

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Tese de Doutorado

**“Espumas Poliméricas Contendo Resíduo de Catalisador da Indústria
de Petróleo como Adsorventes para Contaminantes Orgânicos
Aquosos”**

Autora: Marys Lene Braga Almeida

Orientador: Prof. Rodrigo Lambert Oréfice

agosto/2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Marys Lene Braga Almeida

**“Espumas Poliméricas Contendo Resíduo de Catalisador da Indústria
de Petróleo como Adsorventes para Contaminantes Orgânicos
Aquosos”**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Metalúrgica, Materiais e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais

Área de concentração: Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Rodrigo Lambert Oréfice

Belo Horizonte

Universidade Federal de Minas Gerais

Escola de Engenharia

2017

“O futuro pertence àqueles que acreditam na beleza de seus sonhos.”

Eleanor Roosevelt.

A minha mãe Dunalva Braga (*in memoriam*),
que me deixou durante essa caminhada.
A saudade é tão imensa quanto a gratidão.

A Deus, por ter me dado sonhos e edificado a minha fé. Pela esperança que surgia a cada momento e por ter colocado ao longo desse caminho pessoas que contribuíram imensamente para que este dia chegasse, as quais eu jamais esquecerei.

AGRADECIMENTOS

Ao meu marido, Robson, pelo amor. Por estar ao meu lado nos momentos importantes da minha vida.

Aos meus filhos, Bernardo e Robson Braga, por suportarem a minha ausência, aceitarem as minhas escolhas e, ainda assim, desejarem estar perto de mim.

Ao meu orientador, Prof. Rodrigo Lambert Oréfice, por ser exemplo admirável de competência e dedicação, como pesquisador e professor. Pelo acolhimento desse projeto, por ter confiado em mim, pela gentileza e orientação cuidadosa.

À querida Profa. Flávia Moura, pela amizade e ensinamentos. Por me fazer acreditar que era possível seguir adiante, com coragem.

À Profa. Eliane Ayres, pela delicadeza, sabedoria e ensinamentos valiosos que tanto inspiraram e motivaram a realização desse trabalho.

À Patrícia Ferreira, minha gratidão eterna.

Ao especial amigo Alamar Kasan, que me conduziu à “chave de ouro” do projeto.

À Toê Yamagata, pelos sorrisos nos finais de semana que me faziam refletir que tudo poderia ser mais leve.

Ao Rogério Baeta, pela força e presença sempre gentil.

Ao Hélio Anderson Duarte, pela amizade que nos acompanha desde a graduação.

À querida amiga Cynthia Lopes Pereira, pela ternura.

Ao Prof. Luiz Fernando Castro, pela amizade.

Ao Prof. Paulo Brandão, pelos vastos ensinamentos.

Ao Prof. Toninho, pelas aulas e convivência tão agradável. Uma grande satisfação ter sido sua aluna.

Ao Prof. Eduardo Nunes, pelas ótimas contribuições e por ser sempre muito atencioso.

À Profa. Carmen Ribeiro e à Profa. Joana Darc, pela amizade e pelo grande apoio.

À Margarida Vaz, por cuidar de tudo enquanto eu estava distante.

Às amigas, Rosa Magalhães, Rosalice Donatelli, Giovanna Reis, Goretti Figueiredo, Gabriela Mello, que acolheram a minha ausência nesse tempo de dedicação à pesquisa, mantendo-se sempre presentes na minha vida, mesmo de longe.

À Sarah Souza, por me receber com tanto carinho no laboratório.

Aos colegas do LEPCom, pela agradável convivência, em especial Tadeu Lima. À Sabrina Sant'Anna, Plínio Pinto, Marcelo Rosmaninho, Breno Barrioni, Daniel Gamarano, Olívia Santos, Lucia Helena, Joyce Santos e Diego Miranda pelas contribuições.

Ao Alisson Lemos, da Petrobras (Refinaria Gabriel Passos), por me receber gentilmente e me mostrar o processo de geração do resíduo de catalisador. Ao Domingos Sávio Pessoa e Vanessa Fragoso, pelas informações valiosas.

