento apresenta quatro repetições no ponto central, totalizando 12 ensaios. Os níveis das variáveis codificados em +1, 0, -1 e  $\pm 1,41$  correspondem, respectivamente, ao valor superior, médio, inferior e axial do planejamento. Os valores codificados  $X_i$  podem ser decodificados para os valores experimentais dos níveis das variáveis a serem estudadas utilizando a Equação 4 (Box et al., 1978).

$$x_i = \frac{C - \bar{C}}{\Delta C / 2} \quad (4)$$

Onde:  $X_i$  é a variável codificada do planejamento CCD (onde  $i = 1, 2, 3...$ )

$C$  = valor experimental do nível (incógnita).

$\bar{C}$  = é a media entre os níveis (+) e (-), que é exatamente o valor do nível zero.

$\Delta C$  = é a diferença entre os níveis (+) e (-).

Neste experimento fatorial as condições reacionais foram fixadas em: 3 gotas de ácido sulfúrico concentrado, 20 mL de tolueno, 720 minutos e temperatura à 60 °C após a adição de peróxido de hidrogênio 30% v/v. As variáveis decodificadas e codificadas ( $X_i$ ) do experimento fatorial estão dispostas na Tabela 2.

**Tabela 2.** Planejamento  $2^2$  Composto Central (CCD)

Ensaio	Variáveis decodificadas (Proporção dos Reagentes)	Variáveis codificadas
1	3,5      1,0	-1      -1
2	5,5      1,0	1      -1
3	3,5      2,0	-1      1
4	5,5      2,0	1      1

5	3,1	1,5	-1,414	0
6	5,9	1,5	1,414	0
7	4,5	0,8	0	-1,414
8	4,5	2,2	0	1,414
9	4,5	1,5	0	0
10	4,5	1,5	0	0
11	4,5	1,5	0	0
12	4,5	1,5	0	0

\*A proporção de óleo de *Mabea fistulifera* Mart. foi fixada em 1 (0,036 mol de duplas / g de óleo)

Posteriormente à execução dos ensaios e de posse da resposta em termos do teor de hidroxila (mg de KOH/g) dos produtos obtidos, pôde-se gerar a superfície de resposta utilizando o software *Statistica 7.0*.

## 1.4. Resultados e discussões

### 1.4.1. Caracterização do óleo de *Mabea fistulifera* Mart.

As propriedades físico-químicas do óleo de *Mabea* estão dispostas na Tabela 3. O índice de iodo do óleo de *M. fistulifera* é superior ao do óleo soja (120-141 g de I<sub>2</sub>/100g), algodão (103-115 g de I<sub>2</sub>/100g) e do óleo de mamona (81-91 g de I<sub>2</sub>/100g) (Kirschenbauer, 1960), sendo, portanto um material rico em insaturações, característica essencial para produção de polióis. O índice de acidez foi superior ao reportado para o óleo de soja 0,20 (mg KOH/g) (Ma & Hanna, 1999). Este fato está relacionado ao aumento da porcentagem de ácidos graxos livres, provavelmente devido à deterioração do óleo durante o armazenamento ou processamento, por ação de enzimas, umidade ou temperaturas elevadas (Osawa & Gonçalves, 2006).

**Tabela 3:** Propriedades físicos-químicas do óleo de *Mabea*

Propriedades	
*I <sub>A</sub> (mg de KOH/g)	2,22
*II (g de I <sub>2</sub> /100g)	182,15
*I <sub>OH</sub> (mg de KOH/g)	2,18

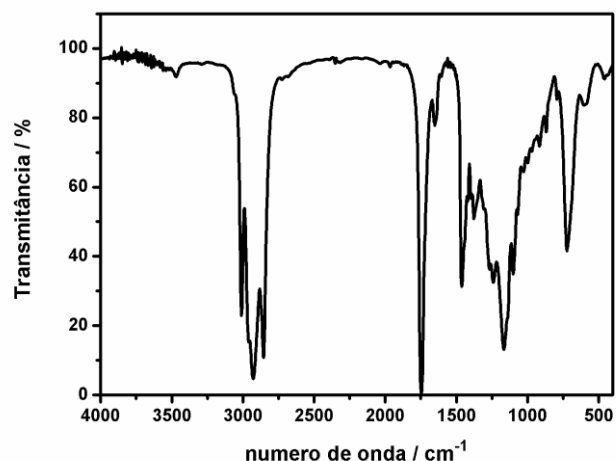
\*I<sub>A</sub>- Índice de Acidez; II-Índice de Iodo; I<sub>OH</sub>= Índice de Hidroxila

De acordo com análise cromatográfica (Tabela 4) o componente majoritário dos triacilglicerídeos presentes no óleo é o ácido graxo que apresenta três insaturações (linolênico), seguido do ácido linoléico que é composto por duas insaturações. Este fato confirma o elevado potencial do óleo de *Mabea* para a síntese do poliálcool vegetal.

**Tabela 4:** Substâncias identificadas no óleo de *Mabea* por CG-MS

% massa das substâncias identificadas por CG-MS			
Substância	Fórmula	% massa	Massa molar óleo g mol <sup>-1</sup>
(2E, 4Z)-deca-2,4-dienoato de metila	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	1,10	904,36
Palmitato de metila	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	4,90	
Pentadecano	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	0,40	
Linoleato de metila	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	18,30	
Linolenato de metila	C <sub>19</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	69,00	
Estearato de metila	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	4,20	
Heptadecano	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	0,60	
Icosano	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	1,50	

Os principais grupos funcionais presentes nas moléculas dos ácidos graxos que compõem os triacilglicerídeos do óleo vegetal foram identificados utilizando espectroscopia no infravermelho (Tabela 5 e Figura 3). Os triacilgliceróis são compostos formados por três ácidos graxos, iguais ou diferentes, ligados à uma molécula de glicerol por uma ligação éster (Nelson & Cox, 2004). No estado natural, os ácidos graxos insaturados usualmente apresentam duplas ligações com configuração *cis*, separadas entre si por grupos metilênicos (Silva et al., 1999). Foi possível detectar a presença de alquenos dissustituídos (configuração *cis*), devido ao surgimento de um sinal em 3008,50 cm<sup>-1</sup>, referente ao estiramento de C<sub>sp</sub><sup>2</sup>-H, esta presença é confirmada com o aparecimento de um estiramento  $\nu$  (C=C) em 1645,30 cm<sup>-1</sup> e uma deformação ( $\delta$  C-H) em torno de 721,82 cm<sup>-1</sup>. Também são observadas as bandas em 1089 e 1231 cm<sup>-1</sup> referente ao estiramento C-O de grupos éster, tipicamente encontrados nos triacilglicerídeos.



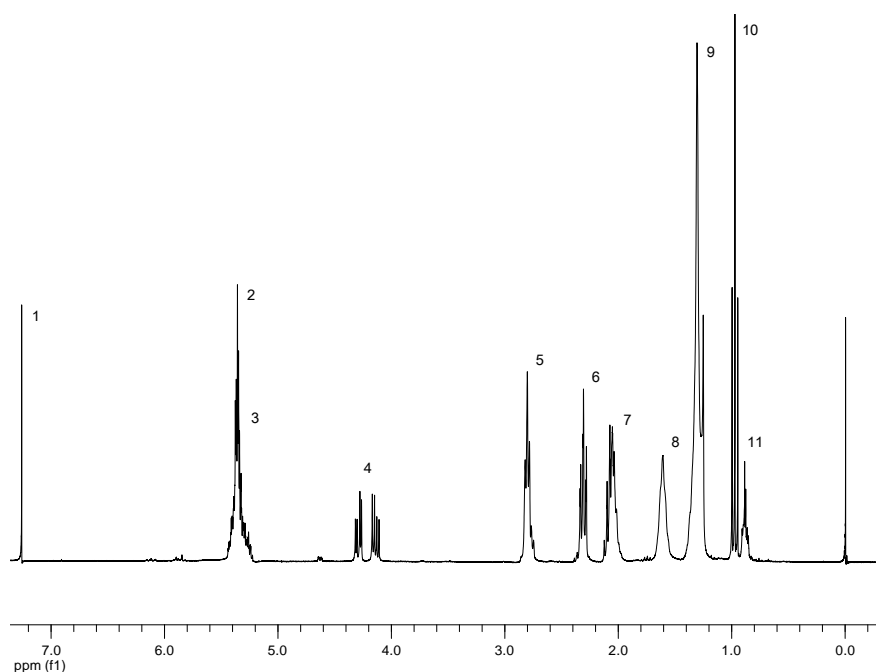
**Figura 3.** Espectro no IV do óleo de *Mabea fistulifera* Mart.

**Tabela 5.** Principais bandas observadas espectro de IV do óleo de *Mabea*.

Absorção (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição
3008,50	$\nu(\text{C-H})$ de carbono $\text{sp}^2$
2851,85 e 2930,18	$\nu(\text{C-H})$ de carbono $\text{sp}^3$
1751, 25	$\nu(\text{C=O})$ de éster
1645,30	$\nu(\text{C=C})$ de alqueno dissustituído em configuração <i>cis</i>
1231-1089	$\nu(\text{C-O})$ de éster
1457,40; 1381,50; 721,82	$\delta(\text{CH}_3)$ e $\delta(\text{CH}_2)$
721,82	$\delta(\text{C-H})$ fora do plano de alquenos <i>cis</i> dissustituídos

\*  $\nu$  – Estiramento;  $\delta$  – Deformação angular.

O espectro de RMN-<sup>1</sup>H do óleo (Figura 4), e a atribuição dos sinais dos prótons estão dispostos na Tabela 6.



**Figura 4.** Espectros de RMN-<sup>1</sup>H óleo de *Mabea fistulifera* Mart.

**Tabela 6.** Deslocamentos químicos ( $\delta$ ) e atribuições dos principais sinais observados no espectro de RMN-<sup>1</sup>H do óleo de *Mabea fistulifera* Mart.

Atribuições			
Sinal	$\delta$ (ppm)	Próton	Composto
1	7,25	$\text{CHCl}_3$	Clorofórmio (solvente)
2	5,35	$\text{CH}=\text{CH}$	Ácidos graxos insaturados
3	5,25	$\text{CHOCOR}$	Glicerol (triacilgliceróis)
4	4,30-4,10	$\text{CH}_2\text{OCOR}$	Glicerol (triacilgliceróis)
5	2,76	$\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}$	Ácidos linoleico e linolênico
6	2,30	$\text{G-COCH}_2$	Cadeias alquílicas de ácidos graxos
7	2,03	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}$	Ácidos graxos insaturados
8	1,59	$\text{G-COCH}_2\text{CH}_2$	Cadeias alquílicas de ácidos graxos
9	1,30	$(\text{CH}_2)_n$	Cadeias alquílicas de ácidos graxos
10	0,97	$\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$	Ácido linolênico
11	0,89	$\text{CH}_3$	Ácidos graxos exceto linolênico

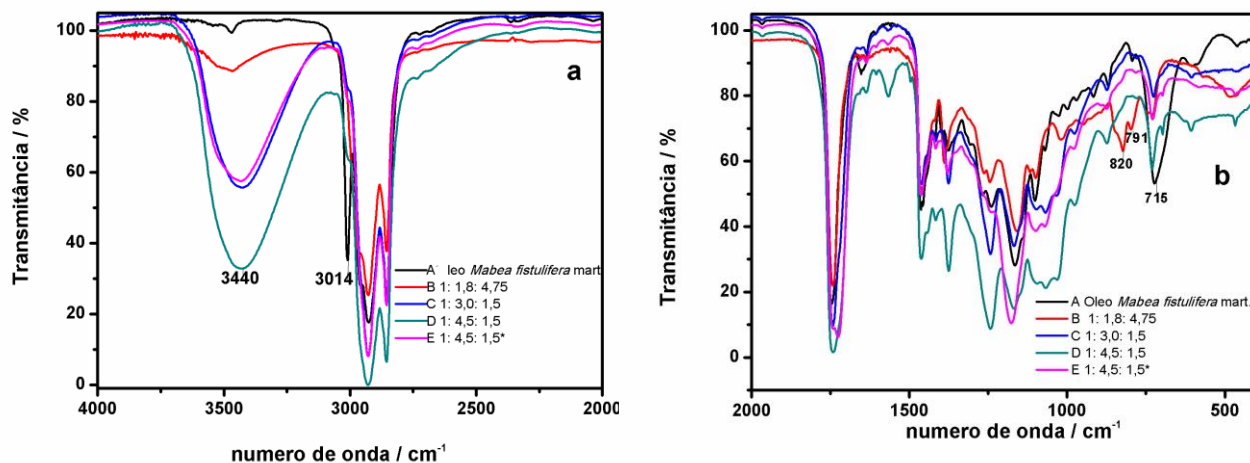
\*G = glicerol, R = cadeia alquílica de ácidos graxos esterificados.

#### 1.4.2. Influência de diferentes formulações e do tempo na hidroxilação /e ou epoxidação do óleo de *Mabea fistulifera* Mart.

O espectro de IV (Figura 5 a) expressa as proporções de reagentes variando da proporção B até a proporção E. Neste espectro, nota-se a ausência dos estiramentos  $\nu_{C_{sp}^2-H}$  em torno de  $3014,0\text{ cm}^{-1}$  quando comparado com o espectro do óleo bruto (Figura 3). Diminuições das absorções referentes ao estiramento da ligação C=C em  $1645,30\text{ cm}^{-1}$  e das absorções referentes à deformação fora do plano da ligação C-H de alqueno *cis* em  $715,00\text{ cm}^{-1}$  são observadas na Figura 5 b, evidenciando o rompimento das ligações duplas no óleo. Contudo, para o espectro que ilustra a proporção B (Figura 5 b), verifica-se o surgimento das bandas em  $791$  e  $821\text{ cm}^{-1}$ . Estes sinais são atribuídos aos estiramentos da ligação C-O de anéis oxiranos mostrando uma possível formação de epóxido. Está hipótese é confirmada pelo espectro de RMN- $^1H$  (Figura 6 a), onde não é verificado sinais referentes aos prótons olefínicos na faixa entre  $5,2$  e  $5,5$  ppm, restando nessa região o sinal referente aos prótons dos triacilgliceróis (sinal 3, tabela 6). Os sinais dos prótons dos grupos oxiranos aparecem na região de  $2,8-3,2$  ppm ( $-CH(O)CH-$ ) e também é observado o sinal de prótons de grupos metileno entre os anéis oxiranos em  $1,75$  ppm. Outras modificações aparecem em aproximadamente  $2,0$  ppm, com a diminuição dos sinais de prótons de grupos alílicos em comparação com o espectro do óleo bruto (sinal 7, tabela 6) e em  $1,05$  ppm verifica-se a presença do sinal de prótons de grupos metil de cadeias de ácidos graxos com anel oxirano nos carbonos 15 e 16, provenientes da epoxidação do ácido linolênico (Christie, 2010).

Para as demais proporções variando da proporção C até a proporção E, em que a quantidade em mol de ácido (acético ou fórmico) é superior ao dos outros reagentes, observa-se que a reação de hidroxilação é favorecida. Este fato pode ser comprovado com o surgimento de uma larga banda característica de grupos R-OH na região  $3440\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento  $\nu_{OH}$ . Ou seja, para as proporções C-E, é verificado o rompimento das ligações duplas e a formação do polioliol que é produto almejado. A possível hidroxilação é confirmada por meio do espectro de RMN- $^1H$  feito para a proporção D (Figura 6 b), onde é observada a ausência dos sinais referentes os prótons olefínicos entre  $5,2$  e  $5,5$  ppm, restando nessa região o sinal referente aos prótons dos triacilgliceróis. Também é verificado o desaparecimento do sinal de prótons de grupos metileno entre os anéis oxiranos em  $1,75$  ppm presente no material epoxidado (Figura 6 a), mostrando que os anéis formados durante a

reação de hidroxilação “in situ” se romperam para originar o polioli. Destaca-se o surgimento dos picos entre 3,2 e 4,0 ppm referentes a hidrogênios metilênicos ligados a grupos hidroxila (-CH<sub>2</sub> (OH)-) (Lopes et al., 2010) confirmando a incorporação de grupamentos OH na estrutura do óleo.

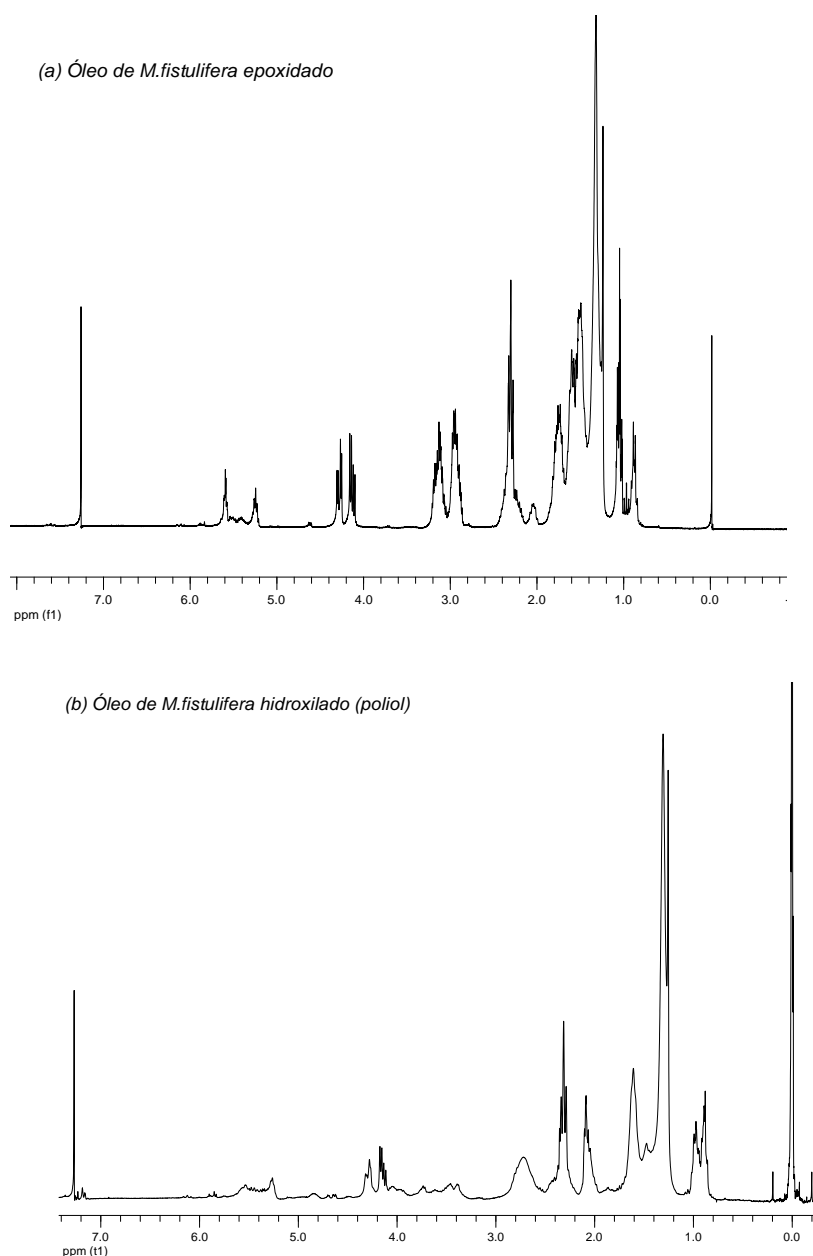


**Figura 5.** Espectros na região do infravermelho: (a) 2000-4000 cm<sup>-1</sup>, (b) 500-2000 cm<sup>-1</sup>, para as diferentes proporções em mol dos reagentes (duplas ligações do óleo / ácido acético glacial ou fórmico / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

Proporções idênticas de reagentes foram empregadas em D e E, contudo, em (D) utiliza-se ácido acético glacial e em (E) ácido fórmico. As reações utilizando o ácido fórmico geraram problemas, como a formação de emulsão durante a etapa de separação do produto obtido, desta forma, optou-se em trabalhar, com o acético nos demais ensaios.

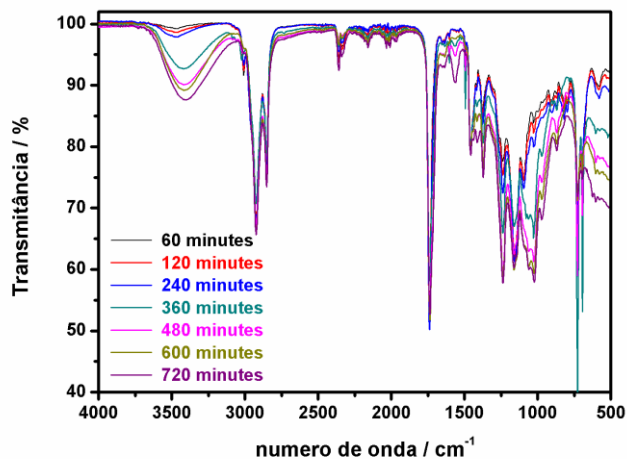
Neste teste que avaliou a influência das diferentes formulações na síntese do polioli, foi verificado que o excesso de ácido acético glacial em relação aos outros reagentes favorece a formação do produto esperado. Este fato, foi um importante fator para a montagem da matriz de planejamento (Tabela 2) nos ensaios de otimização para a produção do óleo modificado.





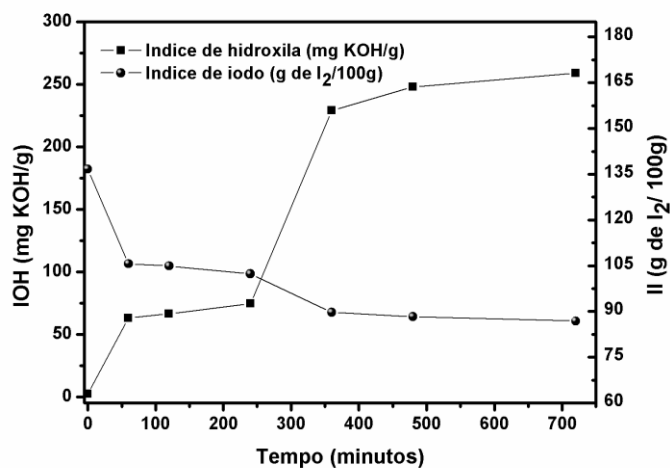
**Figura 6.** Espectros de RMN-<sup>1</sup>H (a) epóxido do óleo de *Mabea* (proporção de reagentes - óleo (1): ácido acético glacial (1,8): H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (4,75)) (b) poliol do óleo de *Mabea* (proporção de reagentes - óleo (1): ácido acético glacial (4,5): H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1,5)).

Analisado o teste da influência do tempo na síntese do poliol (Figura 7), nota-se que não ocorre o surgimento de um sinal alargado em torno de 3440 cm<sup>-1</sup> típico de grupos R-OH, para tempos inferiores a 360 minutos (6 horas). Este fato evidencia uma baixa conversão de duplas ligações presentes no óleo em grupamentos hidroxila. Em contrapartida, para tempos de reação superiores, este sinal é observado, indicando a formação de grupos hidroxilas e confirmando a ocorrência da reação de hidroxilação *in situ*.



**Figura 7.** Espectros na região do infravermelho (400-4000  $\text{cm}^{-1}$ ) dos produtos das reações de hidroxilação *in situ* em diferentes tempos de reação.

Também é observado que à medida que o tempo de reação aumenta (Figura 8), ocorre uma redução nos valores do índice de iodo, indicando uma maior conversão de duplas ligações presentes no óleo vegetal em anéis oxiranos e/ou grupamentos hidroxila. Para o tempo de 720 minutos de reação, nota-se, um menor índice de iodo e o maior índice de hidroxila se comparado com os demais tempos empregados, evidenciando maior conversão de duplas em grupamentos hidroxilados para tempos de reação mais longos. Desta maneira, o tempo de 720 minutos foi fixado para a realização dos ensaios multivariados.



**Figura 8:** Efeito em função do tempo da reação de hidroxilação *in situ* sobre parâmetros: (■) índice de hidroxila (●) índice de iodo. Condições Reacionais: Temperatura de reação  $60^{\circ}\text{C}$  após a adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; Proporção em mol dos reagentes: 1 duplas: 4,5 de ácido acético:1,5 de  $\text{H}_2\text{O}_2$  Tempo zero ( Óleo de *Mabea fistulifera* Mart. sem modificação).

### 1.4.3. Otimização da reação de hidroxilação do óleo de *Mabea fistulifera* Mart.

Empregou-se um Planejamento Fatorial  $2^2$  Composto Central (CCD- Tabela 7), fixando as condições experimentais: tempo reacional em 720 minutos, a temperatura em 60 °C (depois da adição do peróxido de Hidrogênio 30% v/v), 3 gotas de ácido sulfúrico e 20 mL de tolueno.

As variáveis independentes estudadas foram as proporções (mol) de ácido acético glacial e peróxido de hidrogênio, mantendo-se fixa a proporção do óleo de *Mabea* em 1 mol. A partir do valor encontrado para variável dependente (índice de hidroxila=  $I_{OH}$ ) para cada ensaio do planejamento, foi possível calcular a funcionalidade do poliálcool vegetal obtido. A funcionalidade é um importante parâmetro, para o cálculo estequiométrico de uma futura reação de síntese; onde o poliálcool vegetal é considerado como fonte de matéria-prima para a obtenção de poliuretanos. Para tanto, este deve reagir com o isocianato, que possui no mínimo dois grupos funcionais (NCO) capazes de reagir com hidrogênio ativo de polióis (Vilar, 2005). Desta forma, buscou-se analisar a aplicabilidade do poliálcool vegetal obtido na produção de polímeros do tipo poliuretano.

**Tabela 7.** Respostas em função do Índice de Hidroxila (mg de KOH/g de óleo) do Planejamento  $2^2$  Composto Central (CCD)

Ensaio	Variáveis Codificadas		Resposta	
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	I <sub>OH</sub> (mg de KOH/g)	Funcionalidade*
1	-1	-1	260,3	4,04
2	1	-1	140,7	2,18
3	-1	1	361,1	5,60
4	1	1	123,5	1,91
5	-1,414	0	295,9	4,59
6	1,414	0	164,0	2,54
7	0	-1,414	139,1	2,16
8	0	1,414	283,4	4,40
9	0	0	244,3	3,79
10	0	0	245,6	3,81

11	0	0	236,8	3,68
12	0	0	246,8	3,83

\* Funcionalidade média = massa molar médio óleo x teor de OH (meq/g)

O modelo quadrático foi ajustado aos dados relativos à resposta  $I_{OH}$  e foi verificado que todos os coeficientes lineares e quadráticos para as variáveis codificadas, ácido acético glacial e peróxido de hidrogênio foram significativos ao nível de 95% de confiança. O modelo possibilitou a obtenção da superfície de resposta mostrada na Figura 9. A equação da regressão descreve o comportamento da resposta em função das razões em mol dos reagentes ao nível de 5% de probabilidade. O coeficiente de determinação  $R^2$  obtido foi de 0,9049; o que confirma o bom ajuste do modelo (equação 2).

$$I_{OH} = 243,38 - 67,97A - 6,51A^2 + 35,96P - 15,86P^2 - 29,50AP \quad (2)$$

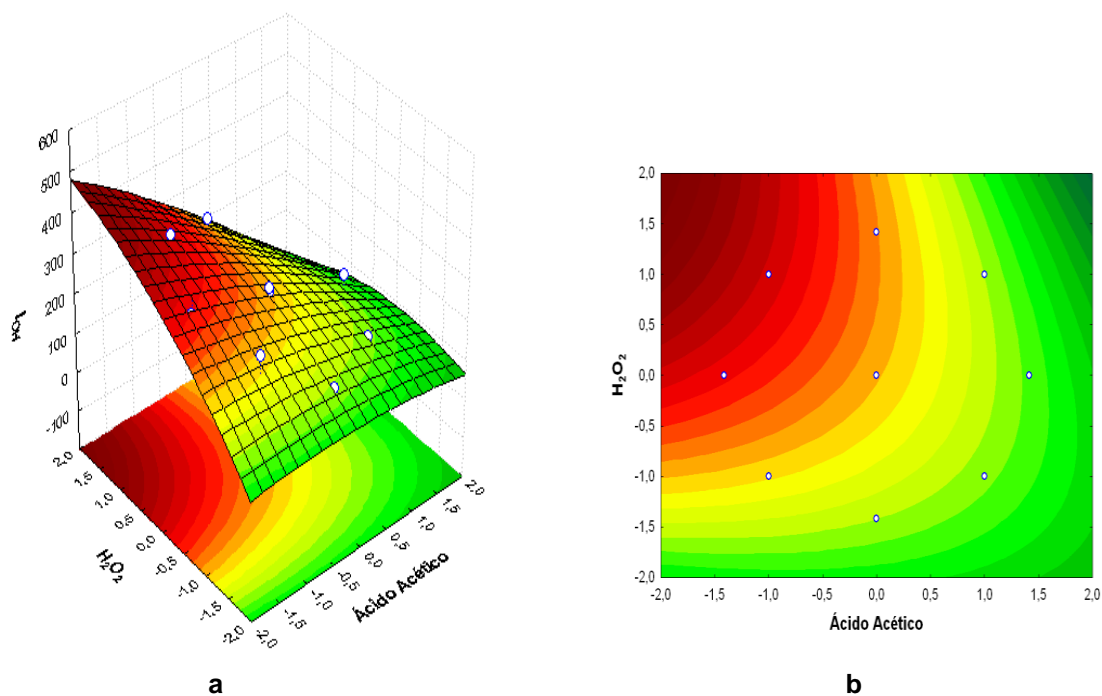
$$\text{Erro } \pm 2,25 \quad \pm 1,59 \quad \pm 1,78 \quad \pm 1,59 \quad \pm 1,78 \quad \pm 2,25$$

Onde:

A: Variável codificada relacionada à proporção de ácido acético.

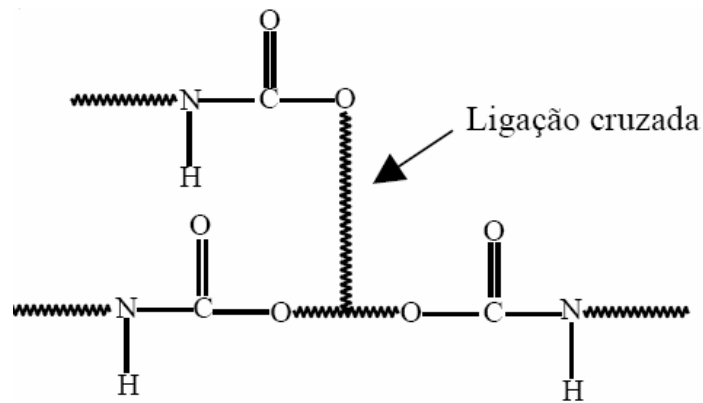
P: Variável codificada relacionada à proporção de peróxido de hidrogênio

Observando os pontos do planejamento na projeção da superfície de resposta (Figura 9), foi possível analisar as diferentes possibilidades para a produção de poliálcool vegetal. As respostas obtidas pelo planejamento expressas em teores de hidroxila, apresentam valores superiores ao índice de hidroxila observado para o óleo bruto (Tabela 1), mostrando que em todos os ensaios o produto desejado foi obtido. O ensaio 3, apresentou o valor mais elevado na resposta. Contudo, a escolha das condições reacionais para a síntese do poliálcool deve ser analisada de acordo com a finalidade deste produto.



**Figura 9. a)** Superfície de resposta para a otimização da reação de hidroxilação do óleo de *M.fistulifera*. **b)** projeção no plano da superfície de resposta.

O produto obtido no experimento 7, onde as variáveis codificadas, correspondem ao nível zero para variável  $X_1$  e -1,414 para  $X_2$  (Tabela 7), apresenta uma funcionalidade de aproximadamente 2,0, que também é observada para os ensaios 2 e 4. Contudo, nos demais ensaios a funcionalidade do polioli obtido é superior a 2,0. Dependendo da funcionalidade do polioli, o polímero a ser sintetizado terá características diferentes. Normalmente, os polióis que dão origem às espumas flexíveis e elastômeros possuem massa molar entre 1000 e 6000 e funcionalidade entre 1,8 e 3,0, estes valores de funcionalidade são observados nos ensaios 2, 4, 6 e 7. Polióis de cadeia curta ( $250 < 1000$ ) e alta funcionalidade (3 a 12) produzem cadeias rígidas com alto teor de ligações cruzadas (Figura 10) e são usados nas espumas rígidas e em tintas (Vilar, 2005). Funcionalidades superiores a 3,0 são observados no restante dos ensaios. Sendo assim, como o objetivo do trabalho é produzir um material polimérico rígido, para ser empregado como adsorvente para tratamento de águas contaminadas por compostos orgânicos, as proporções encontradas com funcionalidade acima de 2,0 são ideais para tal finalidade.



**Fig 10.** Ligações cruzadas entre o diisocianato com funcionalidade 2 e o poliálcool com funcionalidade 3 (Vilar, 2005).

### 1.5. Conclusão

Foi possível sintetizar o poliálcool à base do óleo de *Mabea fistulifera* Mart., que é uma matéria-prima rica em ácidos graxos insaturados, plataforma essencial para produção de poliálcoois.

Ensaio univariados mostraram que formulações contendo quantidades superiores de ácido acético glacial favoreceram a obtenção do produto desejado, e também permitiram determinar o tempo ótimo de reação como sendo igual a 720 minutos.

O experimento fatorial composto central  $2^2$  permitiu produzir os poliálcoois com funcionalidade acima 2,0, que são considerados ideais para serem utilizados na síntese de polímeros poliuretano (PUs) rígidos. Além disso, todos os poliálcoois obtidos possuem características diversificadas e podem ser utilizados para produção de resinas de poliuretano morfologicamente diferenciadas.

### 1.6. Referências

1. Ansi/Astm D 2849-69, "**Standard Method of Testing Urethane Foam Polyol Raw Materials**", Part 36, American Society for Testing and Materials, Philadelphia. Pa., 1979.
2. Box, G. E. P.; Hunter, W. G.; Hunter, J. S. **Statistic for Experimenters: An Introduction to Design, Data Analysis and Model Building**, Wiley: New York, 1978.
3. Bhatti, I. A., Ashraf, S., Shahid, M., Asi, M. R., Mehboob, S. Quality index of oils extracted from  $\gamma$ -irradiated peanuts (*Arachis hypogaea* L.) of the golden and bari varieties. **Applied Radiation and Isotopes**. 68, 2197–2201, 2010.

4. Campanella, A., Baltanás, M. A. Degradation of the oxirane ring of epoxidized vegetable oils with hydrogen peroxide using an ion exchange resin. **Catal Today**. 107–108, 208–214, 2005.
5. Christie, W. W., The lipid library. 2010. Disponível em: <http://lipidlibrary.aocs.org/> [Acessado: 01 Fevereiro, 2011].
6. Coqueiro, A., Sarragiotto, M. H., Zocoler, M. A., Vidotti, G. J. Flavanone glycosides from *Mabea fistulifera* Mart. (Euphorbiaceae). **Biochemical Systematics and Ecology**. 35, 717-719, 2007.
7. Dai, H., Yang, L., Lin, B., Wang, C., Shi, Guang. Synthesis, characterization of star-shaped copolymers of L-lactide and epoxidized soybean oil. **J Am Oil Chem Soc**. 86, 261–267, 2009.
8. Daud, R. D., Feres, R. J. F. O valor de *Mabea fistulifera* Mart. (Euphorbiaceae), planta nativa do Brasil, como reservatório para o predador *Euseius citrifolius* Denmark & Muma (Acari, Phytoseiidae). **Revista Brasileira de Zoologia**. 21, 453–458, 2004.
9. Dixit, A. K., Kumar, Vineet, Rani, Anita, Manjaya, J. G., Bhatnagar D. Effect of gamma irradiation on lipoxygenases, trypsin inhibitor, raffinose family oligosaccharides and nutritional factors of different seed coat colored soybean (*Glycine max L.*). **Radiation Physics and Chemistry**. 80, 597–603, 2011.
10. Gooch, E. E. Determination of the Iodine Value of Selected Oils: An Experiment Combining FTIR Spectroscopy with Iodometric Titrations. **Chem. Educator**. 6, 7-9, 2001.
11. Ghosh, B-S., Ghosh, S. B., Sain, M. Synthesis of Soy-Polyol by Two Step Continuous Route and Development of Soy-Based Polyurethane Foam. **J Polym Environ**. 18, 437– 442, 2010.
12. Guo, A., Demydov, D., Zhang, W., Petrovic, Z. S. Polyols and Polyurethanes from Hydroformylation of Soybean Oil. **J Polymer Environ**. 10, 49-, 52, 2002.
13. Guo, A., Zhang, W., Petrovic, Z. S. Structure–property relationships in polyurethanes derived from soybean oil. **J Mater Sci**. 41, 4914–4920, 2006.
14. Kirschenbauer, H. G. **Fats and Oils – An outline of their Chemistry and Technology**. 2 ed. London: Chapman & Hall, 1960.
15. Komintarachat, C., Chuepeng, S. Methanol-Based Transesterification Optimization of Waste Used Cooking Oil over Potassium Hydroxide Catalyst. **American Journal of Applied Sciences**. 8, 1073-1078, 2010.
16. Lathi, P. S., Mattiasson, B. Green approach for the preparation of biodegradable lubricant base stock from epoxidized vegetable oil. **Appl. Catal. B**. 69, 207–212, 2007.

17. Lin, B., Yang, L., Dai H., Yi, A. Kinetic Studies on Oxirane Cleavage of Epoxidized Soybean Oil by Methanol and Characterization of Polyols. **J Am Oil Chem Soc.** 85, 113–117, 2008.
18. Lopes, R. V. V., Zamian, J. R., Resck, I. S., Sales, M. J. A., Santos, M. L., Cunha, F. R. Physicochemical and rheological properties of passion fruit oil and its polyol. **Eur. J. Lipid Sci. Technol.** 112, 1253–1262, 2010.
19. Ma, F.; Hanna, M. A. Biodiesel production: a review. **Bioresour. Technol.** 70, 1-15, 1999.
20. Martinelli, M., Luca, M. A., Bechi, D. M., Mitidieri, S. Hybrid films based on hydroxylated castor oil and titanium (IV) isopropoxide. **J Sol-Gel Sci Technol.** 52, 202–209, 2009.
21. Martinez, G. M.; Jimenez, R. J. and Cruz, D. R. El genero *Mabea* (Euphorbiaceae) en Mexico. **Anales del Instituto de Biología - UNAM**, serie botánica. 71, 87-95, 2000.
22. Mikkola, H., Pahkala, K., Ahokas, Jukka. Energy consumption in barley and turnip rape cultivation for bioethanol and biodiesel (RME) production. **Biomass Bioenergy.** 35, 505-515, 2011.
23. Monteavaro, L. L., Silva, E. O., Costa, A. O., Samios, D., Gerbase, A. E. Petzhold, C. L. Polyurethane Networks from Formiated Soy Polyols: Synthesis and Mechanical Characterization. **J Am Oil Chem Soc.**, 82, 365–371, 2005.
24. Monteavaro, L. L. **Poliuretanas a partir de Polióis de Óleo de Soja.** Dissertação de Mestrado (Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 86 p., 2005.
25. Moretto, E., Fett, R. **Óleos e gorduras vegetais (Processamentos e análises).** 2ª ed. Florianópolis: Editora da UFSC, 1989.
26. Narine, S. S., Yue, J., Kong, X. Production of Polyols from Canola Oil and their Chemical Identification and Physical Properties. **J Amer Oil Chem Soc.** 84, 173–179, 2007.
27. Nelson, D. L.; Cox, M. M. **Lipids. In: Lehninger Principles of Biochemistry.** 4ª edição. New York: Worth Publishers, 2004.
28. Osawa, C. C.; Gonçalves, L. A. P. Titulação potenciométrica aplicada na determinação de ácidos graxos livres de óleos e gorduras comestíveis. **Quim. Nova.** 29, 593-599, 2006.
29. Pereira, F. E. A. **Biodiesel produzido a partir do óleo de sementes de *Mabea fistulifera* Mart.** Dissertação (Mestrado em Agroquímica), Universidade Federal de Viçosa, 87 p., 2007.
30. Riveros, C. G., Mestrallet, M. G., Gayol, M. F., Quiroga, P. R., Nepote V., Grosso, N. R. Effect of storage on chemical and sensory profiles of peanut pastes



prepared with high-oleic and normal peanuts. **J Sci Food Agric.** 90, 2694–2699, 2010.

31. Silva, F. A. M. M., Borges, F. M., Ferreira, M. A. Métodos para avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante. **Quim Nova.** 22, 94 - 103,1999.
32. Tran, P., Graiver, D., Narayan, R. Ozone-Mediated Polyol Synthesis from Soybean Oil. **J Am Oil Chem Soc.** 82, 653–659, 2005.
33. Vilar, W.D.; “**Química e Tecnologia de Poliuretanos**”, 3<sup>a</sup> Edição, Vilar Consultoria Técnica Ltda, 2005.

---

# CAPÍTULO 2

---

## **Síntese e caracterização de poliuretano a partir do óleo de *Mabea fistulifera* Mart.**

### **Resumo**

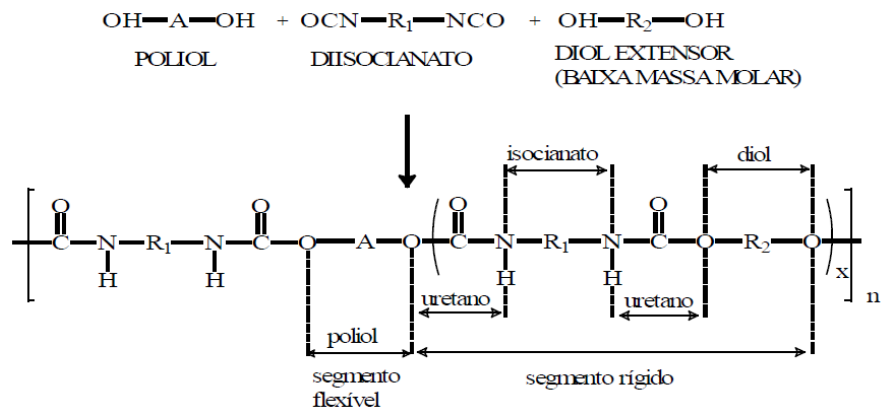
Neste trabalho foram desenvolvidos polímeros de poliuretano (PU-1, PU-2, PU-3 e PU-4) a base do óleo de *Mabea fistulifera* Mart. e tolueno diisocianato (TDI). O objetivo foi materiais poliméricos ecologicamente corretos a partir de matéria-prima de fonte renovável. Estes materiais poliméricos foram caracterizados empregando as técnicas de Microscopia de Varredura eletrônica (MEV), Espectroscopia do Infravermelho com Transformada Fourier (FTIR), Análise Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC). Os polímeros foram submetidos um teste adsorptivo. O polímero PU-3 apresentou potencial para a remoção dos corantes, Reactive Blue 21 (RB21) e Direct Red 80 (DR80) em solução aquosa. Foram observadas porcentagens de remoção em torno de 93,5% para o corante RB21, e 98,5% para o corante DR80. O PU-3 também foi submetido à biodegradação empregando a técnica da Zona do halo. O polímero se mostrou suscetível à degradação por ação do microrganismo *Aspergillus Níger*. Este ensaio foi monitorado por 216 horas, e a estabilização do halo de crescimento foi atingida em 168 horas.

Palavras-Chave: Poliuretano; Síntese; Caracterização

### **2.1. Introdução**

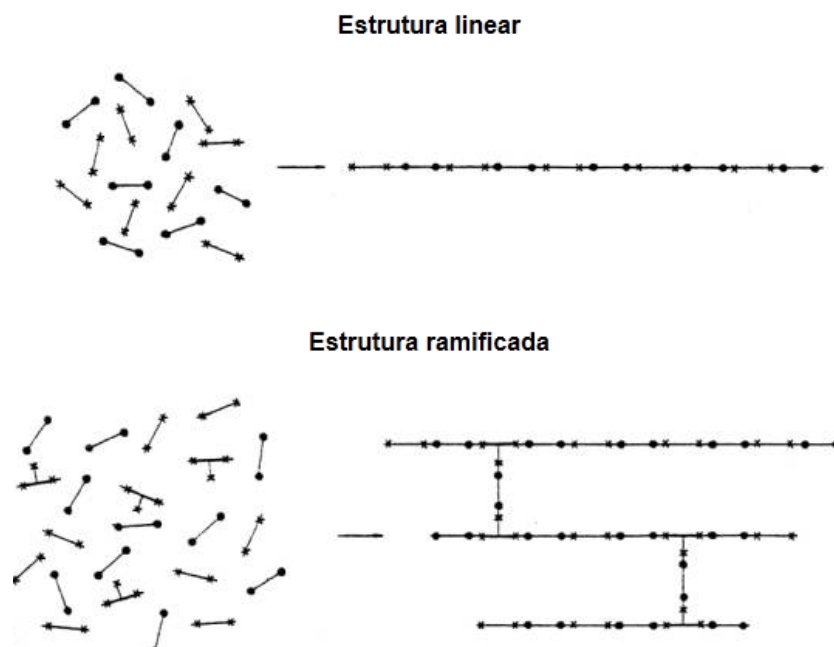
Poliuretanos (PUs) são uma classe de polímeros, que têm ampla gama de aplicações. Podem ser usados como espumas, revestimentos, adesivos, elastômeros e fibras (Kim et al., 2010).

Os PUs são considerados como copolímeros em bloco segmentados (Figura 1), formados pela reação de poliadição entre diisocianatos, polióis e extensores de cadeia. Os mesmos são constituídos por segmentos rígidos e flexíveis. A reação entre diisocianato e extensores de cadeia forma o segmento rígido, enquanto que o polioli é responsável pelo segmento flexível (Pacheco et al., 2007).



**Figura 1.** Reação química típica de obtenção do PU (Pacheco, 2006).

A síntese de diferentes tipos de materiais poliméricos é dependente dos polióis e isocianatos utilizados, e do método de polimerização empregado (Palaskar et al., 2011). Os polióis e isocianatos usados para síntese podem variar quanto a massa molar, natureza química e funcionalidade (Vilar, 2005). Se a funcionalidade de ambos os reagentes é igual a 2, então um PU linear será produzido. No entanto, se um ou ambos os reagentes têm uma funcionalidade média superior a 2, um polímero ramificado (Figura 2) será formado (Pechar, et al., 2007).



**Figura 2.** Estruturas genéricas de polímeros lineares e ramificados (Vilar, 2005)

Além dos polióis e isocianatos, são usados outros reagentes para a síntese de poliuretanos, tais como: extensores de cadeia (polióis geralmente de cadeias menores) e catalisadores para aumentar a velocidade de reação e estabelecer o balanço apropriado entre a extensão da cadeia e a reação de formação de polímero. Surfactantes e agentes de expansão também são importantes na produção dos PUs. Os agentes de expansão controlam o processo de formação e a densidade dos materiais poliméricos (Ferreira, 2003).

Do ponto de vista químico existem dois métodos principais de preparação dos poliuretanos. No primeiro, todos os reagentes são misturados em uma única etapa (one shot process). O segundo inclui a preparação de um pré-polímero de baixa massa molar, seguida de extensão da cadeia deste pré-polímero até alta massa molar. A formação deste precursor se dá através da reação entre macropoliol e um diisocianato em excesso, originando então, pré-polímeros com cadeias contendo grupamento isocianato livre em suas extremidades. A extensão das cadeias do pré-polímero se passa com a adição de compostos contendo grupamento hidroxilas (menores cadeias) que reagem com os grupamentos isocianato das pontas das cadeias do pré-polímero. Esta última reação dá origem aos segmentos rígidos, responsáveis pela coesão das cadeias destes polímeros. Os segmentos flexíveis, por sua vez, são constituídos pelas cadeias do macropoliol (Almeida & Akcelrud, 1999).

Em alguns PUs, o conteúdo do polioliol pode ultrapassar 80% do seu peso. Como tal, o custo do polioliol influencia fortemente no valor comercial final do produto polimérico. Os polióis derivados do petróleo, que são comumente empregados para a produção dos poliuretanos, se tornaram onerosos, devido à oferta mais limitada de abastecimento do petróleo bruto. Este fato acarreta em alto custo desta matéria-prima para a indústria de PUs. Desta forma, pesquisas buscando polióis de baixo custo têm sido realizadas, com intuito de obter, matérias-primas de origem renovável e que não tragam prejuízos ao meio ambiente. Dentro deste contexto, os óleos vegetais se mostram como uma excelente alternativa para suprir a necessidade das indústrias de PUs (Pechar et al., 2007). A vantagem de se empregar os óleos vegetais para produção de polímeros é que sua constituição química o torna suscetível ao ataque de microrganismos. Por isso, podem apresentar características biodegradáveis, sendo naturalmente incorporados ao meio ambiente. O mesmo não ocorre com os polímeros derivados do petróleo, que uma vez descartados, não se

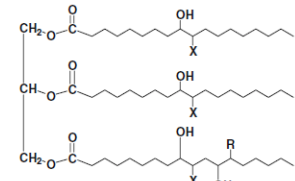
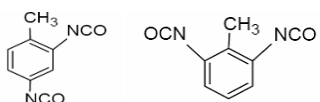
degradam ao longo de décadas ou séculos, levando ao agravamento do problema do descarte de resíduos (Cangemi et al., 2009).

Diante do exposto, pretende-se (i) sintetizar polímeros de poliuretano utilizando o óleo *Mabea fistulifera* Mart previamente hidroxilado (ii) caracterizar os materiais obtidos por meio de Microscopia Eletrônica De Varredura (MEV), DSC, TGA e Espectrometria do Infravermelho com Transformada Fourier (FTIR), (iii) verificar a biodegradabilidade de um dos polímeros (iv) verificar a potencialidade destes materiais como adsorventes para remoção de contaminantes orgânicos em solução aquosa.