Ao Emerson Vilaça, da Poly-Urethane Indústria e Comércio LTDA., pelo fornecimento de reagentes, além das relevantes discussões sobre poliuretanos.

A todos do Departamento de Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas - UFMG, em especial, Cida, Nelson, Andreia Bicalho, Ilda, Patrícia Azevedo e Cláudia Caldeira, que contribuíram para este trabalho. À Patrícia Saliba e Nádia, pela amizade.

Ao CNPq pela concessão de bolsa de doutorado e aos órgãos de fomento CAPES/FAPEMIG pelos auxílios concedidos.

SUMÁRIO

<i>LISTA DE FIGURAS</i>	<i>xi</i>
<i>LISTA DE TABELAS</i>	<i>xviii</i>
<i>LISTA DE NOTAÇÕES</i>	<i>xix</i>
<i>RESUMO</i>	<i>xxiii</i>
<i>ABSTRACT</i>	<i>xxiv</i>
<i>1. INTRODUÇÃO</i>	<i>1</i>
<i>2. OBJETIVOS</i>	<i>7</i>
<i>2.1. Objetivo Geral</i>	<i>7</i>
<i>2.2. Objetivos Específicos</i>	<i>7</i>
<i>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</i>	<i>9</i>
<i>3.1. Condições de Sustentabilidade</i>	<i>9</i>
<i>3.1.1. Sustentabilidade de Resíduos Sólidos</i>	<i>10</i>
<i>3.2. Petróleo, Refinamento e Produtos</i>	<i>12</i>
<i>3.3. Derramamento de Petróleo e Derivados</i>	<i>13</i>
<i>3.4. Técnicas e Materiais para a Contenção e/ou Remoção de Petróleo e Derivados</i>	<i>16</i>
<i>3.5. Processos de Adsorção</i>	<i>17</i>
<i>3.5.1. Fatores que Influenciam e Controlam a Adsorção</i>	<i>19</i>
<i>3.6. Equilíbrio de Adsorção</i>	<i>20</i>
<i>3.7. Isotermas de Adsorção</i>	<i>21</i>
<i>3.8. Cinética de Adsorção</i>	<i>25</i>
<i>3.8.1. Cinética de Pseudoprimeira-ordem</i>	<i>25</i>
<i>3.8.2. Cinética de Pseudossegunda-ordem</i>	<i>26</i>
<i>3.9. Materiais Adsorventes Não Convencionais</i>	<i>27</i>

3.10.	<i>Resíduo de Catalisador do Processo de Craqueamento de Petróleo</i>	27
3.11.	<i>Modificadores de Superfície</i>	31
3.11.1.	<i>Tratamentos Interfaciais com Agente de Acoplamento Organossilano</i>	35
3.12.	<i>Agrotóxicos e seus Impactos Negativos</i>	39
3.12.1.	<i>Contaminantes Organoclorados, Clorobenzeno e Atrazina</i>	40
3.12.2.	<i>Técnicas e Materiais Adsorventes para Remoção de Agrotóxicos</i>	43
3.13.	<i>Aspectos Gerais de Espumas de Poliuretano</i>	45
4.	<i>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</i>	55
4.1.	<i>Etapas de Desenvolvimento do Trabalho</i>	55
4.2.	<i>Materiais</i>	58
4.3.	<i>Métodos</i>	59
4.3.1.	<i>Funcionalização do Resíduo de Catalisador com Aminosilano</i>	59
4.3.2.	<i>Síntese das Espumas e Compósitos de Poliuretano</i>	62
4.3.3.	<i>Síntese dos Compósitos de Poliuretano com Incorporação do Resíduo de Catalisador</i>	63
4.3.3.1	<i>Síntese dos Compósitos de Poliuretano com a Incorporação do Resíduo de Catalisador por Dispersão</i>	63
4.3.4.	<i>Caracterização do Resíduo de Catalisador e das Espumas e Compósitos Desenvolvidos</i>	66
4.3.5.	<i>Métodos Analíticos</i>	69
4.3.5.1	<i>Determinação da Concentração do Clorobenzeno, Atrazina e Trifluralin</i>	69
4.3.6.	<i>Determinação dos Métodos de Adsorção</i>	70
4.3.6.1	<i>Adsorção de Óleo pelo Resíduo de Catalisador</i>	70
4.3.6.2	<i>Adsorção dos Contaminantes Orgânicos pela Espuma de Poliuretano, Compósitos e RC</i>	71