## 2.2. Materiais e métodos

Os reagentes empregados na síntese de poliuretanos foram: Polioli de *Mabea fistulifera* Mart. (*M.fistulifera*), polietilenoglicol (PM= 35.000 g mol<sup>-1</sup>), diisocianato (doado gentilmente pela empresa Paropas, Ubá), o catalisador N,N,N',N'-Tetrametiletenodiamina (Sigma Aldrich), diclorometano (Vetec), glicerina (Vetec), e o surfactante poli(dimetilsiloxano) (PDMS). A tabela 1 mostra a estrutura química e a funcionalidade dos principais reagentes empregados na síntese.

**Tabela 1.** Estrutura química e Funcionalidade dos Reagentes

Reagentes	Funcionalidade	Estrutura Química	Referência
Polietilenoglicol	2	HO(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> H	Merck
Poliol Vegetal	3 a 4	 <p>Onde X= OCOCH<sub>3</sub></p>	Ionescu et al, 2008.
Glicerina	3	HOCH-CH <sub>2</sub> OH-CH <sub>2</sub> OH	Vilar, 2005.
TDI 80/20	2	 <p>2.4- tolueno      2.6- tolueno</p>	Vilar, 2005.

## 2.2.1. Síntese de materiais poliméricos de poliuretano

### 2.2.1.1. Método “One-Shot”

Os polímeros de poliuretano PU-1, PU-2 e PU-3 foram preparados pelo método “One-Shot” (uma única etapa), e as formulações empregadas estão descritas na Tabela 2. Um procedimento típico para a produção polímeros é descrito abaixo.

**Tabela 2.** Formulação para síntese dos polímeros de poliuretano

	PU-1	PU-2	PU-3	PU- 4
Formulação				
<b>Poliol Vegetal / g</b>	5,00	2,00	1,00	1,76
<b>Glicerina / g</b>	3,00	-	-	-
<b>Poliétileno glicol m L / [mol L<sup>-1</sup>]</b>	-	10 / 2,50 x 10 <sup>-3</sup>	30 / 0,08275	100/ 7,14 x 10 <sup>-3</sup>
<b>TDI / g</b>	3,20	1,35	4,80	0,67
<b>H<sub>2</sub>O / mL</b>	0,50	0,2	-	-
<b>Dicloro metano / mL</b>		-	2,00	-
<b>Temed / gotas</b>	3,00	4,00	4,00	-
<b>Surfactante de silicone / mL</b>	0,10	0,10	0,50	-

Inicialmente, em um béquer de 50 mL foram inseridos 1 g de polioli derivado do óleo vegetal e 30 mL de uma solução de polietilenoglicol (PM= 35000 g mol<sup>-1</sup>) a uma concentração de 0,08275 mol L<sup>-1</sup>. Em seguida, a mistura foi agitada por 20 segundos. Depois desta etapa, adicionou-se o TDI-80/20 (uma mistura dos isômeros 2,4 e 2,6-tolueno diisocianato), o catalisador N,N,N',N'-Tetrametiletilenodiamina (TEMED) e o surfactante poli(dimetilsiloxano) (PDMS). O último passo foi à adição de diclorometano, que atuou como agente expensor do polímero.

A reação possui tempo de duração de aproximadamente 2 minutos, sendo processada a uma temperatura de 50 °C (banho de glicerina) e agitação mecânica contínua. Depois que o poliuretano foi obtido, o mesmo foi vertido em um recipiente adequado e levado a estufa a 80 °C para que se completasse o processo de polimerização (cura) (Vilar, 2005).

### **2.2.1.2. Método de produção de Pré-Polímeros**

O material polimérico PU-4 foi obtido pelo método de produção de Pré-Polímeros.

Em um balão de 50 mL foram inseridos 100 mL de polietilenoglicol ( $7,14 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>) e 0,67 g de TDI-80/20 (uma mistura dos isômeros 2,4 e 2,6-tolueno diisocianato). Ao balão contendo a mistura reacional foi adaptado um tubo de cloreto de cálcio para evitar a entrada de umidade. A reação foi conduzida a 60 °C por 1 hora e 30 minutos, e foi mantida sob agitação magnética constante. Para finalizar, foi reduzida a pressão por aproximadamente 25 minutos, para a remoção de gases presentes na mistura e aumentou-se gradativamente a temperatura até 90 °C. Em uma segunda etapa, foi adicionada ao balão 1,76g de polioli vegetal (*M.fistulifera*). A reação foi conduzida a 90 °C durante 15 minutos, em evaporador rotatório marca QUIMIS acoplado a um banho termostatizado da marca TECNAL modelo TE 184. A seguir, por a pressão foi reduzida por 10 minutos e o PU-4 foi transferido para recipiente adequado. Depois que o poliuretano foi obtido, o mesmo foi vertido em um recipiente adequado e levado a estufa a 100 °C para que se completasse o processo de polimerização (cura) (Kloss, 2005).

O PU-1 foi formulado apenas empregado polioli poliéster derivado do óleo de *M. fistulifera* hidroxilado e glicerina. Já os polímeros 2, 3 e 4 foram sintetizados empregando tanto o polioli poliéster de origem vegetal, quanto polietilenoglicol (PEG), que apresenta em sua cadeia monômeros do tipo polioli poliéster. As quantidades de PEG empregadas para produção dos poliuretanos foram aumentadas gradativamente do PU-2 ao PU-4.

### **2.2.2. Caracterização dos materiais poliméricos obtidos**

#### **2.2.2.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

As análises dos polímeros foram realizadas no Núcleo de Microscopia e Microanálise da Universidade Federal de Viçosa.

As amostras dos materiais poliméricos foram submetidas a um processo de metalização por meio de recobrimento com ouro utilizando-se um metalizador (Sputtering-Balzeis, modelo FDV-010). A visualização destas superfícies foi



conduzida em um microscópio eletrônico de varredura LEO modelo VP1430 a fim de verificar a morfologia dos polímeros.

#### **2.2.2.2. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)**

Para confirmar a formação do polímero empregou-se a espectrometria de infravermelho (Varian-IR 660).

#### **2.2.2.3. Termogravimetria (TGA)**

A estabilidade térmica ou o comportamento térmico dos polímeros foi avaliado por análise termogravimétrica (TGA) em termos de perda de massa em diferentes temperaturas e foram realizadas na Universidade Federal de Ouro Preto. Estas análises foram realizadas em atmosfera de nitrogênio a uma taxa de aquecimento de 10 °C / minutos no analisador Termogravimétrico modelo SDT 2960 Simultaneous DTA-TGA da TA Instruments, em um intervalo que abrange desde a temperatura ambiente até 700 °C.

#### **2.2.2.4. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)**

As análises de DSC foram realizadas na Universidade Federal de Ouro Preto, e visaram a determinação da temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>). Foi utilizado um Calorímetro Diferencial de Varredura modelo 2010 da TA Instruments. As análises foram realizadas a uma temperatura máxima de aquecimento de 200 °C com uma taxa de aquecimento de 20 °C / minutos, em atmosfera de nitrogênio.

#### **2.2.2.5. Teste para verificar a potencialidade dos polímeros como adsorventes de corante**

Foram realizados testes adsorptivos com os materiais poliméricos sintetizados, para remover corantes em solução aquosa. Nestes ensaios, os PUs foram triturados em moinho de bola, e peneirados ficando com uma granulometria de 28 mesh (600 microns).

Em tubos de centrífuga foram adicionados 0,080 mg do polímero (previamente condicionados em solução aquosa de HCl), e 15 mL da solução do corante Reactive Blue 21 (RB21), a uma concentração de 30 mg L<sup>-1</sup> com pH

regulado para 2 (pH ótimo previamente determinado). Estes recipientes foram agitados por 30 minutos. Em seguida, foram centrifugados a 3000 rpm (1,529 g) em centrífuga (Excelsa II da FANEM, modelo 206 BL). As determinações quantitativas do corante remanescente no sobrenadante foram realizadas empregando um espectrofotômetro UV/Vis (HITACHI, modelo U2000). O mesmo procedimento foi utilizado para o corante Direct Red 80 (DR80), e o tempo de equilíbrio utilizado foi de 60 minutos.

A adsorção dos corantes RB21 e DR80 pelo polímero PU-2 foi realizada empregando o mesmo procedimento adotado para o PU-3. E o tempo de equilíbrio estipulado para RB21 foi de 45 minutos e para o DR80 foi de 60 minutos.

O PU-1 e o PU-4 não foram usados para os ensaios de adsorção. Os fatores que inviabilizaram o uso destes polímeros foram: a dificuldade em triturar o polímero PU-1, e a elevada solubilidade do PU-4 em água.

#### **2.2.2.6. Biodegradação de polímero poliuretano PU-3**

O acompanhamento da biodegradação do polímero de poliuretano foi realizado utilizando-se a técnica da zona do halo. Esta técnica consiste na utilização de placas de petri contendo ágar como meio de cultura, que torna possível a avaliação da biodegradação do poliuretano por certas linhagens de microrganismos (previamente escolhidas), já que a atividade das enzimas produzidas permite a visualização de halos transparentes. Os halos formados são distintos, circulares e reprodutíveis, e os raios dos mesmos podem ser medidos. O surgimento dos mesmos indica a degradação de partículas do polímero ao redor das colônias dos microrganismos.

O ensaio de biodegradação foi realizado no laboratório de bioquímica da Universidade Federal de Viçosa. Os fungos, empregados neste trabalho foram o *Aspergillus Níger*. O meio de cultura era composto (75 mL): 15,00 g de NaNO<sub>3</sub>; 5,25 x 10<sup>-3</sup> g de KHPO<sub>4</sub>; 2,25 x 10<sup>-3</sup> g de K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>; 3,75 x 10<sup>-3</sup> g de KCl; 3,75 x 10<sup>-3</sup> g de MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O; 7,50 x 10<sup>-4</sup> g de FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O; 1,50 g de ágar; 0,45 g do polímero PU-3 e 75 µL de uma solução de Ampicilina a 50 µg µL<sup>-1</sup>. O pH foi ajustado em 6,0 a 25 °C. O polímero (PU-3) triturado foi misturado em meio de cultura ainda líquido, para formar após resfriamento, um meio sólido. A inoculação foi feita em um ponto do meio de cultura, e a duração do experimento foi de 216 horas. O valor do raio do

halo da zona de degradação foi medido a cada 24 horas, sendo estas medidas feitas em triplicata. O controle foi preparado com todos reagentes acima descritos, com exceção dos fungos (Cangemi et al., 2008).

## 2.3. Resultados e Discussões

### 2.3.1. Síntese de materiais poliméricos de poliuretano

Poliuretanos são polímeros versáteis e, suas propriedades e estruturas químicas podem ser distintas dependendo do tipo de polióis e isocianatos selecionados para síntese (Javni et al., 2000). Os polímeros PU-1, 2, 3 e 4 sintetizados (Figura 3), apresentam aspectos morfológicos diferentes. E isto está diretamente relacionado à formulação diferenciada dos mesmos. Todas as formulações empregadas geraram polímeros rígidos. Este fato era esperado, pois todos os polióis empregados apresentaram funcionalidade superior a 2 e reagiram com o TDI que têm funcionalidade 2.

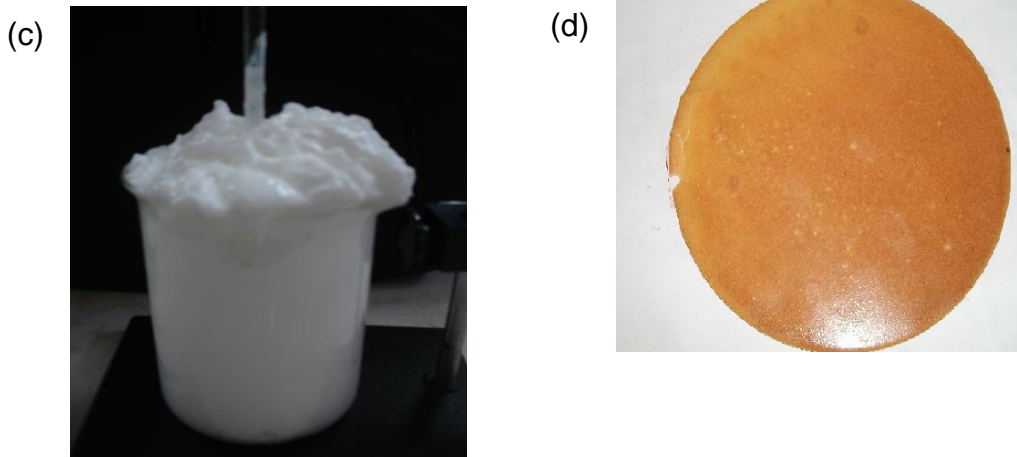
O PU-1 exibiu aspecto morfológico semelhante ao de um plástico e aparentemente não foi observada expansão. O PU-2 mostrou-se bastante quebradiço e apresentou microcélulas visíveis (bolhas), aspecto semelhante ao de uma espuma. No entanto, este polímero não apresentou expansão durante a reação de síntese apesar do emprego da água como agente expensor. O PU-3 sofreu elevada expansão de volume, devido à utilização de diclorometano e água como agentes expansores. O PU-4 exibiu aspecto parecido com um filme rígido. Neste polímero não foi observado expansão. Este fato se justifica devido falta de agentes expansores nesta síntese.

(a)



(b)





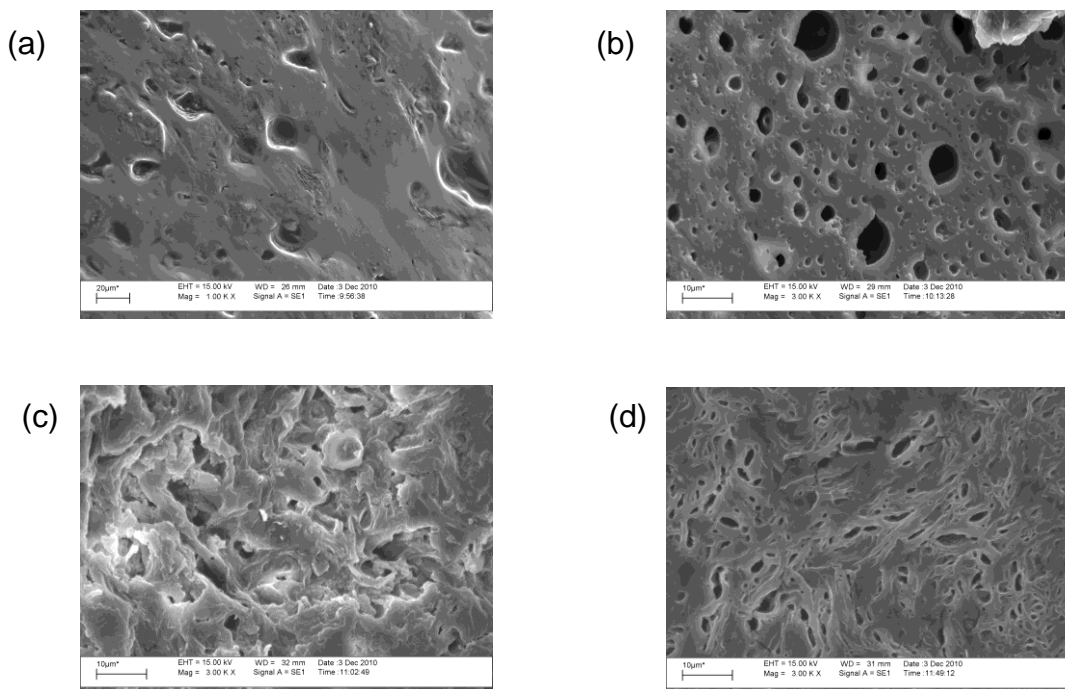
**Figura 3.** Fotos dos materiais poliméricos de poliuretano à base de óleo de *Mabea fistulifera* (a) PU- 1; (b) PU- 2; (c) PU- 3; (d) PU- 4

## 2.3.2. Caracterização dos materiais poliméricos obtidos

### 2.3.2.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na Figura 4 são mostradas as micrografias (MEV) das Formulações 1, 2, 3 e 4 (PU-1, 2, 3 e 4) desenvolvidas para a obtenção dos polímeros de poliuretano.

A existência de numerosas células presentes nas formulações 1, 2 e 4 foi percebida nas micrografias com aumentos de 1.00 K vezes (Figura 4a) e de 3.00 K vezes (Figuras 4b e 4d). As células formadas nestes polímeros apresentaram distribuições e tamanhos heterogêneos. Microcélulas fechadas foram observadas no polímero 1 (Figura 4a), estas cavidades fechadas são formadas quando as bolhas de gás não estouram no final da expansão do polímero, resultando em baixa elasticidade, além de possibilidade de encolhimento (Vilar, 2005). No caso do PU-3 (Figura 4c), não é perceptível na micrografia, mas houve formação de células durante a síntese, no entanto, estas sofreram encolhimento. O aparecimento de microcélulas fechadas pode estar relacionado (i) ao excesso ou tipo de surfactante que estabiliza demasiadamente o polímero e impede o rompimento das paredes das células; (ii) baixa velocidade de agitação, ocasionando pouca nucleação, e resultando em estrutura celular grosseira, com paredes espessas e difíceis de serem rompidas; (iii) temperatura elevada acarretando maior aumento da velocidade de polimerização em relação à expansão (Vilar, 2005).



**Figura 4.** Micrografias de MEV dos PUs. Aumento de 1.00 K X: a) formulação 1; Aumentos de 3.00 K X b) formulação 2; c) formulação 3; d) formulação 4.

Os polímeros 2 e 4 (Figuras 4b e 4d) apresentaram células abertas.

Todos os materiais sintetizados apresentam potencialidade para serem empregados em processos de adsorção. Pois possuem superfície com cavidades irregulares capazes de reter as moléculas dos corantes.

### 2.3.2.2. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As atribuições das bandas foram realizadas por comparação aos valores de frequências características descritas na literatura (Barbosa, 2008) de grupos existentes nas moléculas analisadas.

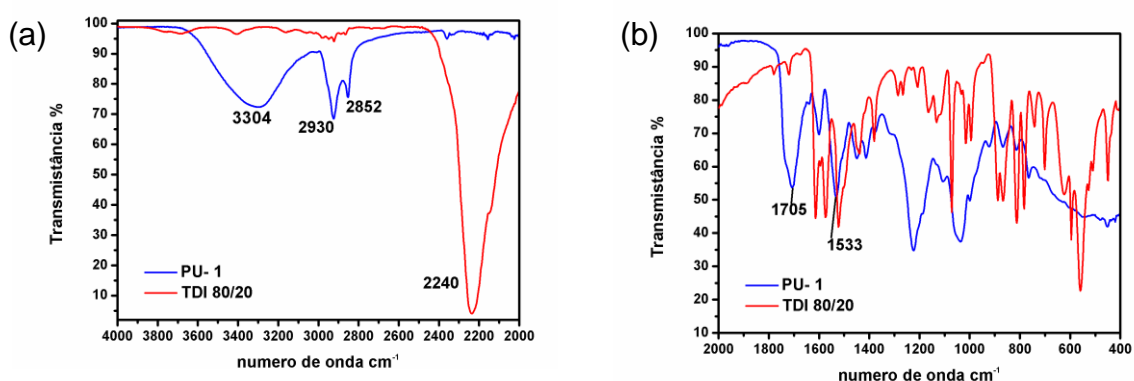
O infravermelho se mostrou uma ferramenta eficiente, pois permitiu verificar o processamento satisfatório da reação de síntese do poliuretano. Este controle foi realizado em função da redução da banda característica do grupo NCO ( $2300-2200\text{ cm}^{-1}$ ) presente no espectro do isocianato puro (TDI).

A banda característica do grupo NCO em torno de  $2.240\text{ cm}^{-1}$  é ausente no espectro do PU-1 (Figura 5a), mas é encontrada nos espectros do PU-2, 3 e 4 (Figuras 6a, 7a e 8a), com uma acentuada redução quando comparada à banda deste grupamento no espectro do TDI puro. Este fato confirma a reação entre os grupos NCO do diisocianato com o poliols. Outro fato que comprova a formação do

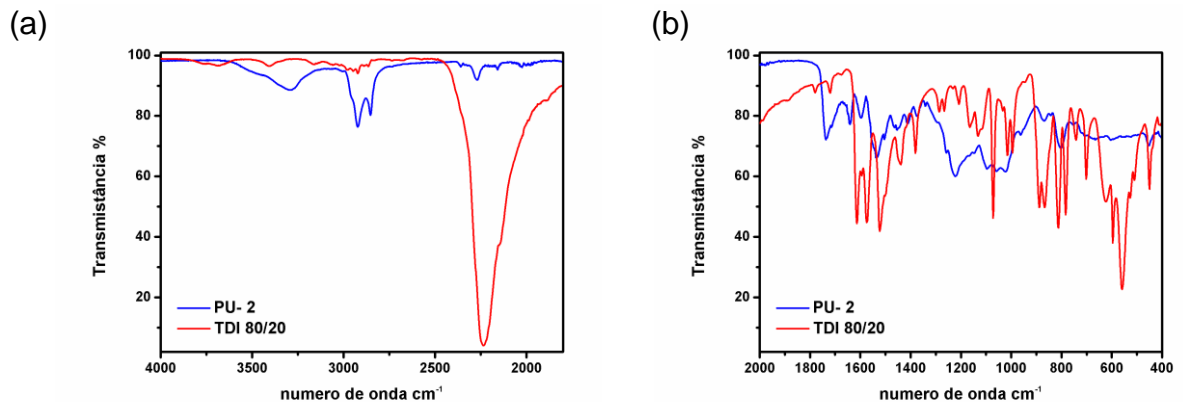
poliuretano, e é observado em todos os espectros dos polímeros (Figuras 5a, 6a, 7a), é a ausência do sinal em  $3.440\text{ cm}^{-1}$  relativo ao estiramento  $\nu(\text{OH})$  presente em pólios que não reagiram (Kloss et al., 2005).

Também foram observados, estiramentos característicos de ligações N–H de uretanos e de amida II nas regiões de  $3.304\text{ cm}^{-1}$  e  $1.533\text{ cm}^{-1}$  nos espectros dos polímeros PU-1, 2, 3 e 4 (Figuras 5a, 6a, 7a, 8a) (Xu et al., 2008). As bandas em torno de  $2.930\text{ cm}^{-1}$  e de  $2.852\text{ cm}^{-1}$  nos espectros dos PUs (Figuras 5a, 6a, 7a, 8a), se referem aos estiramentos assimétrico e simétrico de  $\text{CH}_2$ , respectivamente (Zhu; Charles & Han, 2010).

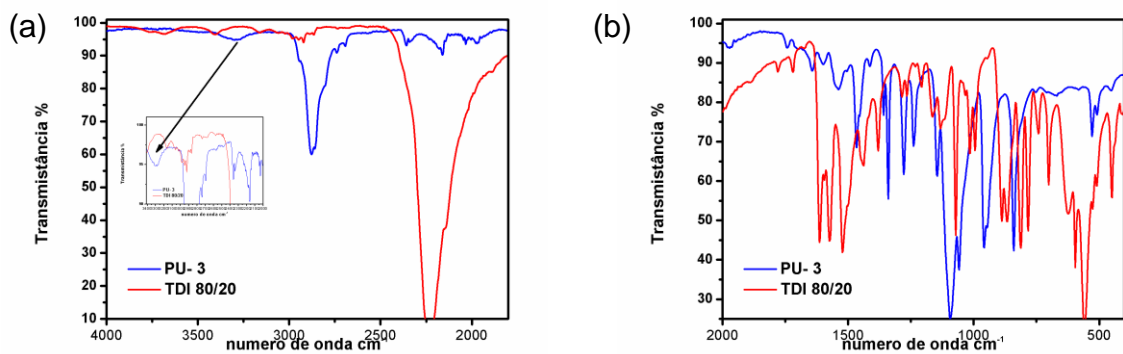
Os espectros dos materiais poliméricos (Figuras 5b, 6b, 7b, 8b) revelaram bandas na região de  $1.705\text{ cm}^{-1}$  que podem ser atribuídas aos estiramentos de carbonila ( $\text{C}=\text{O}$ ) dos grupos uretano e éster. Este sinal é referente à formação da ligação uretano (grupo  $-\text{NHCOO}-$ ), e é confirmado por meio da diminuição do grupo isocianato ( $-\text{NCO}$ ) em  $2.240\text{ cm}^{-1}$  durante a reação, indicando a formação do polímero (Zhang, 2000). Outro sinal na faixa de  $1650\text{ cm}^{-1}$  característico de vibrações axiais de carbonilas associadas é percebido. O aparecimento desta última banda indica a formação de pontes de hidrogênio entre o grupo NH uretânico de uma cadeia e a carbonila uretânica de outra cadeia (ligações intercadeia do polímero) (Almeida & Akcelrud, 1999).



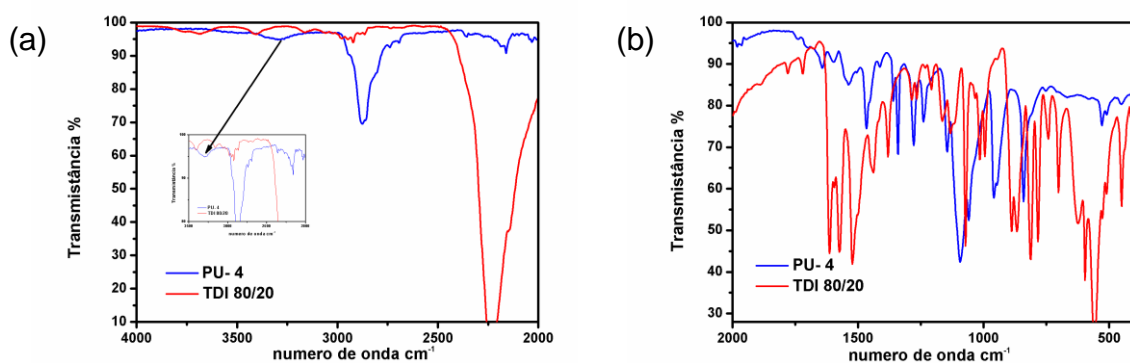
**Figura 5.** Espectros de Infravermelho do PU-1 e TDI na região de (a) 2000 a  $4000\text{ cm}^{-1}$  (b) 400 a  $2000\text{ cm}^{-1}$



**Figura 6.** Espectros de Infravermelho do PU-2 na região de (a) 2000 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  (b) 400 a 2000  $\text{cm}^{-1}$



**Figura 7.** Espectros de Infravermelho do PU-3 e TDI na região de (a) 2000 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  (b) 400 a 2000  $\text{cm}^{-1}$



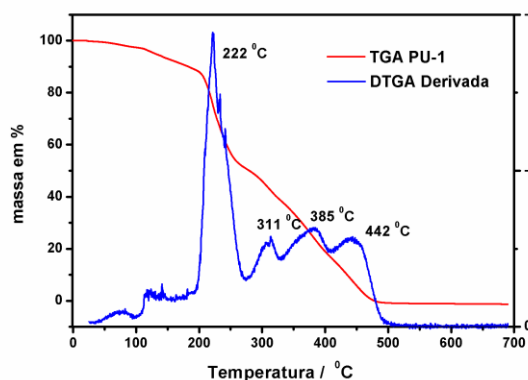
**Figura 8.** Espectros de Infravermelho do PU-4 na região de (a) 2000 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  (b) 400 a 2000  $\text{cm}^{-1}$

### 2.3.2.3. Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) é definida como um processo contínuo que envolve a medida da variação de massa de uma amostra em função da temperatura

(varredura de temperatura), ou do tempo a uma temperatura constante (modo isotérmico) (Salazar et al., 2005).

As curvas termogravimétricas obtidas para as amostras de polímeros PU-1, 2, 3 e 4 são apresentadas nas Figuras 9, 10a, 10b e 11.



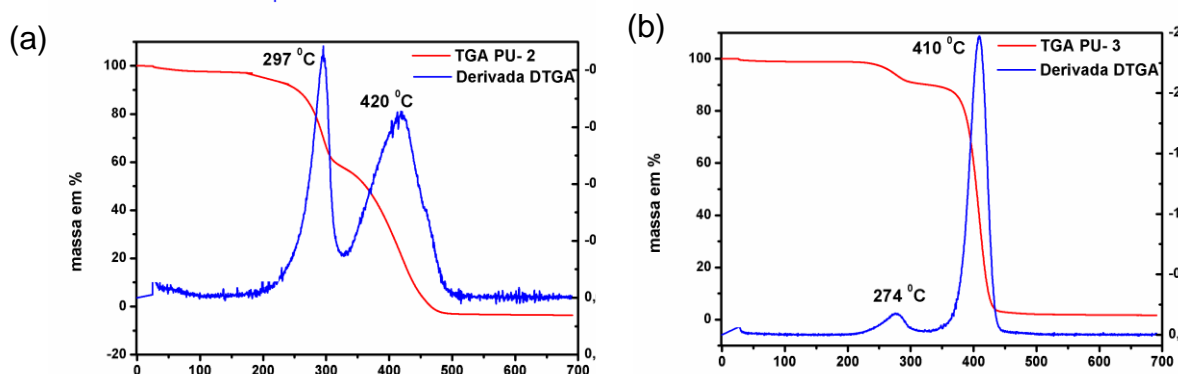
**Figura 9.** Curvas de TGA e DTGA da decomposição térmica do polímero PU-1 em atmosfera de nitrogênio.

Quatro perdas de massa foram observadas para o PU-1 (Figura 9). A primeira perda é observada em aproximadamente 222 e 311 °C, que ocorre devido à quebra de ligações uretânicas N-H e C-O, de baixa força de ligação, levando a formação de CO<sub>2</sub>, aminas, CO e aldeídos. Os demais picos são atribuídos à degradação das cadeias dos polióis vegetal e o glicerol, a 385 e 442 °C. E estão relacionados à quebra das ligações C-C, C-O, C-H, C=C e C=O, as quais apresentam maior força de ligação e estão relacionados com segmentos flexíveis (Somania, et al., 2003).

As curvas de TGA e DTGA obtidas para os polímeros PU-2 e PU-3 (Figura 10 a e 10b) apresentaram dois sinais referentes a de perda de massa, um em torno de 270 a 290 °C e outro em torno de 410 a 420 °C. Os polímeros 2 e 3 exibiram comportamento semelhante, mas o mesmo não é observado para a curva (TGA) do PU-1. Vale ressaltar que, os PU-2 e PU-3 apresentam em sua constituição poliál vegetal e polietilenoglicol. Contudo, o polímero PU-3 apresenta maior teor de polietilenoglicol do que o 2, ou seja, maiores teores de segmentos flexíveis. Este fato, explica o aumento do segundo pico para a curva do PU- 3 (em torno de 400 °C), que se refere à degradação dos polióis. Comportamento semelhante foi observado por Azevedo et al. (2009). Neste trabalho, na curva de TGA de um poliuretano derivado do óleo de manoma, foi verificado uma degradação em duas etapas. A primeira etapa ocorreu em torno de 300- 400 °C e foi atribuída ao



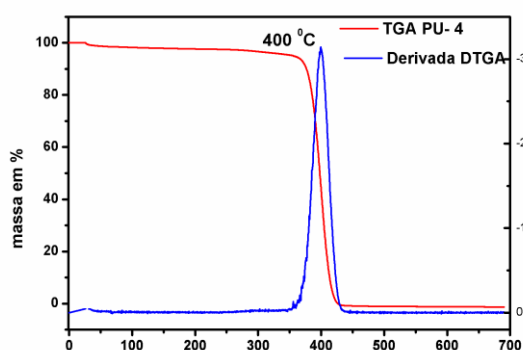
rompimento das ligações uretânicas. E a outra etapa ocorreu a partir de 400 °C, e foi atribuída a decomposição das ligações presentes no polioli.



**Figura 10.** Curvas de TGA e DTGA da decomposição térmica do polímero (a) PU-2, (b) PU-3 em atmosfera de nitrogênio.

Para o PU-4 foi observado apenas um estágio de perda de massa (Figura 11) na faixa de temperatura em torno de 400 °C. Antes desta temperatura, não ocorreu perda de massa, indicando que até esta temperatura o material foi termicamente estável. Este comportamento também foi observado por Kloss (2007) & Yeganeh et al. (2005), em curvas de TGA para vários poliuretanos. As temperaturas máximas de decomposição dos polímeros foram observadas em torno de 395-403 °C.

Esta discrepância no comportamento dos polímeros pode ser atribuída às diferentes formulações (Tabela 1) empregadas para a síntese, e/ou aos diferentes métodos de preparo utilizado.



**Figura 11.** Curvas de TGA e DTGA da decomposição térmica do polímero PU-4 em atmosfera de nitrogênio.

### 2.3.2.4. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A técnica de análise DSC tem como objetivo registrar temperaturas de transição, através da comparação de temperaturas da amostra e de uma referência totalmente inerte dentro da faixa de temperatura ensaiada. Observando-se como esta diferença de temperatura varia com o aquecimento a uma taxa constante, é possível registrar transições importantes como a temperatura de transição vítrea e a temperatura de início de degradação; estas resultam picos endotérmicos ou exotérmicos no gráfico de quantidade de calor versus temperatura (Rodrigues, 2005).

A figura 12 ilustra análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC) para todos os polímeros (PU-1, 2, 3 e 4). Sugere-se que os polímeros PU-1 e do PU-2 sejam materiais amorfos (cadeias mais complexas e desordenadas, mais ramificadas). E que os polímeros PU-4 e PU-3 tenham uma morfologia de material semicristalino. Ou seja, apresenta uma morfologia bastante complexa formada por pelo menos duas fases: uma região cristalina e uma região amorfa (Yamaki et al., 2002). Conforme pode ser observado na figura 12, os PU-1 e PU-2 apresentam ao longo da curva temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) de 30,20 °C e 16,20 °C respectivamente. Para o PU-2 também foi verificada a presença de outro pico endotérmico em torno de 66 °C (Mansur et al., 2008) e para o PU-1 foram verificados dois pequenos picos endotérmicos em torno de 120,9 e 126,0 °C, que provavelmente estão relacionados a fusão de segmentos rígidos (Hu et al., 2003).

O PU-4 apresentou uma  $T_g$  em torno de 23,10 °C, e um pico endotérmico em torno de 73,50 °C. Contudo para o PU-3 só foi possível identificar um pico de fusão cristalina em torno de 72,6 °C.

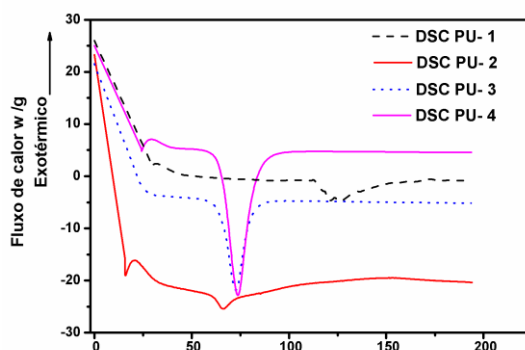


Figura 12. Termograma de DSC dos PUs 1, 2, 3 e 4

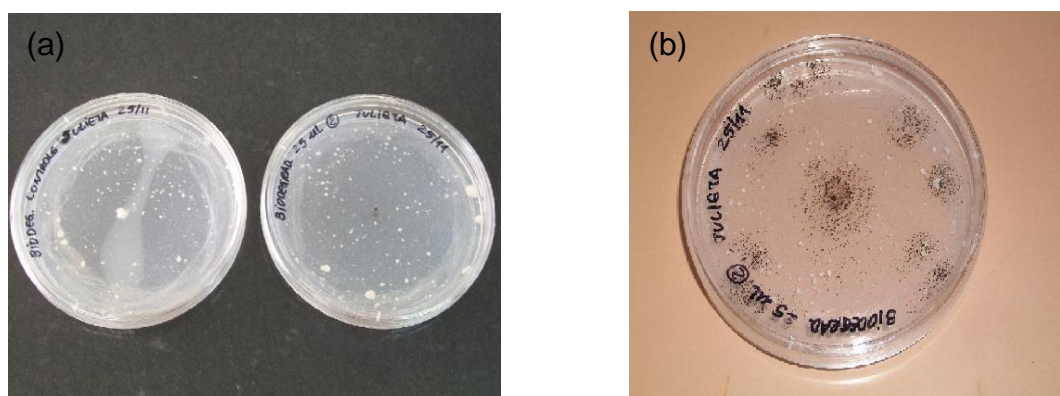
### 2.3.2.5. Testes para verificar a potencialidade dos polímeros como adsorventes de corantes

Os resultados adsorptivos foram expressos em porcentagem de remoção. O corante RB21 apresentou porcentagens de remoção em torno 47,30% empregando o adsorvente PU-2, e de 93,5 % utilizando o PU-3. Para o corante DR80, foi observado apenas 23,20% de remoção utilizando o PU-2 e 98,50% empregando o PU-3. Desta forma, pode-se inferir que, o PU-3 apresenta maior potencial adsorptivo para adsorção dos corantes DR80 e RB21. Portanto será empregado em um estudo de adsorção mais detalhado (Capítulo 3).

### 2.3.2.6. Biodegradação de polímero poliuretano PU-3

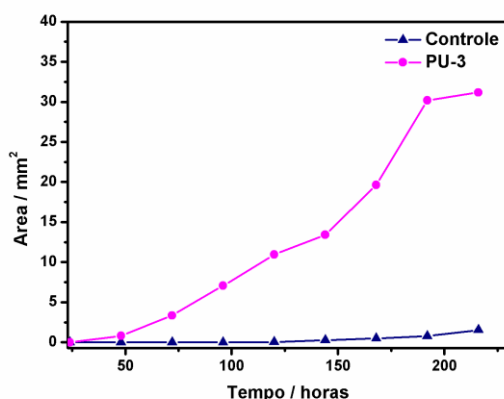
A biodegradação foi realizada empregando o PU-3 e comparando-o com um controle (Figura 13 a). A biodegradação de poliuretanos base de óleos vegetais por fungos ocorre, pois os mesmos secretam as enzimas hidrolases (ureases, proteases e esterases) (Howard, 2002). Os fungos são responsáveis pela biodegradação da matéria orgânica através da colonização e produção destas enzimas que quebram o éster de uretano em uréia e ligações de componentes menores. Estas enzimas são capazes de hidrolisar óleos vegetais diversos, triglicerídeos e ésteres metílicos de ácidos graxos (Stefan Oprea & Florica Doroftei, 2011), e podem, portanto degradar materiais como o poliuretano à base de óleo vegetal.

De acordo com a Figura 13b, foi verificado que com passar dos dias, a degradação do polímero por ação do *Aspergillus Níger* aumentou. O mesmo comportamento foi observado por Cangemi, et al. (2008) na degradação de um poliuretano à base de óleo de manoma, pela ação de fungos *Aspergillus* sp. (FUN1 e FUN5) e da bactéria *Chryseobacterium meningosepticum* (BAC1).



**Figura 13.** (a) Meio de cultura do controle e da repetição 2 de biodegradação (b) Meio de cultura da repetição 2 no final do experimento de biodegradação.

A relação área em torno do halo ( $\text{mm}^2$ ) versus degradação do polímero pelo microrganismo em função do tempo (horas) foi observada na Figura 14. E foi verificado que com o decorrer do tempo, o tamanho do halo sofre um aumento. E em aproximadamente 168 horas, ocorre uma estabilização do crescimento do halo. Possivelmente, esta estabilização deve estar relacionada a uma diminuição de determinada função orgânica do polímero, que o fungo tenha facilidade em consumir (Camgemi, 2008). Neste experimento, o aumento do halo, foi indicativo de que realmente ocorreu degradação do polímero. Um trabalho semelhante que avaliou a degradação de poli (3-Hydroxyalkanoates), também conclui que a formação de zonas de halo, indicou a biodegradação de partículas de polímero (Augusta et al. 1993).



**Figura 13.** Acompanhamento da Biodegradação do Polímero PU-3 por a ação do *Aspergillus niger*: Áreas dos halos formados ( $\text{mm}^2$ ) versus tempo (horas).

A vantagem de se sintetizar um polímero a base de óleos vegetais é a redução de custos. Pois, os óleos são matérias-primas de baixo custo, ampla disponibilidade, além de apresentarem a característica de biodegradabilidade (Petrovic, 2008) se comparados com os derivados do petróleo.

## 2.4. Conclusão

Foi possível sintetizar quatro materiais poliméricos à base do óleo de *Mabea fistulifera* Mart. (PU-1, PU-2, PU-3 e PU-4).

Estes polímeros de poliuretano foram visualizados por meio da MEV, e foi verificada a existência de numerosas células com distribuições e tamanhos heterogêneos presentes nas formulações dos polímeros 1, 2 e 4.

A formação dos poliuretanos foi confirmada pelo aparecimento de bandas características de ligações N–H de uretanos e de amida II nas regiões de  $3.304\text{ cm}^{-1}$  e  $1.533\text{ cm}^{-1}$  nos espectros de infravermelho.

A análise térmica (TGA e DTGA) revelou diferenças com relação às temperaturas que indicaram perda de massa. Estas discrepâncias foram atribuídas às formulações empregadas para cada poliuretano. Os polímeros 2 e 3 apresentaram dois sinais referentes a de perda de massa. Um em torno de  $270$  e  $290\text{ }^{\circ}\text{C}$ , e outro em torno de  $410$  a  $420\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Sendo que, a primeira perda foi atribuída ao rompimento de ligações uretânicas, e a segunda perda, a quebra de ligações presentes nas cadeias dos polióis. O PU-4 apresentou apenas um sinal de perda em  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ , e o PU-3 apresentou sinais de perdas em  $222$ ,  $311$ ,  $385$  e  $442\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Os PU-1 PU-2 e PU-4 apresentam temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) em torno de  $30,20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $16,20\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $23,10\text{ }^{\circ}\text{C}$  respectivamente.

O PU-3 mostrou elevado potencial para remoção dos corantes DR80 e RB21 em solução aquosa.

O teste biodegradação do PU-3, revelou que com o decorrer do tempo a área do halo ( $\text{mm}^2$ ) aumentou. Este fato indicou que ocorreu que os fungos degradaram funções orgânicas presentes na constituição do polímero. O crescimento do halo se tornou estável em 168 horas, indicando diminuição de determinada função orgânica do polímero, que o microrganismo tem facilidade em consumir.

## 2.5. Referências

1. Almeida, C. L., Akcelrud, L. C. Síntese e Caracterização de Poliuretanos Segmentados Contendo Blocos de Massa molar Controlado. Parte 1 Preparação e Caracterização dos Materiais. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 9, 23-27,1999.
2. Augusta, J.; Müller, R. J.; Widdecke, H. A rapid evaluation plate-test for the biodegradability of plastics. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 39, p. 673-678, 1993.
3. Azevedo, E. C., Neto, S. C., Chierice, G. O., Lepiensi, C. M. Aplicação de Indentação Instrumentada na Caracterização Mecânica de Poliuretana Derivada de Óleo de Mamona. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. 19, 336-343, 2009.

4. Barbosa, L.C.A. **Espectroscopia no Infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. Viçosa, Editora UFV, 2008.
5. Cangemi, J. M., Santos, A. M., Neto, S. C., Oshita, D. Vegetable-Origin Foam Employed in Dye Extraction in Tanning and Leather Processing Facilities. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 19, 218-223, 2009.
6. Cangemi, J. M., Santos, A. M., Neto, S. C., Chierice, G. O. Biodegradation of polyurethane derived from castor oil. **Polímeros**, 18, 201-206, 2008.
7. Ferreira, E. M. M. **Uso de espuma de poliuretano na extração de índio de meio iodeto**. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro - PUC-RIO, 106 p., (2003).
8. Kim, S. H., Lee, M. C., Kim, H. D., Park, H. C., Jeong H. M., Yoon, K. S., Kim. B. K. Nanoclay Reinforced Rigid Polyurethane Foams. **Journal of Applied Polymer Science**, 117, 1992–1997, 2010.
9. Howard, G. T. Biodegradation of polyurethane: a review. **International Biodeterioration & Biodegradation**, 49, 245 – 252, 2002.
10. Hu, J. L., Zeng, Y. M., Yan, H. J. Influence of processing conditions on the microstructure and properties of shape memory polyurethane membranes. **Textile Research Journal**, 73, 172-178, 2003.
11. Ionescu, M., Petrovic', Z. S., Wan, X. Primary Hydroxyl Content of Soybean Polyols. **J Am Oil Chem Soc.** 85, 465–473, 2008.
12. Javni, I., Petrovic', Z. S., Guo, A., Fuller, R. Thermal Stability of Polyurethanes Based on Vegetable Oils. **Journal of Applied Polymer Science**, 77, 1723–1734, 2000.
13. Kloss, J. R. Síntese e caracterização de poliuretanos biodegradáveis à base de poli(ε-caprolactona)diol. Tese (Doutorado em Ciências), Universidade Federal do Paraná, 231 p., 2007.
14. Kloss, J., Bugay, C., Akcelrud, L., Zawadzki, S. F., Wang, S.-H. Correlação entre Propriedades Mecânicas e Parâmetros Estruturais de Poliuretanos à Base de Poli(ε-caprolactona). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 15, 1-5, 2005.
15. Mazur, R. L., Botelho, E. C., Costa, M. L.; Rezende, M. C. Avaliações térmica e reológica da matriz termoplástica PEKK utilizada em compósitos aeronáuticos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 18, 237-243, 2008.
16. Merck- 828892-**Ficha Química** Polietilenoglicol 35000.

17. Oprea, S., Doroftei F. Biodegradation of polyurethane acrylate with acrylated epoxidized soybean oil blend elastomers by *Chaetomium globosum*. **International Biodeterioration & Biodegradation**, 65, 533 -538, 2011.
18. Petrovic, Z.S., Polyurethanes from vegetable oils. **Polymer Reviews**, 48, 109 -155, 2008.
19. Salazar, V. L. P, Caraschi, J. C., Leão, A. L. Evaluation of emission products from pyrolysis of car seats made of coir fiber and of polyurethane foam. **Eng. sanit. Ambient**, 10, 162-166, 2005.
20. Somani, K. P., Sujata S. Kansara, Patel, N. K., Rakshit, A. K. Castor oil based polyurethane adhesives for wood-wood bonding. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, 23, 269-75, 2003.
21. Pacheco, M. F. M., Fiorio, R., Zattera, A. J., Zeni, M., Crespo, J. S. Efeito da Concentração de Segmentos Rígidos nas Propriedades Físico-mecânicas, Químicas e na Morfologia de Elastômeros Microcelulares de Poliuretano. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 17, 234-239, 2007.
22. Pacheco, M.F.M. **Síntese e caracterização de Elastômeros microcelulares de poliuretano**. Tese (Mestrado em Materiais), Universidade Federal de Caxias do Sul, 80 p., 2006.
23. Palaskar D. V., Boyer, A., Cloutet, E., Alfos, C. and Henri Cramail. Synthesis of Biobased Polyurethane from Oleic and Ricinoleic Acids as the Renewable Resources via the AB-Type Self-Condensation Approach. **Biomacromolecules**, 11, 1202–1211, 2010.
24. Pechar, T. W., Wilkes, G. L., Zhou, B., Luo, N. Characterization of Soy-Based Polyurethane Networks Prepared with Different Diisocyanates and Their Blends with Petroleum-Based Polyols. **Journal of Applied Polymer Science**, 106, 2350–2362, 2007.
25. Rodrigues, J.M.E. **Preparação de poliuretana à base de óleo de mamona**. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 142 p., 2005.
26. Vilar, W.D.; **“Química e Tecnologia de Poliuretanos”**, Terceira Edição, Vilar Consultoria Técnica Ltda, 2005.
27. Xu, Y., Petrovic, Z., Das, S., Wilkes, G. L. Morphology and properties of thermoplastic polyurethanes with dangling chains in ricinoleate-based soft segments. **Polymer**, 49, 4248–4258, 2008.

28. Yamaki, S. B., Pedroso, A. G., Atvars, T. D. Z. O estado vítreo dentro da perspectiva do curso de graduação em química (Físico-química). **Quim. Nova**, 25, 330-334, 2002.
29. Yeganeh, H.; Lakouraj, M.M.; Jamshidi, S. Synthesis and properties of biodegradable elastomeric epoxy modified polyurethanes based on poly ( $\epsilon$ -caprolactone) and poly(ethylene glycol). **European Polymer Journal**, 41, 2370-2379, 2005.
30. Zhang, J.Y., Beckman, E.J., Piesco, N. P., Agarwal, S. A new peptide-based urethane polymer: synthesis, biodegradation, and potential to support cell growth in vitro. **Biomaterials**, 21, 1247-1258, 2000.
31. Zhu, Q., Han, C. C. Study of telechelic polyurethane with perfluoropolyether tails. **Polymer**, 51, 877-882, 2010.



---

# CAPÍTULO 3

---

## **Estudo da adsorção dos corantes direct red 80 e reactive blue 21 por poliuretano rígido derivado do óleo de *Mabea fistulifera* Mart .**

### **Resumo**

Polímeros de poliuretano foram sintetizados a partir de uma reação com diisocianato e polioliol derivado do óleo de *Mabea fistulifera* Mart. Estes polímeros foram aplicados para adsorção dos corantes Direct Red 80 e Reactive Blue 21 em solução aquosa. O sistema foi caracterizado em relação ao equilíbrio, aspectos cinéticos e termodinâmicos e foi modelado empregando Langmuir e Freundlich. O modelo de Langmuir se mostrou mais adequado para descrever os sistemas corantes-polímero, e a capacidade máxima encontrada utilizando este modelo foi de 10,37 mg g<sup>-1</sup> para o DR80 e 13,54 mg g<sup>-1</sup> para o RB21 em condições de pH=2 e a 25 °C. O processo de adsorção segue a cinética de pseudo-segunda ordem para ambos os corantes. Os parâmetros termodinâmicos mostraram que o processo de adsorção é espontâneo e endotérmico (positivo  $\Delta H^\circ$ ) e favorável (negativo  $\Delta G^\circ$ ). O processo de adsorção desenvolvida foi aplicado a uma amostra real de efluente industrial contendo RB21 e DR80 e um percentual de remoção de % 94,5% para o reativo e 100% para o direto foram encontrados após o tratamento.