4.3.6.3	<i>Adsorção da Atrazina pelos Materiais Preparados na Presença de Pectina de Maçã (PECT)</i>	72
4.3.7.	<i>Isotermas de Adsorção</i>	73
4.3.8.	<i>Estudo Cinético de Adsorção</i>	74
4.3.9.	<i>Método da Dessorção da Atrazina</i>	74
4.3.10.	<i>Adsorção do Contaminante Orgânico Trifluralin pelo Compósito PUF80 e RC</i>	75
4.3.10.1	<i>Método da Dessorção do Trifluralin</i>	75
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	77
5.1.	<i>Análises de Sorção Gasosa do Resíduo de Catalisador</i>	77
5.2.	<i>Análise Térmica dos Materiais Desenvolvidos</i>	78
5.2.1.	<i>Termogravimetria do resíduo de catalisador</i>	78
5.2.2.	<i>Termogravimetria da Espuma de Poliuretano e Compósitos</i>	80
5.3.	<i>Morfologia da Superfície e Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia</i>	83
5.3.1.	<i>MEV/EDS do Resíduo de Catalisador</i>	83
5.3.2.	<i>MEV/EDS da Espuma de Poliuretano e Compósitos</i>	86
5.4.	<i>Microtomografia de Raios X</i>	91
5.5.	<i>Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)</i>	93
5.6.	<i>Caracterização dos Materiais por Difração de Raios X</i>	98
5.7.	<i>Determinação do Ponto Isoelétrico da Espuma e Resíduo</i>	100
5.8.	<i>Estudo do Ângulo de Contato dos Materiais</i>	102
5.8.1.	<i>Medições do Ângulo de Contato para o Material Particulado</i>	102
5.8.2.	<i>Medições do Ângulo de Contato para a Espuma PUF e Compósitos</i>	103
5.9.	<i>Avaliação da Modificação Química do RC para Estudo da Adsorção</i>	105

5.10.	<i>Ensaio de Adsorção das Espumas de Poliuretano, Compósitos e RC com os Contaminantes Orgânicos</i>	108
5.10.1.	<i>Determinação Espectrométrica do Clorobenzeno</i>	108
5.10.2.	<i>Influência da Concentração Inicial do Clorobenzeno em Solução e Composição dos Materiais Preparados</i>	108
5.10.3.	<i>Influência do Tempo de Contato entre Espumas de Poliuretano e Compósitos com Soluções do Clorobenzeno nos Processos de Sorção</i>	110
5.10.4.	<i>Determinação Espectrométrica e FTIR da Atrazina</i>	110
5.10.5.	<i>Fatores que Afetam a Capacidade de Adsorção dos Materiais em Estudo com o Contaminante Atrazina</i>	113
5.10.5.1	<i>Influência da Concentração Inicial de Atrazina e Composição dos Adsorventes</i>	113
5.10.5.2	<i>Influência do pH na Eficiência de Adsorção da Atrazina</i>	115
5.10.6.	<i>Influência do Método de Preparação de PUF50 na Adsorção do Herbicida Atrazina</i>	117
5.10.7.	<i>Influência do Tempo de Contato na Eficiência da Adsorção</i>	121
5.10.8.	<i>Isotermas de Adsorção</i>	122
5.10.9.	<i>Cinética de Adsorção</i>	123
5.10.10.	<i>Adsorção de Atrazina na Presença de Pectina (PECT)</i>	125
5.11.	<i>Dessorção da Atrazina</i>	127
5.12.	<i>Ensaio com Pesticida Trifluralin</i>	128
6.	<i>CONCLUSÕES</i>	132
7.	<i>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</i>	135
8.	<i>CONTRIBUIÇÕES ORIGINAIS AO CONHECIMENTO</i>	136
8.1.	<i>Patente</i>	136
8.2.	<i>Artigo Submetido para Publicação em Periódicos</i>	136