Palavras-Chave: Poliuretano; Corantes; Adsorção

### **3.1. Introdução**

As atividades industriais geram uma elevada variedade de poluentes nocivos ao meio ambiente (Baldez, 2009). Uma das classes mais perigosas de compostos químicos encontrados em efluentes industriais; são os corantes (Cardoso, 2011), que mesmo em concentrações muito baixas, são altamente visíveis e indesejáveis (Deniz, 2011). A maioria destes corantes podem causar danos não só para a vida aquática, mas também para seres humanos, sendo considerados muitas vezes, tóxicos, mutagênicos, cancerígenos (Chenglong, 2011) e não biodegradáveis (Deniz, 2011).

Durante os últimos anos, vários métodos, tais como a oxidação avançada (Ai Ni Soon, 2011), coagulação (Moghaddam, 2011 & Weizhi, 2010) e a separação por membranas (Jin-Hui Huang, 2010) foram utilizados na tentativa de remover corantes presentes em efluentes. Essas técnicas podem ser eficientes para a remoção destes poluentes, contudo algumas possuem elevado custo, e levam à produção de lamas

ou formação de subprodutos (Deniz, 2011). O método mais eficiente para a remoção de corantes sintéticos em efluentes é o processo de adsorção (Gupta, 2011; Lunhong, 2011; Jesus, 2010; Ahmad, 2010). A adsorção apresenta maior aplicação industrial, pois associa baixo custo, elevadas taxas de remoção (Dallago, 2005) e redução efetiva do volume de efluentes, devido à transferência de espécies de corantes presentes no efluente para uma fase sólida (adsorvente) (Pavan, 2007). Além disto, em alguns casos, por não se tratar de um método destrutivo, possibilita a recuperação do corante sem perda de sua identidade química (Dallago, 2005).

Trabalhos relatam a utilização de poliuretano na adsorção de moléculas orgânicas derivadas de produtos têxteis em meio aquoso. Mori & Casella (2009), investigaram o emprego de espuma de poliuretano na sorção do corante violeta cristal em solução aquosa contendo dodecil sulfato de sódio. O adsorvente demonstrou alta capacidade de extração, chegando a reter acima de 90% do corante na concentração de  $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  utilizando 200 mg de espuma. Em outro trabalho Ho Cheon Lee e colaboradores (2009), mostraram que um compósito de poliuretano contendo entre 5% – 20% de quitosona é capaz de reter o corante Acid Violet 48 em solução aquosa. A adsorção deste corante foi favorecida em  $\text{pH}=3$ , e a capacidade máxima do compósito contendo 20% de quitosona para reter o Acid Violet 48, de acordo com modelo de Langmuir foi de  $29,6 \text{ mg g}^{-1}$ . Baldez et al. (2009) descreveram o emprego de espumas de poliuretano para adsorção de solução aquosa do corante Rodamina B contendo dodecil sulfato de sódio. Para tanto, foram realizadas seis extrações consecutivas com tempo de duração de 30 minutos, proporcionando taxas de remoção em torno de 96 % do corante na concentração de  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . Cangemi et al. (2009) estudaram a utilização de espumas de poliuretano convencionais e espumas obtidas a partir de óleo de mamona para adsorver o corante Acid Orange 61. A adsorção foi monitorada durante 45 dias. A espuma comercial foi capaz de reter 85,7% do corante na concentração de  $10 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$ , enquanto a espuma de origem vegetal reteve 33,3% do corante na mesma concentração. O autor sugere que modificações nas propriedades físicas da espuma de origem vegetal podem garantir melhores porcentagens de remoção do corante. Além disso, salienta que a composição química deste polímero de natureza vegetal o torna suscetível ao ataque de microrganismos. Enquanto que, o polímero convencional, derivado de petróleo

quando descartado no meio ambiente, não se degrada ao longo de décadas ou séculos, agravando o problema da eliminação dos resíduos.

Dentro deste contexto o presente trabalho propõe empregar um polímero de poliuretano, sintetizado a partir do óleo de *Mabea fistulifera* Mart. na adsorção dos corantes aniônicos: Direct Red 80 e Reactive Blue 21. O estudo destes corantes se torna interessante, uma vez que faltam dados na literatura sobre a utilização do poliuretano na remoção de corantes de caráter básico. Vale salientar, que o polímero utilizado neste estudo é ecologicamente correto e pode ser naturalmente incorporado pelo meio ambiente.

## 3.2. Materiais e métodos

### 3.2.1. Espectrofotômetro

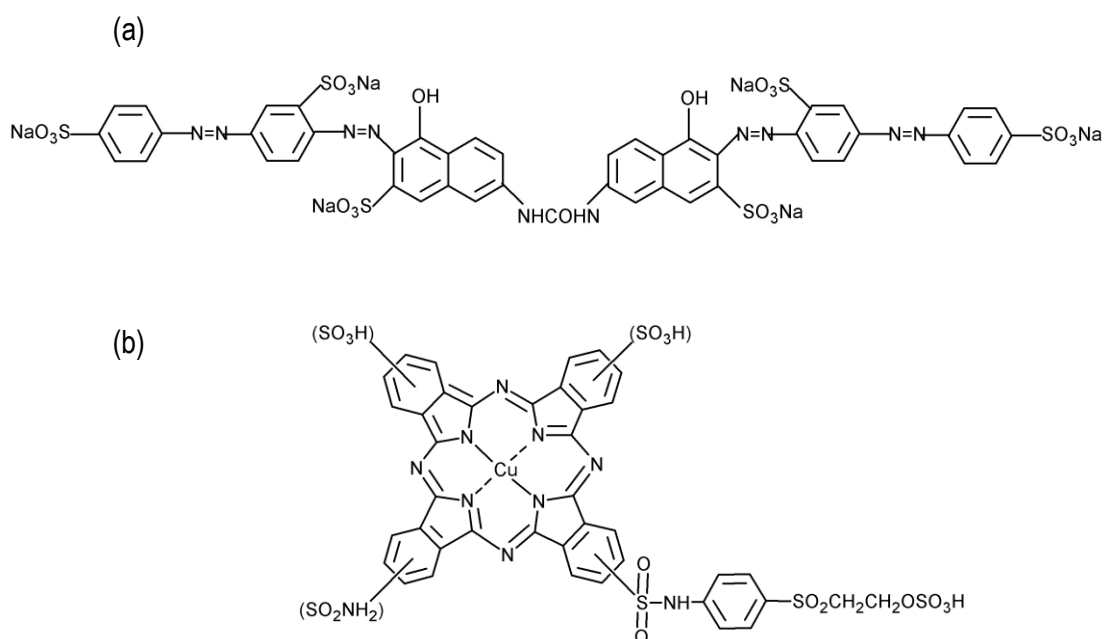
As medidas de absorvância das soluções aquosas dos corantes Direct Red 80 (DR80) e Reactive Blue 21 (RB21) foram registradas em um espectrofotômetro (HITACHI, modelo U2000), utilizando-se cubetas de quartzo de 1 cm de caminho ótico e água deionizada como referência.

### 3.2.2. Soluções e reagentes empregados nos ensaios de adsorção

Para os ensaios de adsorção foram utilizados: cloreto de potássio, cloreto de sódio; e os corantes Reactive Blue 21 (RB21) e Direct Red 80 (DR80). Os corantes foram cedidos pela Companhia Industrial Itabira do Campo (Itabirito, MG). As estruturas químicas e dados gerais do RB21 e DR80 estão dispostos na fig. 1 e tabela 1.

**Tabela 1.** Características gerais do DR80 e RB21

Características	Direct Red 80	Reactive Blue 21
$\lambda_{\text{máx}}$ (nm) em pH=2	537	631
$\lambda_{\text{máx}}$ (nm) em pH=7	540	666
$\lambda_{\text{máx}}$ (nm) em pH=9	530	668
Tipo	Direto	Reativo
Massa molar (g)	1373,07 g	1159,62 g
Fórmula molecular	$\text{C}_{45}\text{H}_{26}\text{N}_{10}\text{Na}_6\text{O}_{21}\text{S}_6$	$\text{C}_{40}\text{H}_{26}\text{CuN}_{10}\text{O}_{16}\text{S}_6$
Número no Color Index (C.I)	35780	12236-86-1



**Figura 1.** Estrutura molecular dos corantes: (a) Direct Red 80 (b) Reactive Blue 21

### 3.2.2.1. Preparo da solução estoque de corantes

Foi preparada uma solução estoque  $500 \text{ mg L}^{-1}$  para cada um dos corantes empregados neste estudo. Para tanto, cada corante foi dissolvido em solução de KCl  $0,100 \text{ g L}^{-1}$ , com objetivo de manter a força iônica do meio constante. Durante este experimento, as soluções estoque foram mantidas em geladeira a uma temperatura de aproximadamente  $12 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

### 3.2.3. Preparo do adsorvente

A espuma de poliuretano PU-3 (Figura 2) foi preparada pelo método one-shot (uma única etapa). Inicialmente, em um béquer de 50 mL foram inseridos 1 g de poliálcool derivado do óleo vegetal e 30 mL de uma solução de polietilenoglicol a uma concentração de  $0,08275 \text{ mol L}^{-1}$ . Em seguida, a mistura foi agitada por 20 segundos. Depois desta etapa, adicionou-se o TDI-80/20, o catalisador N,N,N',N'-Tetrametiletilenodiamina (TEMED) e o surfactante poli(dimetilsiloxano) (PDMS). O último passo foi à adição de diclorometano, que atuou como agente expander do polímero.

A reação apresenta tempo de duração de aproximadamente 2 minutos, sendo processada a uma temperatura de  $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$  (banho de glicerina) e agitação mecânica contínua. Depois que o poliuretano foi obtido, o mesmo foi vertido em um recipiente

adequado e levado a estufa a 80 °C para que se completasse o processo de polimerização (cura) (Vilar, 2005).

### **3.2.3.1. Determinação do ponto de carga zero do adsorvente**

Inicialmente, o polímero de poliuretano (PU-3) foi triturado em moinho de bola durante 6 horas. Em seguida, foi passado em peneira de 28 mesh (600 microns).

Para a determinação do ponto de carga zero do adsorvente, empregaram-se dois tubos de centrifuga, contendo 0,500 g do polímero. Em cada um dos tubos, foi adicionado 20 mL de solução de NaCl em concentrações de 0,1 e 0,001 mol L<sup>-1</sup>. Após a adição das soluções, as misturas foram agitadas durante 30 minutos e mantidas em contato por 72 horas.

Antes de iniciar a titulação, o pH das misturas foi ajustado para aproximadamente 2,0. Em seguida, empregando uma solução padronizada de NaOH 0,01 mol L<sup>-1</sup>, procederam-se as titulações potenciométricas das soluções salinas contendo o polímero (adaptada de Egreja Filho et. al, 2004).

### **3.2.4. Caracterização do efluente bruto fortificado com corantes**

As caracterizações foram feitas no efluente fortificado com a solução dos corantes, antes do tratamento de adsorção e depois do tratamento empregando o adsorvente.

#### **3.2.4.1. Determinação de parâmetros físico-químicos**

##### **Sólidos totais (ST)**

Sólidos totais consistem no material que permanece na cápsula após evaporação parcial da amostra e posterior secagem em estufa à temperatura escolhida, até massa constante (Pedroso, 2009).

Para a determinação do ST, utilizou-se uma cápsula de porcelana devidamente limpa e seca em estufa a 105 °C por 1 hora. Depois de seca, a mesma foi resfriada em dessecador por 1 hora e teve sua massa medida em balança analítica, até que apresentasse peso constante. Em seguida, um volume de 5,00 mL do efluente foi transferido para o recipiente de porcelana. Este recipiente foi conduzido à estufa mantendo a temperatura a 105 °C. Por fim, a cápsula contendo a amostra de efluente seco foi levada ao dessecador; e foi feita a medida da massa

até que se observasse a constância da massa (STANDARD METHODS for the Examination of Water and Wastewater, 2005).

### **Demanda química de oxigênio (DQO)**

Demanda química de oxigênio, DQO, é uma grandeza que diz respeito à quantidade de oxigênio consumido por materiais e por substâncias orgânicas e minerais que se oxidam sob condições experimentais definidas, sendo expressa em  $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ . No caso de águas, a grandeza caracteriza-se como um parâmetro particularmente importante por estimar o potencial poluidor (no caso, consumidor de oxigênio) de efluentes domésticos e industriais, assim como o impacto dos mesmos sobre os ecossistemas aquáticos (Graner, 1998).

Para a determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO) empregou-se o método de oxidação com dicromato em meio ácido, de acordo com procedimento padrão descrito no STANDARD METHODS for the Examination of Water and Wastewater (2005). A matéria orgânica presente em um volume de amostra de 2,50 mL foi oxidada na presença de 1,50 mL de dicromato de potássio em meio fortemente ácido. Um volume de 3,50 mL de sulfato de prata  $10,20 \text{ g L}^{-1}$  em ácido sulfúrico foi adicionado como catalisador da oxidação. Os tubos de reação foram colocados no Termoreator (marca Hominis, modelo HB15) a  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ , por duas horas. Após a digestão as amostras foram resfriadas por 15 minutos e fez-se a leitura da absorbância no comprimento de onda 600 nm, utilizando para tal um espectrofotômetro UV-Visível. A concentração de DQO foi calculada a partir curva de analítica feita utilizando-se soluções de biftalato de potássio como padrão.

### **3.2.4.2. Determinação de metais por espectrometria de absorção atômica – EAA**

Os metais cádmio, chumbo, cobre, níquel e cromo foram determinados nas amostras do efluente, empregando um espectrofotômetro de absorção atômica (Varian, modelo SpectrAA-200) equipado com corretor de absorção de fundo. Os extratos foram aspirados diretamente em chama ar-acetileno ( $2200 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e acetileno-óxido nitroso ( $2700 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Para tanto, inicialmente, as amostras do efluente líquido foram filtradas em membrana filtrante de celulose 13 mm de diâmetro e  $0,45 \text{ } \mu\text{m}$  de poro. Em seguida, foi transferida uma alíquota de 5,00 mL da amostra filtrada para um béquer de teflon. A este recipiente, foi adicionado uma alíquota de 10,00 mL de

ácido nítrico concentrado, e a mistura foi mantida sob aquecimento até a ebulição para a digestão ácida. Posteriormente, a amostra novamente filtrada em membrana, e transferida para um balão de 25,00 mL sendo o volume do filtrado completado com água deionizada.

Para o do resíduo sólido foi realizada uma digestão ácida com ácido nítrico sendo o volume completado para 50,00 mL com água deionizada.

### **3.2.5. Estudos adsorptivos em batelada**

Os estudos adsorptivos foram realizados em batelada e os seguintes parâmetros foram analisados (i) influência do pH na adsorção dos corantes (ii) estudos cinéticos de adsorção, (iii) estudos termodinâmicos de adsorção (iv) aplicação do processo de adsorção desenvolvido em amostra de efluente têxtil (v) dessorção dos corantes adsorvidos no polímero de poliuretano.

#### **3.2.5.1. Influência do pH na adsorção**

Estes experimentos foram conduzidos em batelada, empregando tubos de centrífuga. O intervalo de pH investigado foi de 2,0 a 9,0.

Neste experimento foi inserido 0,080 g do adsorvente triturado (polímero PU-3) em cada um dos tubos. Em seguida, os mesmos foram condicionados empregando soluções aquosas HCl e/ou NaOH, afim de manter o pH nos valores estipulados. Os recipientes contendo adsorvente mais a solução condicionante foram agitados em mesa agitadora orbital (Marconi, modelo MA 140) durante tempo necessário estabilizar o que valor do pH. Em seguida, os tubos foram submetidos à centrifugação a 3000 rpm ( $F= 0,1529 g$ ) durante 10 minutos, e o sobrenante foi removido. Foram adicionados 15,00 mL de solução do corante RB21 em uma concentração de  $30 \text{ mg L}^{-1}$ . Os tubos foram então agitados por 240 minutos, mantendo-se a temperatura a  $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . As determinações quantitativas do corante remanescente no sobrenadante foram realizadas empregando um espectrofotômetro UV/Vis (HITACHI, modelo U2000). O mesmo procedimento foi empregado para o corante DR80.

#### **3.2.5.2. Estudos cinéticos de adsorção**

O ensaio cinético de adsorção foi realizado em pH ótimo de adsorção, a temperatura ambiente. O estudo foi conduzido em recipiente de 250 mL



devidamente fechado, sendo adicionados, 0,800 g do polímero e 150 mL da solução dos corantes com concentração 30 mg L<sup>-1</sup>.

Em intervalos pré-determinados de tempo, foram coletadas alíquotas de 1,00 mL com utilização de uma seringa de vidro acoplada a um sistema filtrante contendo membrana Durapore 0,45 µm. As leituras das absorvâncias referentes às concentrações dos corantes foram determinadas em espectrofotômetro UV/Vis.

### 3.2.5.3. Modelos cinéticos

O mecanismo de adsorção pode ser descrito por três etapas: transporte de soluto da solução através do líquido até a superfície adsorvente, difusão do soluto no poro do adsorvente e adsorção de soluto sobre a superfície no interior dos poros do adsorvente (Choong et al., 2006). Sendo que, a velocidade total do processo de adsorção será controlada pela etapa limitante, que consiste na velocidade mais lenta (Ugurlu et al., 2005). Das três etapas, a terceira é considerada mais rápida e, portanto insignificante. Desta forma, a taxa global de adsorção será controlada pela etapa de difusão na superfície externa ou difusão poro (Aksu et al., 2008).

Para examinar o mecanismo que controla o processo de adsorção, tais como transferência de massa na solução e reação química, vários modelos cinéticos podem ser testados para interpretar os dados experimentais (Chabani & Bensmaili, 2005). Dentre os modelos mais empregados para a maioria dos sistemas adsorvente-adsorbato destacam-se: o modelo de pseudoprimeira ordem de Lagergren (1898) (Ho & Mckay, 1999-a), pseudosegunda ordem (Ho & Mckay, 1999-b), e difusão intrapartícula descrito por Weber e Morris (1963) (Mahmoodi, 2011).

O modelo cinético de pseudoprimeira ordem é largamente utilizado para prever a cinética de adsorção de corantes, por meio da expressão linearizada de Lagergren (Equação 1) pode-se determinar a velocidade de adsorção para um sistema líquido-sólido. Esta equação é baseada na capacidade de adsorção do sólido (Carvalho et al., 2010).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{K_1}{2.303}\right) \cdot t \quad (1)$$

Onde  $q_e$  e  $q_t$  são as quantidades de adsorbato adsorvidos (mg/g) no equilíbrio e no tempo  $t$  (minutos), respectivamente. E  $K_1$  é a constante de velocidade

de adsorção de pseudo-primeira ordem ( $\text{minutos}^{-1}$ ), que pode ser calculada a partir do coeficiente angular da reta obtida pelo gráfico de  $\log (q_e - q_t)$  versus  $t$ .

A Equação (2) na forma linearizada foi desenvolvida por Ho e McKay (1998). Esta define o modelo da pseudo-segunda ordem, em que a velocidade da reação é dependente da quantidade do soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio.

$$t/q_t = (1/K_2 \cdot q_e^2) + (1/q_e) \cdot t \quad (2)$$

A constante de velocidade de pseudo-segunda ordem é representada por  $K_2$  ( $\text{g mg}^{-1} \text{ minutos}^{-1}$ ). As quantidades de corante adsorvida ( $\text{mg g}^{-1}$ ) no equilíbrio e no tempo  $t$  (minutos) correspondem respectivamente a  $q_e$  e  $q_t$ . A quantidade adsorvida no equilíbrio e a constante  $k_2$  podem ser obtidas por meio dos coeficientes angular e linear da reta obtida.

Alguns modelos consideram que a cinética de adsorção seja principalmente controlada pela difusão externa como: o modelo de Lagergren e o modelo de pseudo-segunda ordem. Tais modelos assumem que a resistência à transferência de massa ocorre na camada de difusão próxima à superfície adsorvente (Kleinübing, 2009). Já, o mecanismo do processo de adsorção proposto por Weber e Morris (1963) considera a difusão intrapartícula uma etapa limitante da velocidade de transferência de massa (Keskinan, 2004). As velocidades iniciais da difusão intrapartícula podem ser obtidas pela equação 3.

$$q_t = K_{id} \cdot \sqrt{t} + C \quad (3)$$

Onde  $q_t$  é a quantidade de corante sorvida em  $\text{mg g}^{-1}$  no tempo  $t$ ,  $K_{id}$  é a constante de transporte intrapartícula ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$ ) e  $C$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é uma constante relacionada com a resistência à difusão (Carvalho et al., 2010).

#### **3.2.5.4. Isotermas de adsorção**

Os ensaios foram realizados em condições ótimas de pH e tempo, que foram previamente estabelecidos. O procedimento realizado é o mesmo descrito no item 3.2.5.1, contudo as concentrações empregadas para construção das isotermas variaram entre (10 a 150)  $\text{mg L}^{-1}$  e para RB21 de (7 a 200)  $\text{mg L}^{-1}$  para DR80. As isotermas foram realizadas em pH: 2 (valor ótimo), 7 e 9 e nas temperaturas: (25, 40 e 50)  $^{\circ}\text{C}$ .

Por meio da absorvância medida e da curva analítica construída previamente, pode-se conhecer a concentração final de corante presente na fase aquosa (Equação 4) e a porcentagem de corante removido pelo adsorvente (Equação 5) (Immich et al., 2009).

$$q_e = \frac{(C_o - C_{eq}) \times W}{V} \quad (4)$$

$$\% \text{ Remoção} = \frac{(C_o - C_{eq}) \times 100}{C_o} \quad (5)$$

Onde:

$q_e$  = a quantidade de soluto adsorvido na fase sólida ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$C_o$  = concentração de adsorbato inicial ( $\text{mg L}^{-1}$ )

$C_{eq}$  = concentração de equilíbrio do adsorbato ( $\text{mg L}^{-1}$ )

$V$  = volume da solução (L)

$W$  = massa de adsorvente (g)

A partir dos dados obtidos pode-se construir gráficos de concentração de equilíbrio versus a quantidade adsorvida em  $\text{mg g}^{-1}$  de adsorvente. Os dados experimentais da variação da concentração do soluto adsorvido na fase sólida adsorvente em função da concentração de equilíbrio na fase aquosa foram utilizados para ajustar os modelos de Langmuir e Freundlich.

A isoterma de Langmuir relaciona a quantidade de soluto adsorvido em uma superfície com a concentração de equilíbrio do soluto na solução (Ho et al., 2002). E se baseia no pressuposto de que a formação da monocamada de adsorção ocorre em sítios ativos homogêneos e o ponto saturação é alcançado quando não mais pode haver adsorção.

A isoterma Freundlich é uma equação empírica utilizada para descrever sistemas heterogêneos (Huang, 2011) e não se restringe à formação de monocamada sobre o adsorvente (Rahchamani et al., 2011). Ambos os modelos de isotermas estão representados a seguir:

$$\text{Langmuir} \quad q_e = \frac{q_{\text{máx}} \times K_L \times C_e}{1 + K_L \times C_e} \quad (6)$$

$$\text{Freundlich} \quad q_e = K_f \times C_e^{1/n} \quad (7)$$

Onde  $C_e$  é a concentração do adsorvato na solução após o sistema atingir o equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $K_L$  é a constante de afinidade de Langmuir ( $\text{L mg}^{-1}$ ),  $q_{\text{máx}}$  é a capacidade máxima de adsorção do material ( $\text{mg g}^{-1}$ ) assumindo uma monocamada do adsorvato sobre o adsorvente;  $K_f$  é a constante de Freundlich característica do sistema e indicadora da capacidade de adsorção e  $n$  é a constante de Freundlich indicadora da intensidade de adsorção (Huang, 2011).

Um dos parâmetros importantes obtidos a partir da isoterma de Langmuir é a constante  $R_L$  (fator separação adimensional), que pode ser expressa por:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \times C_o} \quad (8)$$

onde  $C_o$  é a concentração inicial ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $K_L$  a constante de Langmuir. O valor de  $R_L$  entre 0 e 1 indica adsorção favorável (Altınışık et al., 2010).

### 3.2.5.5. Estudo termodinâmico

Termodinâmica é uma ciência, que estuda as relações entre calor, trabalho e a propriedade das substâncias que interagem nestas relações em que variações de temperatura são de extrema importância. Para o estudo termodinâmico, isotermas foram obtidas utilizando as condições experimentais descritas no item 3.2.5.4., nas temperaturas de 298, 313 e 323 K.

Os parâmetros termodinâmicos relacionados com o processo de adsorção são: variação de energia livre de Gibbs padrão ( $\Delta G^0$ ,  $\text{kJ mol}^{-1}$ ), variação da entalpia padrão ( $\Delta H^0$ ,  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) e variação da entropia padrão ( $\Delta S^0$ ,  $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) descritos pelas seguintes equações.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 \quad (9)$$

$$\Delta G^0 = -RT \cdot \ln(K_L) \quad (10)$$

Combinando as equações (9) e (10), tem-se:

$$\ln(K_L) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (11)$$

onde R é a constante dos gases ( $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ), T é a temperatura em Kelvin e  $K_L$  é a constante de Langmuir. Os valores das variações de entalpia e entropia podem ser determinados por meio dos coeficientes angular e linear da reta obtida construindo o gráfico de  $\ln(K_L)$  versus  $1/T$  (Nethaji & Sivasamy, 2011).

Considerações termodinâmicas de um processo de adsorção são necessárias para concluir se o processo é espontâneo ou não. A variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G^0$ ), é uma indicação de espontaneidade de uma reação química, quando esta apresenta valor negativo (Song Hong et al., 2009).

#### **3.2.5.6. Aplicação em efluente**

Com este estudo, desejou-se verificar a eficácia do tratamento de adsorção aplicado ao efluente têxtil. O efluente utilizado neste trabalho foi coletado na cidade de Juiz de Fora (MG), em uma tinturaria.

Inicialmente, foram adicionados 0,080 g de polímero de poliuretano e 15 mL de efluente bruto coletado a tubos de centrífuga. O efluente de cada tubo foi fortificado com cada corante separadamente tornando a concentração final igual a  $30 \text{ mg L}^{-1}$ . Posteriormente este efluente teve o pH ajustado para o valor ótimo (pH=2). Os sistemas contendo os corantes DR80 e o RB21 permaneceram a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  sob agitação durante 60 e 30 minutos, respectivamente. Em seguida estes tubos foram centrifugados a 3000 rpm ( $F= 0,1529 \text{ g}$ ), durante 10 minutos. As concentrações dos corantes remanescentes nos sobrenadantes foram determinadas por extrapolação da curva analítica construída de (0, 1, 5, 10 e 15)  $\text{mg L}^{-1}$  de cada corante através do método de adição padrão e as leituras da absorbância feitas por meio de espectrofotometria UV/VIS . Os comprimentos de onda empregados estão dispostos na Tabela 1.

#### **3.2.5.7. Dessorção**

Para o estudo da dessorção dos corantes, foi medido 0,500 g do polímero, sendo esse material transferido para um erlenmeyer de 250 mL. O adsorvente foi condicionado em uma solução de KCl  $0,1 \text{ g L}^{-1}$  em pH = 2.

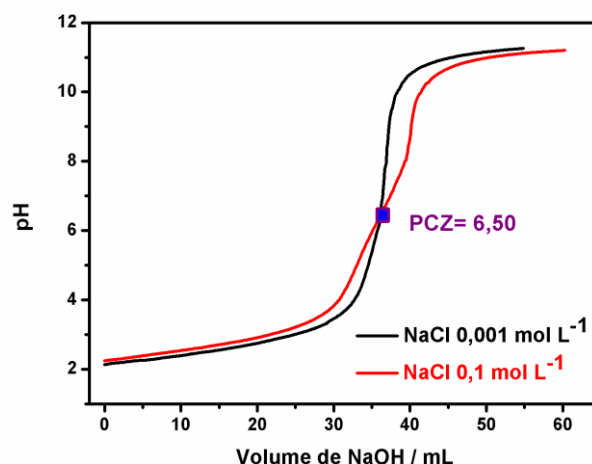
Em seguida, cada corante foi adsorvido no polímero. Para tanto, foi adicionada ao recipiente contendo o adsorvente, uma alíquota 100 mL de solução de corante  $50 \text{ mgL}^{-1}$  nas condições otimizadas de adsorção. Após a agitação no respectivo tempo de equilíbrio de cada sistema corante/adsorvente, as suspensões foram centrifugadas e determinou-se a concentração dos corantes nos sobrenadantes via espectroscopia uv/vis. O sobrenadante foi removido por sifonação e ao polímero saturado com corante foi adicionado 50 mL de solução aquosa de NaOH  $1 \text{ mol L}^{-1}$ .

Uma varredura foi realizada para a determinação do  $\lambda_{\text{máx}}$  nas soluções contendo os corantes em meio de NaOH. Também foi necessária a construção de curvas analíticas em meio básico para a determinação da concentração dos corantes após o ensaio de dessorção. Outros ensaios de dessorção também foram realizados empregando água.

### **3.3. Resultados e discussões**

#### **3.3.1. Determinação do ponto de carga zero do adsorvente**

O ponto de carga ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ) de um adsorvente é uma característica muito importante que determina o pH na qual a carga total da superfície deste é zero (neutra) (Mohamad Ibrahim et al., 2010). Para valores de  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$  a carga líquida na superfície do adsorvente é positiva e para valores de  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$  a carga líquida superficial é negativa (Tchomgui-Kamga et al., 2010). O intercepto das curvas de titulação das soluções de NaCl (Figura 1), corresponde ao valor de 6,50. Este valor se refere ao  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  encontrado para o polímero de poliuretano. Desta forma sugere-se que em pH abaixo deste valor os sítios do adsorvente estejam predominantemente carregados positivamente, enquanto que, em pH superior os sítios estejam carregados predominantemente negativamente. Sendo assim, pode-se inferir, que os corantes de natureza aniônica são preferencialmente adsorvidos em valores de pH menores do que 6,50.



**Figura 1.** Curvas de titulação do polímero de poliuretano em diferentes concentrações de NaCl

### 3.3.2. Caracterização do efluente bruto fortificado com corantes

#### 3.3.2.1. Determinação de parâmetros físico-químicos

As propriedades físico-químicas do efluente fortificado com os corantes estão descritas na Tabela 2. As análises foram realizadas antes do tratamento de adsorção.

**Tabela 2.** Parâmetros físico-químicos determinados para o efluente

Parâmetros	EB/RB21 <sup>a</sup>		EB/DR80 <sup>b</sup>	
	Antes da adsorção	Depois da adsorção	Antes da adsorção	Depois da adsorção
*ST / mg L <sup>-1</sup>	2710	1720	2880	2040
DQO / mg L <sup>-1</sup> O <sub>2</sub>	428,12	366,78	423,21	391,32
[corante] / mg L <sup>-1</sup>	30,00	1,68	30,00	0,00

<sup>a</sup> Efluente fortificado com corante Reactive Blue 21

<sup>b</sup> Efluente fortificado com corante Direct Red 80

\* Sólidos Totais (sólidos solúveis totais + sólidos em suspensão totais)

Pode ser observado (Tabela 2) uma pequena redução da DQO (mg L<sup>-1</sup> O<sub>2</sub>) para o efluente fortificado tanto com o RB21, quanto o DR80 após o tratamento de adsorção. Esta diminuição da DQO, considerada baixa, pode estar relacionada à incorporação apenas da matéria orgânica referente aos corantes do efluente pelo adsorvente.

Os valores do parâmetro sólidos totais (ST= sólidos solúveis totais + sólidos em suspensão totais) após o tratamento de adsorção (Tabela 2) foram reduzidos no em ambos efluentes fortificados com os corantes. A preocupação com a presença de ST é pertinente, tendo em vista que altas concentrações de sólidos em suspensão são danosos aos peixes, afetam organismos bentônicos, reduzem a passagem de luz solar e desequilibram as cadeias tróficas. Já o excesso de sólidos dissolvidos na água podem causar alterações de sabor e problemas de corrosão (Pinho, 2001).

É verificado que, o corante DR80 foi totalmente removido pelo adsorvente e houve uma drástica redução da concentração do RB21 após o tratamento de adsorção restando apenas 1,68 mg L<sup>-1</sup> deste corante. No entanto, no Brasil não existe uma legislação determina um valor máximo permitido para o parâmetro de cor em efluentes. Mas segundo resolução do CONAMA n<sup>o</sup> 357 (2005), vigente atualmente, estabelece que o lançamento não deva modificar a característica original do corpo receptor, ou seja, visualmente não pode haver alteração.

### 3.3.2.2. Determinação de metais por espectrometria de absorção atômica

Foram realizadas análises de Cádmio, Chumbo, Cobre, Níquel e Cromo por absorção atômica de chama, em amostras do efluente bruto fortificado com os corantes, e efluente bruto fortificado após o tratamento de adsorção.

Na tabela 3, estão dispostos os resultados dos metais solúveis e dos metais provenientes da digestão do resíduo sólido do efluente.

**Tabela 3.** Metais determinados para o efluente

Parâmetros mg L <sup>-1</sup>	Bruto/RB21 <sup>a</sup>		Tratado/RB21 <sup>b</sup>		Bruto/DR80 <sup>c</sup>		Tratado/DR80 <sup>d</sup>	
	Sol*	Res.S*	Sol	Res.S	Sol	Res.S	Sol	Res.S
<b>Cd</b>	0,037	nd**	nd**	nd**	0,11	nd**	nd**	0,006
<b>Pb</b>	0,17	0,12	0,15	0,13	0,17	0,095	0,075	0,16
<b>Cu</b>	0,064	0,73	0,069	0,051	0,10	0,12	0,028	0,042
<b>Ni</b>	0,042	0,050	0,046	0,017	0,049	0,032	0,023	0,024
<b>Cr</b>	0,41	nd**	nd**	nd**	0,003	nd**	nd**	nd**



<sup>a</sup>Efluente Bruto fortificado com corante Reactive Blue 21; <sup>b</sup>Efluente Bruto fortificado com corante Reactive Blue 21 após tratamento de adsorção; <sup>c</sup>Efluente Bruto fortificado com corante Direct Red 80; <sup>d</sup>Efluente Bruto fortificado com corante Direct Red 80 após tratamento de adsorção; <sup>e</sup>Efluente Bruto fortificado com corante Direct Red 80; <sup>f</sup>Efluente Bruto fortificado com corante Direct Red 80 após tratamento de adsorção; <sup>g</sup>Efluente Bruto; <sup>h</sup>Efluente Bruto após tratamento de adsorção.  
 \*Sol= Solúveis; Res.S= Resíduos sólidos; nd\*\* = não detectado

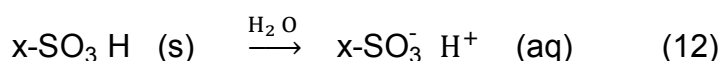
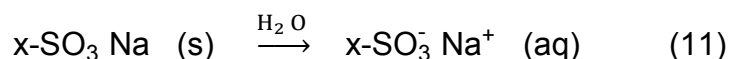
Comparando o efluente bruto fortificado e o efluente bruto fortificado tratado, observa-se, que além dos corantes RB21 e DR80 o polímero removeu efetivamente os metais Cádmio (solúvel) e Cromo (solúvel). Também foram adsorvidos pelo poliuretano, os metais: Níquel e Cobre. Contudo, os teores desses metais (solúveis) se mantiveram inalterados para o efluente fortificado com RB21. Houve também uma mínima remoção do metal Chumbo pelo adsorvente.

Estas observações podem ser comprovadas em trabalhos que relatam a adsorção de metais por poliuretanos. A remoção de Pb (II) por um compósito de poliuretano/hidroxiapatita foi relatada por Jang e colaboradores (2008). Outro trabalho, desenvolvido por Saeed & Ahmed (2004) descreve a sorção de Cu (II) por espumas de poliuretano em solução aquosa contendo iodeto de potássio.

### 3.3.3. Ensaios adsortivos em batelada

#### 3.3.3.1. Influência do pH na adsorção

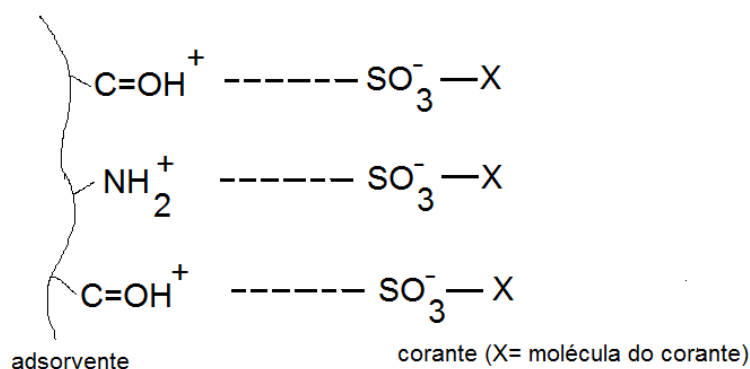
O pH da solução afeta a carga superficial do adsorvente e o grau de ionização de diferentes poluentes. Em solução aquosa, os corantes são dissolvidos e os grupos sulfonato dos corantes são dissociados no caso de sais (Equação 11) ou ionizados no caso de ácidos (Equação 12) (Mall et al., 2006). O grau de adsorção desses íons na superfície do adsorvente é influenciada principalmente pela carga na superfície do adsorvente, que por sua vez é influenciado pelo pH da solução (Singh et al., 2009).



Onde: x= molécula do corante

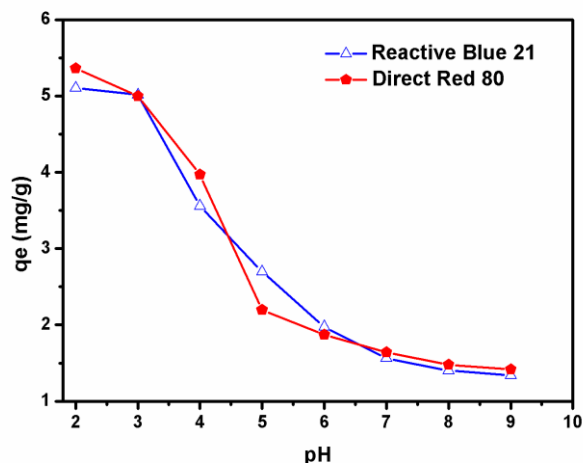
Este estudo mostra que o pH (Figura 3) influência efetivamente na adsorção dos corantes RB21 e DR80, e revela que ambos os corantes apresentam

comportamento semelhante. Maiores teores dos corantes ( $\text{mg g}^{-1}$ ) são removidos pelo adsorvente em pH igual a 2. Isto porque, com a diminuição do pH da solução, o número de sítios ativos de carga positiva aumenta na superfície do adsorvente (pH do meio < PCZ do adsorvente), resultando em um aumento de sítios de ligação para moléculas de corantes aniônicos. A adsorção dos corantes aniônicos pelo polímero carregado positivamente pode estar relacionada com um mecanismo de interação eletrostática, vale lembrar que outras interações podem estar presentes neste sistema (Figura 2). A interação eletrostática sugerida está entre os grupamentos protonados ( $-\text{C}=\text{OH}^+$  e  $-\text{N}-\text{H}_2^+$ ) do polímero e os grupos sulfonatos negativamente carregados do corante. Debravesi et al. (2011) descreve interação semelhante entre o corante aniônico vermelho do congo e o adsorvente (O-carboximetilquitosana reticulada) carregado positivamente em  $\text{pH}=7$ . Annadurai & Lee (2008), também relataram a interação eletrostática entre os ânions do corante Lanaysam Brown GrL com os sítios ativos carregados positivamente do material polimérico quitina em  $\text{pH}=7$ .



**Figura 2.** Adsorção dos corantes por interação eletrostática em  $\text{pH}=2$ .

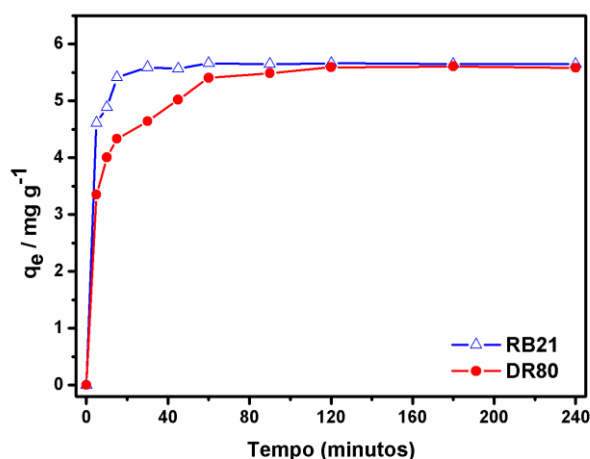
Contudo, um decréscimo da remoção é observado para valores de  $\text{pH} > 2$ . Isto pode se explicado, pois à medida que o pH inicial aumenta, o número de sítios carregados positivamente diminui, aumentando os sítios carregados negativamente na superfície do adsorvente. Conseqüentemente, a adsorção dos aniões do corante é reduzida devido à repulsão eletrostática que ocorre entre o adsorvato e adsorvente (Namasivayam & Kavitha, 2002).



**Figura 3.** Variação da adsorção do corante por polímeros de poliuretano em função da variação de pH ( $\Delta$ ) Reactive Blue 21; ( $\bullet$ ) Direct Red 80 ( $C_i = 30 \text{ mg L}^{-1}$ ; tempo de agitação até que se atingisse o equilíbrio; 0,080 g de adsorvente,  $25^\circ\text{C}$ ).

### 3.3.3.2. Estudos cinéticos de adsorção

Por meio dos experimentos cinéticos foi possível estabelecer o tempo de equilíbrio necessário para obter a máxima adsorção (Figura 4). O equilíbrio é atingido quando a quantidade adsorvida de cada corante não mais varia em função do tempo. Para DR80, o equilíbrio é observado aos 60 minutos de agitação, e aos 30 minutos para o RB21, sendo estes tempos fixados para os ensaios de adsorção dos respectivos corantes.



**Figura 4.** Variação da adsorção do corante por espumas de poliuretano em função da variação de tempo ( $\Delta$ ) Reactive Blue 21; ( $\bullet$ ) Direct Red 80; ( $C_i = 30 \text{ mg L}^{-1}$ ; tempo de agitação = 240 min; 0,080 g de adsorvente,  $25^\circ\text{C}$ ).

### 3.3.3.3. Modelos cinéticos

Diferentes modelos matemáticos têm sido empregados para explicar a cinética de adsorção de corantes. Os modelos utilizados neste estudo foram: pseudoprimeira ordem, pseudosegunda ordem e difusão intrapartícula.

A Tabela 4 mostra todos os parâmetros cinéticos do processo de adsorção dos corantes pelo polímero, os quais foram obtidos pelas regressões.

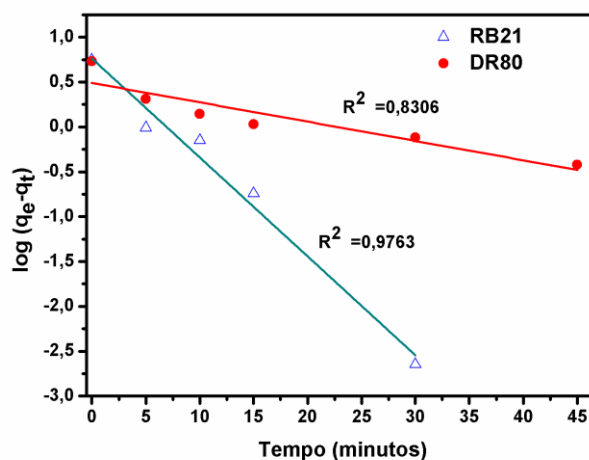
**Tabela 4:** Parâmetros cinéticos referentes aos processos de interação dos corantes com o polímero de poliuretano a 25°C, segundo os modelos de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem

Corantes	Pseudoprimeira ordem				Pseudosegunda ordem		
	$q_{e_{exp}}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$q_{e_{cal}}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$K_1$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$	$q_{e_{cal}}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$K_2$ (g/mg min)	$R^2$
<b>DR80</b>	5,30±0,04	3,09±0,09	0,049±0,00	0,8306	5,69±0,00	0,046±0,14	0,9993
<b>RB21</b>	5,56±0,08	5,79±0,13	0,25±0,00	0,9763	5,65±0,00	0,32±0,04	0,9999
Difusão Intrapartícula							
	C (mg g <sup>-1</sup> )	$K_{id}^2$ (mg/gmin <sup>1/2</sup> )	$*R_{id,1}^2$	$*R_{id,2}^2$	$*R_{id,3}^2$		
<b>DR80</b>	3,20±0,17	0,27±0,02	0,9636	0,9676	0,1681		
<b>RB21</b>	5,47±0,06	0,013±0,00	0,8819	0,3389	-		

\* $R_{id,1}^2$   $R_{id,2}^2$   $R_{id,3}^2$  (coeficientes de determinação das etapas 1, 2 e 3 do modelo de difusão intrapartícula;  $q_{e_{exp}}$  (valores experimentais);  $q_{e_{cal}}$  (valores teóricos obtidos pelos modelos).

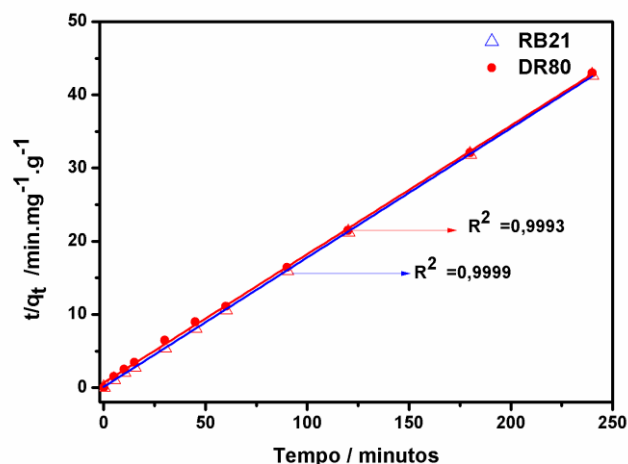
Os valores de  $K_1$  obtidos por meio do modelo de pseudoprimeira ordem variaram entre os valores de 0,049 e 0,25 min<sup>-1</sup> para os corantes DR80 e RB21 respectivamente (Tabela 4). A constante de velocidade do RB21 é maior do que a constante do DR80, sugerindo maior rapidez da difusão do corante RB21 até a superfície externa do adsorvente. O coeficiente de determinação ( $R^2$ ) encontrado para o DR80 foi de 0,8306 e para o RB21 foi de 0,9763. Os valores calculados e experimentais de  $q_e$  mostraram uma razoável concordância para o corante RB21, no entanto, a análise dos coeficientes de correlação para ambos corantes sugerem que adsorção dos corantes não seguem a cinética de pseudoprimeira ordem (Figura 5). Os baixos valores de  $R^2$  para o modelo de Lagergren se devem em muitos casos, a falta de um bom ajuste em todo o intervalo de tempo de contato do sistema

adsorvente-adsorvato. Este modelo, geralmente é aplicável durante a primeira etapa dos processos de adsorção (Ho & Mckay, 1999-a).



**Figura 5:** Ajuste empregando o modelo de primeira- ordem para adsorção do (Δ) Reactive Blue 21; (●) Direct Red 80; pelo polímero de poliuretano. ( $C_i = 30 \text{ mg L}^{-1}$ , tempo de agitação = 240 min, 0,080 g de adsorvente, 25 °C).

Os resultados mostraram que os valores experimentais ( $q_{e,exp}$ ) apresentam melhor concordância com os valores teóricos calculados ( $q_{e,cal}$ ) empregando o modelo de pseudosegunda ordem (Figura 6) se comparados ao modelo de Lagergren. Os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) para o modelo de pseudosegunda ordem se mostraram superiores ao de pseudoprimeira ordem. Assim, estes resultados sugerem que os processos de adsorção dos corantes RB21 e DR80 pelo polímero de poliuretano, seguem o modelo de pseudosegunda ordem. A cinética de pseudosegunda ordem indica que o tipo principal de mecanismo que controla a adsorção (etapa limitante) dos corantes sobre o adsorvente é a reação química, e pode envolver forças de valência por meio de compartilhamento ou troca de elétrons entre os ânions do corante e o adsorvente (Zeynep & Filiz, 2006). Apesar da adsorção dos corantes seguir o modelo de pseudosegunda ordem, outros estudos devem ser feitos para afirmar se realmente está ocorrendo quimissorção. Pois, outros trabalhos que relatam adsorção de corantes mostram que, apesar dos dados experimentais se ajustarem ao modelo de pseudosegunda ordem, os estudos termodinâmicos apontam a ocorrência de fisissorção entre o adsorvente e o adsorvato (Jian-min et al., 2010; Sivakumar & Palanisamy, 2009).



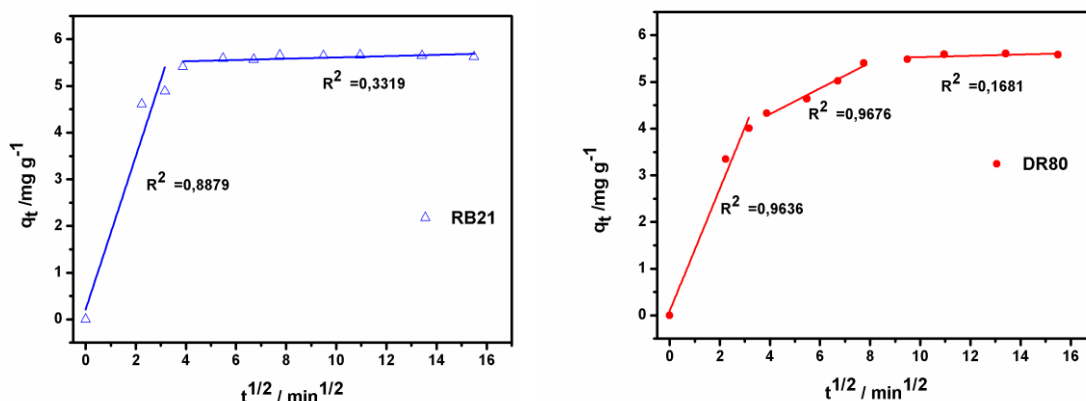
**Figura 6:** Ajuste empregando o modelo de segunda - ordem para adsorção do ( $\Delta$ ) Reactive Blue 21; ( $\bullet$ ) Direct Red 80; pelo polímero de poliuretano. ( $C_i = 30 \text{ mg L}^{-1}$ , tempo de agitação = 240 min, 0,080 g de adsorvente, 25 °C).

As curvas (Figura 7) referentes aos ajustes empregando o modelo de Weber e Morris não foram lineares para toda a faixa de tempo do estudo de adsorção. Este fato indica que a difusão intrapartícula não foi o único mecanismo que atuou no processo de adsorção (Weber & Morris, 1963), ou seja, não é a única etapa limitante do processo, e que outros mecanismos de interação devem estar atuando simultaneamente. De acordo com a Figura 7 ambos corantes apresentam mais de um estágio caracterizando a multi-linearidade das curvas (Aksu et al.,2008). Duas etapas foram observadas na curva para o RB21, e três etapas para o DR80. A primeira etapa representa a adsorção instantânea ou adsorção na superfície externa, a segunda, refere-se ao estágio de adsorção gradual por difusão intrapartícula (Carvalho et al.,2010), e a terceira é a fase final de equilíbrio, na qual a difusão intrapartícula começa a atenuar-se devido à baixa concentração do soluto em solução (Gulnaz et al., 2005).

Os valores de  $k_{id}$  e  $C$  (Tabela 4) foram determinados para a 2ª etapa das curvas (Figura 7), isto é, o estágio que representa a adsorção por difusão intrapartícula. Os valores de  $C$  dão uma idéia da espessura da camada limite, isto é, quanto maior for o valor de  $C$  maior será o efeito da camada limite (Dizge et al, 2008). Desta forma, a espessura limite do filme entre o solvente e o adsorvente é maior para o corante RB21 se comparada à espessura para o corante DR80. Quanto menor a espessura do filme, menor a resistência à transferência de massa para superfície externa do adsorvente (Schwanke, 2003). Desta forma, o transporte do

corante DR80 para a superfície do adsorvente através de difusão no filme é mais rápido do que o transporte do corante RB21 (Noroozi et al., 2007).

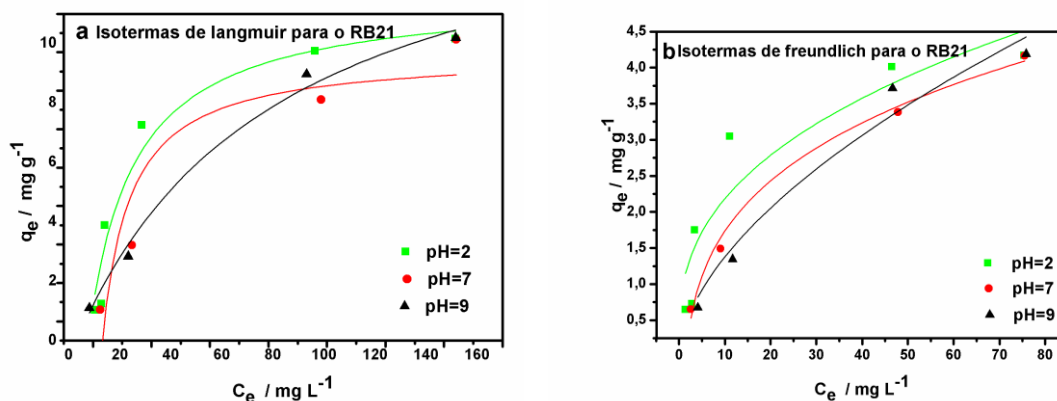
Observou-se um baixo valor do coeficiente de determinação ( $R_{id}^2$ ) para o RB21 e um elevado para o DR80 na etapa de difusão intrapartícula (segunda etapa). Sugerindo o que processo de adsorção do DR80 nesta etapa é bastante controlado pela difusão intrapartícula, ao contrário do processo de adsorção do RB21.



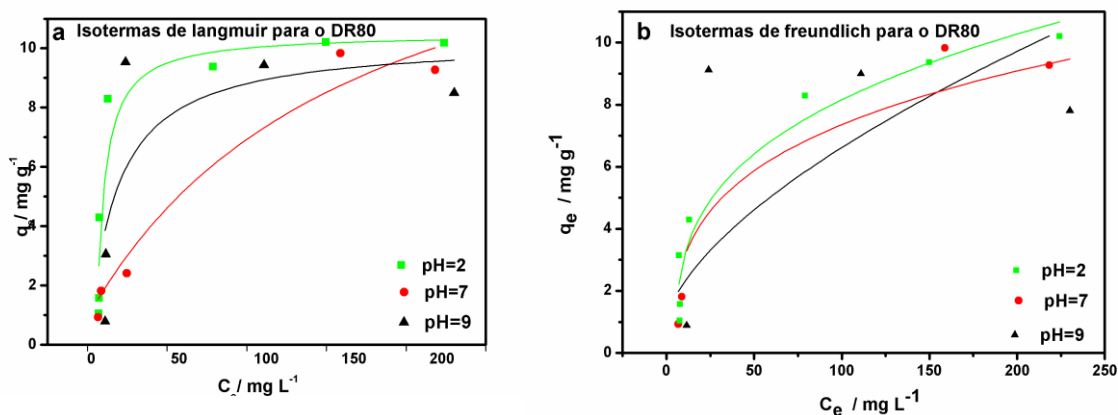
**Figura 7:** Ajuste empregando o modelo intrapartícula para adsorção do ( $\Delta$ ) Reactive Blue 21; ( $\bullet$ ) Direct Red 80; pelo polímero de poliuretano. ( $C_i = 30 \text{ mg L}^{-1}$ , tempo de agitação = 240 min, 0,080 g de adsorvente,  $25^\circ\text{C}$ ).

### 3.3.3.4. Isotermas de adsorção

Neste estudo, os dados experimentais foram ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich. As isotermas de adsorção do Reactive Blue 21 (Figura 8) e do Direct Red 80 (Figura 9) foram avaliadas em diferentes valores de pH (2, 7 e 9). Foram adotados neste ensaio: temperatura ajustada à  $25^\circ\text{C}$ ; tempo de equilíbrio de adsorção de 60 minutos para o DR80 e 30 minutos para o RB21; e faixa de concentração empregada para o DR80 variou de 7 a  $150 \text{ mg L}^{-1}$  e para o RB21 variou de 7 a  $120 \text{ mg L}^{-1}$ .



**Figura 8.** Isotermas de adsorção para o corante Reactive Blue 21 em diferentes valores de pH e ajustados pelos modelos de (a) Langmuir (b) Freundlich; ( $C_i = 30 \text{ mg L}^{-1}$ , 0,080 g de adsorvente, tempo de agitação 30 minutos, 25 °C.)



**Figura 9.** Isotermas de adsorção para o corante Direct Red 80 em diferentes valores de pH e ajustados pelos modelos de (a) Langmuir (b) Freundlich; ( $C_i = 30 \text{ mg L}^{-1}$ , 0,080 g de adsorvente, tempo de agitação 60 minutos, 25 °C.)

Os parâmetros obtidos por meio dos ajustes empregando os modelos de Langmuir e Freundlich estão dispostos na Tabela 5. Os valores dos coeficientes de determinação ( $R^2$ ) das isotermas mostram que o modelo de Langmuir descreve melhor os dados de adsorção e os valores de  $R_L$  indicam que a adsorção é um processo favorável na faixa de concentração e pH estudados (Toledo et al., 20xx), para ambos os corantes. Maiores valores de  $K_L$  são indicativos de um processo de adsorção ambiente favorável, desta forma, comparando os valores de  $K_L$ , concluiu-se que a adsorção foi mais favorável no caso do DR80 em valores de pH 2 e 9 (Al-Degs et al., 2008). Os valores das constantes de Freundlich ( $n$ ) foram maiores do que  $n > 1$  representando uma condição favorável de adsorção (Rahchamani et al., 2011).

A capacidade de adsorção do polímero para ambos os corantes aumenta quando o pH diminui. A capacidade máxima de adsorção dos corantes ocorre em pH=2 (Mahmoodi et al., 2011). A  $q_{m\acute{a}x}$  do adsorvente para o DR80 foi inferior a do RB21 praticamente em todos os valores de pH avaliados. Esta menor afinidade de adsorção do DR80 pode ser atribuída ao tamanho e à geometria molecular do corante, que produz um impedimento estérico maior, dificultando a interação com o adsorvente (Favere et al., 2010). Além disso, outra possível explicação para este comportamento pode estar relacionada a um maior número de grupamentos



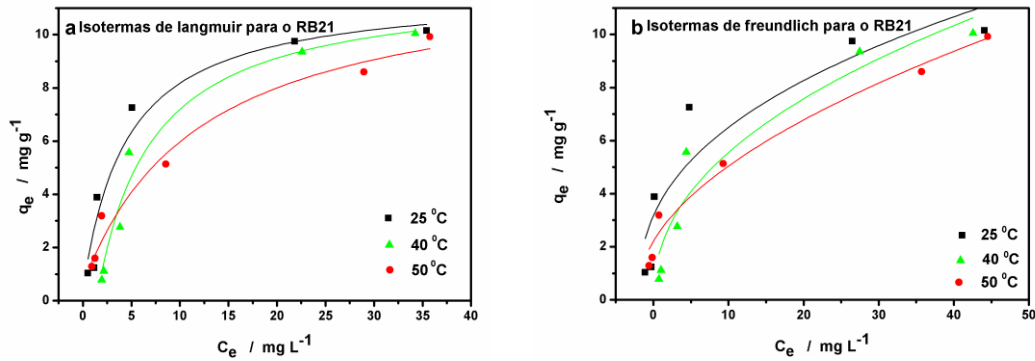
sulfônicos presentes no corante DR80 se comparado ao RB21. Desta forma, uma molécula de DR80 pode interagir com mais sítios do adsorvente do que o RB21, saturando os sítios ativos do adsorvente com uma menor concentração. Consequentemente, a quantidade relativa adsorvida é maior para o RB21, pois, ele ocupa menor quantidade de sítios por molécula.

**Tabela 5.** Parâmetros ajustados a partir dos modelos de Langmuir e Freundlich, para ambos os corantes, usando o polímero de poliuretano como adsorvente

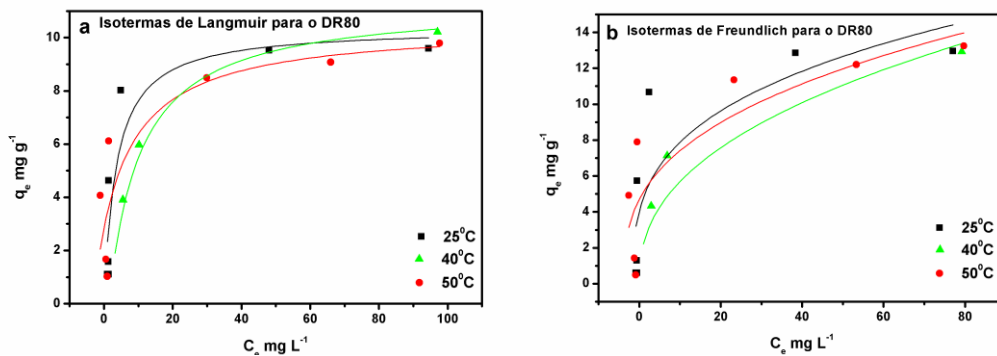
pH	Corante	Langmuir				Freundlich			
		$Q_{\text{máx}} / \text{mg g}^{-1}$	$K_L$	$R_L$	$R^2$	$K_f$	n	$R^2$	
pH=2	DR80	10,37 ± 1,30	0,28 ± 0,12	0,01 a 0,34	0,9274	2,84±0,99	3,44 ± 0,09	0,8495	
	RB21	13,54 ± 0,45	0,15 ± 0,02	0,05 a 0,48	0,9932	2,38 ± 0,59	2,50 ± 0,06	0,9707	
pH=7	DR80	3,63 ± 0,46	0,01 ± 0,01	0,33 a 0,93	0,9864	0,08 ± 0,11	1,61± 0,24	0,9715	
	RB21	1,78± 0,02	0,85 ± 0,08	0,01 a 0,10	0,9973	1,10 ± 0,14	7,69± 0,04	0,9483	
pH=9	DR80	1,18 ± 0,26	0,08 ± 0,06	0,06 a 0,64	0,8201	0,31± 0,22	4,16± 0,15	0,6977	
	RB21	6,02 ± 0,27	0,01 ± 0,00	0,40 a 0,90	0,9941	0,30± 0,06	1,88± 0,04	0,9965	

As isotermas de adsorção do Reactive Blue 21 (Figura 10) e do Direct Red 80 (Figura 11) foram avaliadas em diferentes valores de temperatura (25, 40 e 50 °C). Foram adotados neste ensaio: pH ótimo (pH=2); tempo de equilíbrio de adsorção de 60 minutos para o DR80 e 30 minutos para o RB21; e faixa de concentração empregada para o DR80 variou de 7 a 150 mg L<sup>-1</sup> e para o RB21 variou de 7 a 120 mg L<sup>-1</sup>.

Para ambos os corantes (Figura 10 a e 11 a), a capacidade máxima de adsorção aumenta com a elevação da temperatura (Tabela 5), indicando a natureza endotérmica do processo, comportamento este descrito na literatura para outros corantes (Mittal et al., 2007; Aksu et al., 2008). Também é observado, para as isotermas de Langmuir na temperatura de 25°C, que a remoção inicial do corante é rápida, contudo com o aumento da concentração, a quantidade de corante removida (mg g<sup>-1</sup>) atinge um equilíbrio.



**Figura 10.** Isothermas de adsorção para o corante Reactive Blue 21 em diferentes valores de temperaturas e ajustados pelos modelos de (a) Langmuir (b) Freundlich; ( $C_i = 30 \text{ mg L}^{-1}$ , 0,080 g de adsorvente, tempo de agitação 30 minutos, 25 °C.)



**Figura 11.** Isothermas de adsorção para o corante Direct Red 80 em diferentes valores de temperatura e ajustados pelos modelos de (a) Langmuir (b) Freundlich; ( $C_i = 30 \text{ mg L}^{-1}$ , 0,080 g de adsorvente, tempo de agitação 60 minutos, 25 °C.)

Os parâmetros obtidos por meio dos ajustes empregando os modelos de Langmuir e Freundlich estão dispostos na Tabela 6.

Analisando as isothermas plotadas, sugere-se que dados experimentais para as temperaturas de 25 e 40 °C, se ajustaram melhor ao modelo de Langmuir, este fato é comprovado por meio de valores superiores dos coeficientes de determinação se comparado ao modelo de Freundlich (Rahchamani et al., 2011).

A capacidade máxima de adsorção do adsorvente se mostrou maior para o corante RB21 em todas as temperaturas estudadas, este comportamento também foi observado para as isothermas de Langmuir nos valores de pH avaliados. O processo de adsorção de ambos os corantes se mostrou favorável, tanto utilizando o modelo de Langmuir ( $0 < R_L < 1$ ), quanto empregando o modelo de Freundlich ( $n > 1$ ) (Huang et al., 2011).

**Tabela 6.** Parâmetros ajustados a partir dos modelos de Langmuir e Freundlich, para ambos os corantes, usando o polímero de poliuretano como adsorvente

Temperatura	Corante	Langmuir				Freundlich		
		$Q_{\text{máx}} / \text{mg g}^{-1}$	$K_L$	$R_L$	$R^2$	$K_f$	$n$	$R^2$
25 °C	DR80	10,37 ± 1,30	0,28 ± 0,12	0,01 a 0,18	0,9274	2,38 ± 0,59	2,50 ± 0,06	0,8495
	RB21	13,54 ± 0,45	0,15 ± 0,02	0,05 a 0,48	0,9932	2,20 ± 0,67	2,43 ± 0,07	0,9707
40 °C	DR80	14,42 ± 0,99	0,12 ± 0,02	0,05 a 0,54	0,9895	3,32 ± 0,65	2,32 ± 0,06	0,9820
	RB21	19,24 ± 1,27	0,11 ± 0,02	0,01 a 0,10	0,9973	2,30 ± 1,12	2,85 ± 0,11	0,8649
50 °C	DR80	13,26 ± 2,36	0,08 ± 0,05	0,01 a 0,26	0,8741	2,58 ± 0,39	1,88 ± 0,04	0,9936
	RB21	21,88 ± 3,63	0,09 ± 0,03	0,40 a 0,90	0,9844	0,30 ± 0,06	1,88 ± 0,04	0,9965

As capacidades máximas de adsorção do polímero de poliuretano rígido de origem vegetal (sintetizado neste trabalho) para os corantes RB21 e DR80 se mostraram compatíveis com os valores já descritos na literatura para o poliuretano comercial (característica flexível) empregado na remoção dos corantes (Tabela 7): Rodamina B (MM= 479,02 g); Azul de Metileno (MM= 319,85g), Direct Red 80 (MM=1373,07g) e o Reactive Blue 21 (MM=1159,02 g). Vale destacar que a capacidade máxima do material sintetizado para os corantes RB21 e DR80 foi superior ao do adsorvente comercial empregado para a remoção destes mesmos corantes.

**Tabela 7.** Comparação das capacidades máximas do polímero de poliuretano

Corante	Capacidade Máxima	Temperatura	Referências
	mol do corante/ g do adsorvente	°C	
Rodamina B	$6,85 \times 10^{-6}$	25	[10]
Azul de Metileno	$7,20 \times 10^{-5}$	25	[9]
Reactive Blue 21	$7,20 \times 10^{-6}$	25	[48]
Reactive Blue 21	$1,20 \times 10^{-5}$	25	Presente estudo
Direct Red 80	$3,27 \times 10^{-6}$	25	[48]
Direct Red 80	$7,50 \times 10^{-6}$	25	Presente estudo

### 3.3.3.5. Estudo termodinâmico

O processo de adsorção é considerado espontâneo quando um componente do sistema se concentra em maior quantidade na interface do que nas outras fases

em contato. Para tanto, a molécula do soluto difunde para a interface devido ao excesso de energia livre de Gibbs que existe nesta região interfacial e, também, em virtude de interações energeticamente favoráveis (menor energia) que podem ocorrer entre o sólido adsorvente e o soluto, ou interações desfavoráveis entre soluto e dos componentes da solução (Araujo et al., 20XX), objetivando reduzir o excesso da energia livre de Gibbs da interface. Para que ocorra o mecanismo adsorção, o aumento da entropia devido à liberação de moléculas de água que solvavam as moléculas dos corantes deve compensar a redução da entropia devido à adsorção dos adsorvatos na interface, e também o aumento da entalpia devido a dessolvatação das moléculas dos corantes (Bird, 2009).

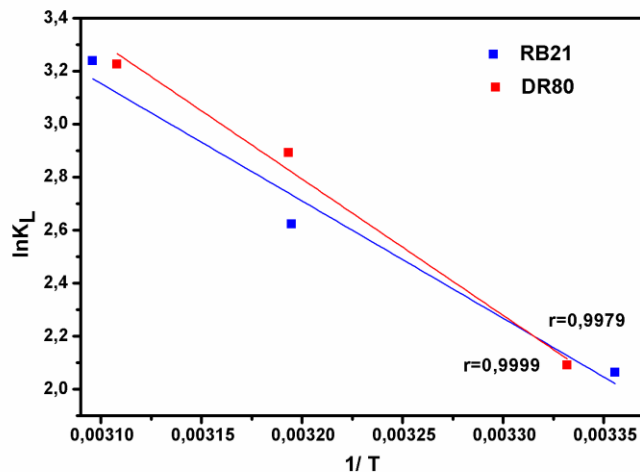
Os valores negativos de  $\Delta G^\circ$  (Tabela 8) indicam que o processo de adsorção dos corantes pelo polímero é espontâneo e favorável, sendo que quanto mais negativo o valor de  $\Delta G^\circ$ , mais energeticamente favorável é o processo (Debrassi et al., 2011), desta forma verifica-se que o aumento da temperatura favorece a adsorção. Este fato é também observado em um estudo da adsorção de violeta de metila por poliacrilamida (Rahchamani et al., 2011).

O processo de adsorção para o corante RB21 é mais favorável que o DR80 em todas as temperaturas avaliadas.

**Tabela 8.** Parâmetros termodinâmicos na adsorção dos corantes pelo adsorvente

Corante	$K_L$ (L mol <sup>-1</sup> )	T (Kelvin)	$\Delta G^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
RB21	5,74	298	-4,33		
	7,83	313	-5,40		
	9,58	323	-6,07		
DR80				69,30	16,30
	2,60	298	-2,40		
	6,06	313	-4,70	143,90	40,50
	9,10	323	-5,90		

Os valores  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  foram estimados a partir dos coeficientes angular e linear da reta obtida ao traçar um gráfico (Figura 12) de  $\ln K_L$  versus  $1/T$  (Mahmoodi, et al., 2011), e estão dispostos na tabela 6.



**Figure 12.** Gráfico do  $\ln(K_L)$  versus  $1/T$  para a adsorção dos corantes RB21 (■) e DR80 (■) na concentração de  $30 \text{ mg L}^{-1}$  em polímero de poliuretano

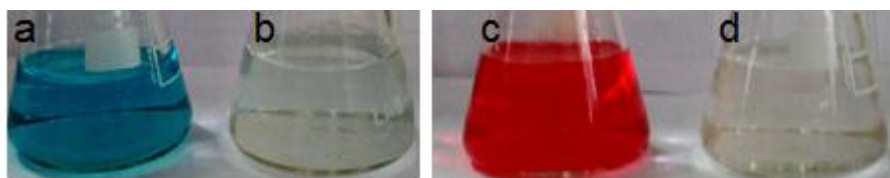
Valores positivos de  $\Delta H^\circ$  (Tabela 6) foram observados, indicando que o processo de adsorção do RB21 e DR80 pelo adsorvente é de natureza endotérmica (Debrassi et al., 2011). Este comportamento é compatível com a observação experimental (item 3.3.3.4). Pois, com a elevação da temperatura, observa-se o aumento da capacidade máxima do adsorvente para os corantes (Altınışık et al., 2010). A natureza endotérmica sugere que o processo de adsorção é favorável a temperaturas mais altas e reflete a afinidade dos corantes presentes em solução pelo adsorvente por meio de forte interação entre os mesmos (Aksu et al., 2008). As variações de entalpia padrão obtidas indicam que o corante RB21 sofre fisissorção ( $\Delta H^\circ = 5$  a  $40 \text{ KJ mol}^{-1}$ ), ou seja, predominantemente forças fracas (van der Waals) ou interação eletrostática são observadas entre o adsorvente e o adsorvato, podendo ser formadas múltiplas camadas no adsorvente. Em contrapartida, a adsorção do corante DR80 pode estar envolvida a quimissorção ( $\Delta H^\circ = 40$  a  $800 \text{ KJ mol}^{-1}$ ), e podem estar presentes ligações (iônicas ou covalentes) entre as moléculas do corante e o polímero com formação de monocamada (Inglezakis & Pouloupoulos, 2006). No entanto, valores de energia livre de Gibbs entre  $-20$  e  $0 \text{ kJ/mol}$  estão relacionados com o mecanismo de fisissorção, e estão compatíveis com os resultados descritos na Tabela 6 para ambos os corantes (Mahmoodi et al., 2011). Desta forma, sugere-se que o mecanismo de fisissorção seja predominante no processo de adsorção do RB21 e do DR80 pelo adsorvente.

Valores positivos de  $\Delta S^\circ$  foram observados para adsorção das moléculas do corante sugerindo um aumento na aleatoriedade na interface sólido-líquido durante o

processo de adsorção. As moléculas de corante antes da adsorção se encontram solvatadas por moléculas de água. Contudo, quando as moléculas de corante adsorvem na interface, as moléculas de água que anteriormente estavam ligadas aos corantes por ligações de hidrogênio são liberadas e dispersas na solução (aumentando o grau de liberdade dessas moléculas em solução). Este fato resulta em um aumento da entropia. Valores positivos de entropia refletem boa afinidade do corante com adsorvente (Iqbal & Ashiq, 2010) além de mudanças estruturais no sorbato e adsorventes depois do processo adsorptivo (Aksu et al., 2008).

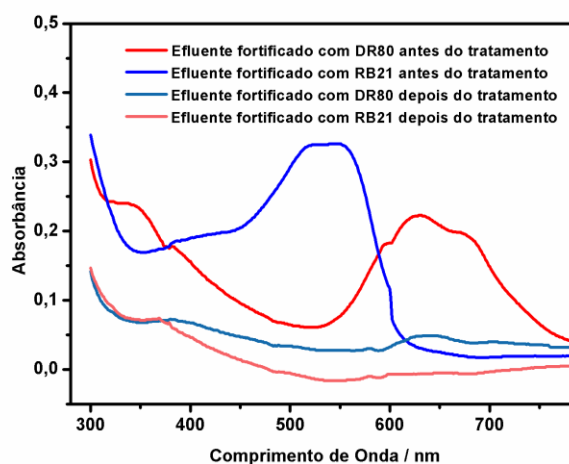
### 3.3.3.6. Aplicação em efluente

O tratamento de adsorção foi eficiente na remoção dos corantes presentes na solução do efluente. Sendo possível, alcançar uma porcentagem de remoção de 94,5 % do corante RB21 e 100 % para o corante DR80 (Figura 13).



**Figura 13.** Ensaio em batelada realizado com efluente têxtil fortificado com os corantes (a) solução de  $30 \text{ mg L}^{-1}$  de RB21 antes do tratamento de adsorção empregando resíduos de *Mabea fistulifera* mart. (b) solução de  $30 \text{ mg L}^{-1}$  de RB21 após o tratamento de adsorção empregando o polímero de poliuretano. (pH=2 e tempo de agitação de 30 min) (c) solução de  $30 \text{ mg L}^{-1}$  de DR80 antes do tratamento de adsorção empregando resíduos o polímero de poliuretano. (d) solução de  $30 \text{ mg L}^{-1}$  de DR80 após o tratamento de adsorção empregando o polímero de poliuretano. (pH=2 e tempo de 60 min).

A evolução da remoção dos corantes RB21 e DR80 é apresentada na figura 14, que mostra os espectros de UV-visível registrados durante procedimento de adsorção. A redução acentuada da intensidade da banda de máxima absorção em 525 nm para o corante Direct Red 80, e em 630 nm para o corante Reactive Blue 21 foi observada, evidenciando que os corantes foram removidos dos efluentes por ação do polímero de poliuretano.



**Figura 14.** Espectros obtidos de amostra de efluente têxtil fortificado: antes da remoção dos corantes RB21 (—) e DR80 (—) e depois da remoção de corantes RB21 (—) e DR80 (—).

### 3.3.3.7. Dessorção

Os estudos de dessorção ajudam a elucidar o mecanismo de adsorção dos corantes pelo adsorvente (Mahmoodi et al., 2011). Além disso, a regeneração do adsorvente torna o processo mais econômico e viável.

Ensaio mostraram que a dessorção máxima para o DR80 foi de 80,8% e para o RB21 foi de 20,3% empregando a solução de NaOH 1 mol L<sup>-1</sup>. A dessorção empregando base (ou ácido) forte indica que a interação entre o corante e o adsorvente é por interação iônica (tipo de atração eletrostática) (Zheng et al., 2009). Desta forma, a adsorção do DR80 pelo polímero em meio ácido ocorre principalmente por interação eletrostática conforme descrito no item 3.3.3.1. Contudo, em meio básico, o adsorvente apresenta maior número de sítios negativos favorecendo a dessorção de ânions do corante DR80 devido à repulsão eletrostática (Namasivayam & Kavitha, 2002). Em menor proporção este mecanismo de natureza eletrostática, também ocorre durante a adsorção e dessorção do corante RB21, mas não é predominante.

Os corantes também foram dessorvidos mediante ao emprego de água. Foram obtidas porcentagens de remoção de 76% do DR80 e de 90% para o corante RB21. Os corantes RB21 e o DR80 apresentaram elevadas porcentagens de remoção em água, sugerindo que as interações entre o corante e o adsorvente teriam também ocorrido por meio de outras ligações fracas (Mall et al., 2006), que

incluem: interações hidrofóbicas (ocorrem quando há mutua atração entre os grupos hidrofóbicos das moléculas dos corantes e sua tendência em escapar do ambiente polar (aquoso) se torna grande o suficiente para permitir que se adsorvam no polímero de poliuretano através da agregação de suas cadeias), do tipo van der Waals (a adsorção ocorre via forças London-van der Waals entre o adsorvente e as moléculas dos corantes), ligação de hidrogênio (adsorção por formação de ligação de hidrogênio entre polímero de poliuretano e adsorvato) ou adsorção por polarização de elétrons  $\uparrow$  (ocorre quando o adsorvato contém núcleos aromáticos ricos em elétrons e o substrato sólido tem sítios fortemente positivos) (Paria & Khilar, 2004; Reis, 2004). No caso do RB21, ocorrem os dois mecanismos citados, mas a dessorção em água é superior, mostrando que o último mecanismo é predominante. No entanto para o DR80, observa-se que tanto a interação iônica, quanto as outras interações ocorrem em proporções quase iguais.

### 3.4. Conclusões

O polímero de poliuretano sintetizado a partir do polioliol de *M.fistulifera* foi empregado como adsorvente para a adsorção dos corantes Direct Red 80 e Reactive Blue 21 em solução aquosa. Os estudos mostraram que o sistema corante-adsorvente sofre intensa influência do pH da solução, com redução da capacidade de adsorção com o aumento do pH. Os estudos cinéticos mostraram que a adsorção dos corantes RB21 e DR80 segue o modelo de pseudossegunda ordem. Por meio do modelo de Weber e Morris, verificou-se que o processo de adsorção do DR80 é controlado pela difusão intrapartícula, ao contrário do processo de adsorção do RB21. Os modelos de isotermas de adsorção de Langmuir e de Freundlich foram usados para descrever o equilíbrio de adsorção dos corantes pelo polímero sintetizado. Os dados majoritariamente mostraram melhor adequação ao modelo de Langmuir. A adsorção é um processo espontâneo, favorável e endotérmico.

Os parâmetros termodinâmicos mostraram que o processo de adsorção é espontâneo e endotérmico (positivo  $\Delta H^\circ$ ) e favorável (negativo  $\Delta G^\circ$ )

Os estudos de dessorção foram realizados e os resultados mostraram que em pH alcalino a repulsão eletrostática elevada existente entre as cargas negativas da superfície do adsorvente e dos corantes aniônico.



O processo de adsorção desenvolvida foi aplicado a uma amostra real de efluente industrial contendo RB21 e DR80 e um percentual de remoção de 94,5% para o RB21 e 100% para o DR80 foram encontrados após o tratamento.

O polímero de poliuretano sintetizado revelou ter potencial para ser utilizado como um material alternativo na remoção de cor de efluentes aquosos.

### 3.5. Referências bibliográficas

1. Ahmad, R., Kumar, R. Adsorption studies of hazardous malachite green onto treated ginger waste. **Journal of Environmental Management**, 91 1032–1038, 2010.
2. Ai, L., Zhou, Y., Jiang, J. Removal of methylene blue from aqueous solution by montmorillonite/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite with magnetic separation performance. **Desalination**, 266, 72–77, 2011.
3. Aksu, Z., Tatli, A.I., Tunc, O. A comparative adsorption/biosorption study of Acid Blue 161: effect of temperature on equilibrium and kinetic parameters. **Chem. Eng. J.** **142**, 23–39, 2008.
4. Al-Degs, Y. S., El-Barghouthi, M. I., El-Sheikh, A. H., Walker, G. M. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. **Dyes and Pigments**, 77, 16-23, 2008.
5. Altınslk, A., Gür, E., Seki, Y. A natural sorbent, *Luffa cylindrica* for the removal of a model basic dye. **J. Hazard. Mater.** 179, 658–664, 2010.
6. Annadurai, G., Lee, J-F. Equilibrium studies on the adsorption of acid dye into chitin. **Environ Chem Lett.** 6, 77–81, 2008.
7. APHA, AWWA, WEF - American Public Health Association. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.** 21<sup>th</sup> edition. Publication Office, Washington, 2005.
8. Araújo, E. A.; Andrade, N. J., de Carvalho, A. F.; Ramos, A. M.; de Sá Silva, C. A., da Silva, L. H. M. Aspectos Coloidais Da Adesão De Micro-Organismos. **Quim. Nova**, Vol. xx, 1-9, 20xx.
9. Baldez, E. E., Robaina, N. F., Cassella, R. J. Employment of polyurethane foam for the adsorption of Methylene Blue in aqueous. **J.Hazard. Mater.** 159, 580-586, 2008.
10. Baldez, E. E., Robaina, N. F., Cassella, R. J. Study of Rhodamine B Retention by Polyurethane Foam from Aqueous Medium in Presence of Sodium Dodecylsulfate. **Separation Science and Technology**, 44, 3128–3149, 2009.

11. Barron-Zambrano, J., Szygula, A., Ruiz, M., Sastre, A. M., Guibal, E. Biosorption of Reactive Black 5 from aqueous solutions by chitosan: Column studies. **Journal of Environmental Management**, 91, 2669 – 2675, 2010.
12. Bird, K. S. **Handbook of Surface and Colloid Chemistry**. Third edition, Taylor and Francis Group, 2009.
13. Cangemi, J. M., Santos, A. M., Neto, S. C., Oshita, D. Vegetable-Origin Foam Employed in Dye Extraction in Tanning and Leather Processing Facilities. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 19, 218-223, 2009.
14. Cardoso, N. F., Lima, E. C., Pinto, I. S., Amavisca, C. V., Royer, B., Pinto, R. B. Alencar, W. S., Pereira, S. F.P. Application of cupuassu shell as biosorbent for the removal of textile dyes from aqueous solution. **Journal of Environmental Management**, 92, 1237-1247, 2011.
15. Carvalho, T. E. M., Fungaro, D. A., Izidoro, J.C.. Adsorção do corante reativo laranja 16 de soluções aquosas por zeólita sintética. **Quím. Nova**, 33, 358-363 2010.
16. Chabani, M., Bensmaili, A. Kinetic modelling of the retention of nitrates by Amberlite IRA 410. **Desalination**. 185, 509–515, 2005.
17. Choong, S.Y.T; Wong, T.N.; Chuah, T.G.; Idris, A. Filme-pore-concentrationdependent surface diffusion model for the adsorption of dye onto palm kernel shell activated carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**. 301, 436-440, 2006.
18. CONAMA. **Resolução nº 357** de 17 de março de 2005.
19. Dallago, R. M., Smaniotto, A., Oliveira, L. C. A. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. **Quím. Nova**. 28, 433-437, 2005.
20. Debrassi, A., Largura, M. C. T., Rodrigues, C. A. Adsorção do corante vermelho congo por derivados da *o*-carboximetilquitosana hidrofobicamente modificados. **Quim. Nova**, Vol.xx, 1-7, 20xx.
21. Deniz, F., Saygideger, S. D. Removal of a hazardous azo dye (Basic Red 46) from aqueous solution by princess tree leaf. **Desalination**, 268, 6–11, 2011.
22. Dizge, N., Aydiner, C., Demirbas, E., Kobya, M., Kara, S. Adsorption of reactive dyes from aqueous solutions by fly ash: kinetic and equilibrium studies, **J. Hazard. Mater.** 150, 737–746, 2008.
23. Egreja filho, f. B; teófilo, r. F.; reis, e. L.; reis, c.; fontes, m. P. F. Determinação do ponto de carga zero por efeito salino (PCZES) em amostras de solos, por titulação contínua. **Tecno-lógica**, Santa Cruz do Sul, v.8, nº 2, p. 51-59, 2004.

24. Favere, V. T.; Riella, H. G., Rosa, S. Cloreto de n-(2-hidroxil) propil-3-trimetil amônio quitosana como adsorvente de corantes reativos em solução aquosa. **Quím. Nova**, 33, 1476-1481, 2010.
25. Graner, C. A. F., Zuccari, M. L., Pinho, S. Z. Determinação da demanda química de oxigênio em águas por espectrofotometria simultânea dos íons crômio(III) e dicromato. **Eclet. Quím.**, 23, 1998.
26. Gulnaz, O.; Saygideger, S.; Kusvuran, E. Study of Cu (II) biosorption by dried activated sludge: effect of physico-chemical environment and kinetics study. **J. Hazard. Mater.**, 120, 193-200, 2005.
27. Gupta, V.K., Gupta, B., Rastogi, A., Agarwal, S., Nayak, A. A comparative investigation on adsorption performances of mesoporous activated carbon prepared from waste rubber tire and activated carbon for a hazardous azo dye—Acid Blue 113. **Journal of Hazardous Materials**, 186, 891–901, 2011.
28. Ho, Y.S.; Mckay, G. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. **Trans IChemE**, 76, part B, 183-191, 1998.
29. Ho, Y.S.; Mckay, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, 34, 451-465, 1999-b.
30. Ho, Y. S. & Mckay, G. The Sorption of Lead (II) Ions on Peat. **Water Research**, 33, 578-584, 1999-a.
31. Hong, S., Wen, C., He, J., Gan, F., Ho, Y.-S. Adsorption thermodynamics of Methylene Blue onto bentonite. **Journal of Hazardous Materials**, 167, 630–633, 2009.
32. Huang, C.-H., Chang, K-P., Ou, H-D., Chiang, Y-C., Wang, C-F. Adsorption of cationic dyes onto mesoporous silica. **Microporous and Mesoporous Materials**, 141, 102–109, 2011.
33. Huang, J-H., Zhou, C-F., Zeng, G-M., Li, X., Niu, J., Huang, H-J., Shi, L-J., He S-B. Micellar-enhanced ultrafiltration of methylene blue from dye wastewater via a polysulfone hollow fiber membrane. **Journal of Membrane Science**, 365, 138–144, 2010.
34. Immich, A. P. S., Souza, A. A. U., Souza & S. M.A. G. U. Removal of Remazol Blue RR dye from aqueous solutions with Neem leaves and evaluation of their acute toxicity with *Daphnia magna*. **Journal of Hazardous Materials**, 164, 1580–1585, 2009.
35. Inglezakis, V.J.; Pouloupoulos, S.G. **Adsorption, ion exchange and catalysis – design of operations and environmental applications**. Amsterdam: Elsevier, 2006.
36. Iqbal, M. J., Ashiq. M. N. Thermodynamics and Kinetics of Adsorption of Dyes from Aqueous media onto alumina. **J. Chem. Soc. Pak**, 32, 419-428, 2010.

37. Jian-min, R., Si-wei, W., Wei, J. The properties of adsorption of crystal violet onto btea-bentonite. **World Academy of Science, Engineering and Technology**, 65 790-795, 2010.
38. Keskinan, O., Goksu, M.Z.L., Basibuyuk, M., Forster, C.F. Heavy metal adsorption properties of a submerged aquatic plant (*Ceratophyllum demersum*). **Bioresource Technology**, 92, 197–200, 2004.
39. Kleinübing, S. J. **Biadsorção competitiva dos íons níquel e cobre em alginato e alga marinha *sargassum filipedula***. Dissertação (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Campinas, 140 p., 2009.
40. Lee, H. C., Jeong, Y. G., Min, B. G., Lyoo, W. S., Lee, S. C. Preparation and Acid Dye Adsorption Behavior of Polyurethane/Chitosan Composite Foams. **Fibers and Polymers**, 10, 5, 636-642, 2009.
41. Mahmoodi, N.M., Hayati, B., Arami, M., Lan, C. Adsorption of textile dyes on Pine Cone from colored wastewater: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. **Desalination**, 268, 117-125, 2011.
42. Mall, I.D.; Srivastava, V.C.; Kumar, G.V.A.; Mishra, I.M. Characterization and utilization of mesoporous fertilizer plant waste carbon for adsorptive removal of dyes from aqueous solution. **Colloids Surf. A**, 278, 175–187, 2006.
43. Mittal, A., Kurup, L., Mittal, J. Freundlich and Langmuir adsorption isotherms and kinetics for the removal of tartrazine from aqueous solutions using hen feathers. **J. Hazard. Mater**, 146, 243–248, 2007.
44. Moghaddam, S. S., Moghaddam, M.R.A., Arami, M. Response surface optimization of acid red 119 dye from simulated wastewater using Al based waterworks sludge and polyaluminium chloride as coagulant. **Journal of Environmental Management**. 92, 1284 -1291, 2011.
45. Mohamad Ibrahim, M.N., Wan Ngah, W.S., Norliyana, M.S., Wan Daud, W.R., Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R. A novel agricultural waste adsorbent for the removal of lead (II) ions from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, 182, 377–385, 2010.
46. Mori, M., Cassella, R. J. Estudo da sorção do corante catiônico violeta cristal por espuma de poliuretano em meio aquoso contendo dodecilsulfato de sódio. **Quím. Nova**, 32, 2039-2045, 2009.
47. Namasivayam, C., Kavitha, D. Removal of Congo Red from water by adsorption on to activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste. **Dyes and pigments**, 54, 47-58, 2002.
48. Neta, J. J. S. **Remoção de corantes em efluentes têxteis utilizando espumas de poliuretano e resíduos de sementes de *Mabea fistulifera* Mart.** Dissertação (Mestrado em Agroquímica), Universidade Federal de Viçosa, 92 p., 2009.

49. Nethaji, S., Sivasamy, A. Adsorptive removal of an acid dye by lignocellulosic waste biomass activated carbon: Equilibrium and kinetic studies. **Chemosphere**, 82, 1367–1372, 2011.
50. Noroozi, B.; Sorial, G.A.; Bahrami, H.; Arami, M. Equilibrium and kinetic adsorption study of a cationic dye by a natural adsorbent – silkworm pupa. **J. Hazard. Mater.**, B139, 167-174, 2007.
51. Paria, S.; Khilar, K. C. A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid-water interface. **Advanced in Colloid and Interface Science**, 110, 75-95, 2004.
52. Pavan, F. A., Gushikem, Y., Mazzocato, A. C., Dias, S.L.P., Lima, E. C. Statistical design of experiments as a tool for optimizing the batch conditions to methylene blue biosorption on yellow passion fruit and mandarin peels. **Dyes and Pigments**, 72, 256 – 266, 2007.
53. Pedroso, W. M. **Otimização da estação de tratamento de esgoto industrial de uma indústria metalúrgica**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos), Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia, 99 p., 2009.
54. Pinho, A. G. **Estudo da qualidade das águas do rio cachoeira – região sul da Bahia**. Dissertação (Desenvolvimento Regional e meio Ambiente), Universidade Estadual de Santa Cruz, 111p., 2001.
55. Rahchamani, J., Mousavi, H.Z., Behzad, M. Adsorption of methyl violet from aqueous solution by polyacrylamide as an adsorbent: Isotherm and kinetic studies. **Desalination**, 267, 256–260, 2011.
56. Reis, M. J. **Estudo da adsorção de tensoativos aniônicos sulfonados em hidróxidos duplos lamelares**. Dissertação (Mestrado em Química), Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, 90 p., 2004.
57. Robaina, N. F., Soriano, S., Cassella, R. J. Polyurethane foam loaded with SDS for the adsorption of cationic dyes from aqueous medium: Multivariate optimization of the loading process. **Journal of Hazardous Materials**, 167, 653–659, 2009.
58. S.H. Jang, B.G. Min, Y.G. Jeong, W.S. Lyoo, S.C. Lee, Removal of lead ions in aqueous solution by hydroxyapatite/polyurethane composite foams, **J. Hazard. Mater.** 152, 1285–1292, 2008.
59. Saeed, M. M., Ahmed, M. Retention, kinetics and thermodynamics profile of cadmium adsorption from iodide medium onto polyurethane foam and its separation from zinc bulk. **Analytica Chimica Acta**, 525, 289–297, 2004.
60. Schwanke, R.O. **Determinação da difusividade de hidrocarbonetos aromáticos em zeólitas e por métodos cromatográficos**. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Santa Catarina, 115p. 2003.

61. Singh, V., Sharma, A.K., Tripathi, D.N., Sanghi, R. Poly (methylmethacrylate) grafted chitosan: An efficient adsorbent for anionic azo dyes. **Journal of Hazardous Materials**, 161, 955–966, 2009.
62. Sivakumar, P., Palanisamy, P.N. Adsorption studies of basic red 29 by a nonconventional activated carbon prepared from *Euphorbia antiquorum* L. **Int.J. ChemTech Res.**, 1, 502-510, 2009.
63. Soon, A. N., Hameed, B.H. Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process. **Desalination**, 269, 1–16, 2011.
64. Tchomgui-Kamga, E., Ngameni, E., Darchen, A. Evaluation of removal efficiency of fluoride from aqueous solution using new charcoals that contain calcium compounds. **Journal of Colloid and Interface Science**, 346, 494–499, 2010.
65. Toledo, T. V., Bellato, C. R., do Rosário, R. H., Neto, Marques, J. O. Adsorção de arsênio(v) pelo compósito magnético hidrotalcita - óxido de ferro. **Quim. Nova**, Vol. xx, 1-7, 20xx.
66. Ugurlu, M.; Gurses, A.; Yalcin, M.; Dogar, C. Removal of phenolic and lignin compounds from bleached kraft mill effluent by fly ash and sepiolite. **Adsorption**, 11, 87-97, 2005.
67. Weber, W.J.; Morris, J.C. Kinetics of adsorption carbon from solutions. **J. Sanit. Eng. Div. American Society Chemical Engineering**, 89, 31–60, 1963.
68. Xia, C., Jing, Y., Jia, Y., Yue, D., Ma, J., Yin, X. Adsorption properties of congo red from aqueous solution on modified hectorite: Kinetic and thermodynamic studies. **Desalination**, 265, 81–87, 2011.
69. Zeynep, E., Filiz, N.A. Adsorption of Reactive Black 5 from an aqueous solution: equilibrium and kinetic studies. **Desalination**, 194, 1-10, 2006.
70. Zheng, Y., Zhang, J., Wang, A. Fast removal of ammonium nitrogen from aqueous solution using chitosan-g-poly(acrylic acid)/attapulgitite composite. **Chem. Eng. J.**, 155, 215–222, 2009.
71. Zhou, W., Shen, B., Meng, F., Liu, S., Zhang, Y. Coagulation enhancement of exopolysaccharide secreted by an Antarctic sea-ice bacterium on dye wastewater. **Separation and Purification Technology**, 76, 215–221, 2010.

---

# CONSIDERAÇÕES FINAIS

---

Foi possível sintetizar o polioliol à base do óleo de *Mabea fistulifera* Mart., que é uma matéria-prima rica em ácidos graxos insaturados, plataforma essencial para produção de poliálcoois.

O experimento fatorial composto central 2<sup>2</sup> permitiu produzir os polióis com funcionalidade acima 2,0, que são considerados ideais para serem utilizados na síntese de polímeros poliuretanos (PUs) rígidos. Além disso, todos os polióis obtidos possuem características diversificadas e podem ser utilizados para produção de resinas de poliuretano morfologicamente diferenciadas.

Foram preparados quatro materiais poliméricos à base do polioliol vegetal, e caracterizados por meio das técnicas de MEV, TGA, DSC e FTIR. Também foi feita a biodegradação do PU-3, e o mesmo se mostrou suscetível ao ataque do microrganismo (*Aspergillus Níger*).

O polímero PU-3 sintetizado foi utilizado nos ensaios adsorptivos, pois o mesmo apresentou potencialidade para remoção de corantes em solução aquosa. Estudos de adsorção dos corantes Direct Red 80 (DR80) e Reactive Blue 21 (RB21) pelo polímero PU-3 incluíram: estudos de equilíbrio, cinéticos e termodinâmicos. Os modelos de Langmuir e Freundlich foram utilizados para caracterizar o sistema adsorvente/corantes. A capacidade máxima estipulada utilizando Langmuir foi de 10,37 mg g<sup>-1</sup> para o DR80 e 13,54 mg g<sup>-1</sup> para o RB21 em condições de pH ajustado para 2, e a 25 °C. O processo de adsorção segue a cinética de pseudo-segunda ordem para ambos os corantes. Os parâmetros termodinâmicos mostraram que o processo de adsorção é espontâneo e endotérmico (positivo  $\Delta H^0$ ) e favorável (negativo  $\Delta G^0$ ). O processo de adsorção desenvolvida foi aplicado a uma amostra real de efluente industrial contendo RB21 e DR80 e um percentual de remoção de 94,5% para o RB21 e 100% para o DR80 foram encontrados após o tratamento.

Trabalhos futuros podem ser feitos para sintetizar polióis com funcionalidades diferentes das utilizadas neste trabalho para a síntese de novos materiais poliméricos.

Os polímeros gerados podem ser empregados para outros fins, como adsorção de metais pesados e outros poluentes.