8.3.	<i>Trabalhos Publicados em Anais de Congressos</i>	136
9.	<i>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</i>	137

LISTA DE FIGURAS

- Figura 3.1.** Quantidade média de óleo transportado diariamente no mundo (FINGAS, 2012; PETROBRAS, 2014). 14
- Figura 3.2.** Vazamentos de óleo e derivados ocorridos no Brasil entre 2008 e 2014 (PETROBRAS, 2015) e imagens ilustrativas de impactos ambientais. 15
- Figura 3.3.** Características das ocorrências de vazamentos de petróleo e derivados no ano de 2015 (PETROBRAS, 2015). 16
- Figura 3.4.** Foto ilustrativa do vazamento de óleo no Lago Paranoá, Brasília, em 17/10/2013 (EMPRESA BRASIL DE COMUNICAÇÃO, 2013). 17
- Figura 3.5.** Isotermas de adsorção (adaptado de MCCABE *et al.*, 1993). 22
- Figura 3.6.** Representação esquemática do processo de geração do resíduo RC (Informação Pessoal REFINARIA GABRIEL PASSOS - REGAP, 2014). 28
- Figura 3.7.** Composição química do catalisador (Fábrica Carioca de Catalisadores S/A, 2014) e imagem fotográfica de FCC adquirido da Petrobras. 29
- Figura 3.8.** Imagem fotográfica do resíduo de catalisador adquirido da Petrobras. 30
- Figura 3.9.** Imagens de microscopia eletrônica de varredura do resíduo de catalisador (RC) (a), (b), (c) e (d) (PAYÁ *et al.*, 2003). 31
- Figura 3.10.** Representação esquemática do ângulo de contato. 33
- Figura 3.11.** Medida do ângulo de contato entre uma superfície lisa (a) e substrato modificado, superfície rugosa (b) (JRADI *et al.*, 2011). 33
- Figura 3.12.** Hidrólise e condensação compreendida na rota sol-gel de materiais inorgânicos derivados de silício (WANG & BIERWAGEN, 2009). 34

Figura 3.13. Fórmula geral dos agentes silanos (a) e fórmula do 3-APTES (adaptado de KATHI <i>et al.</i> , 2009; BROW <i>et al.</i> , 2011).....	36
Figura 3.14. Etapas de formação da ligação entre o silano e o substrato inorgânico (adaptado de ARKLES, 2011).	37
Figura 3.15. Estrutura de uma rede polimérica criada por um silano organo-funcional na interface entre um substrato inorgânico e um polímero orgânico (adaptado de DE BUYL, 2012).	38
Figura 3.16. Esquema básico para formação de grupo uretano.	46
Figura 3.17. Consumo mundial de poliuretanos por segmento. (UTECH <i>POLYURETHANE</i> , 2012 <i>apud</i> SANTOS, 2017).	46
Figura 3.18. Mecanismo geral de formação do poliuretano.	47
Figura 3.19. Etapas de obtenção do PPG.....	47
Figura 3.20. Domínios flexíveis e rígidos em espumas de poliuretano (adaptado de SILVA, 2013a).....	48
Figura 3.21. Triglicerídeo do ácido ricinoleico	50
Figura 3.22. Estrutura dos isômeros 2,4 e 2,6 - diisocianato de tolueno (TDI).....	50
Figura 3.23. Reações entre o isocianato com grupos álcool, amina, ureia e uretano (adaptado de SILVA, 2013a).	51
Figura 3.24. Reação de expansão química do poliuretano (PINTO, 2011a).	52
Figura 3.25. Octoato de estanho (II).	53

Figura 4.1. Fluxograma representando as etapas de desenvolvimento da 1ª parte do trabalho.	56
Figura 4.2. Fluxograma representando as etapas de desenvolvimento da 2ª parte do trabalho.	57
Figura 4.3. Fluxograma representando as etapas para a modificação química do resíduo de catalisador com aminosilano (APTES).	61
Figura 4.4. Representação ilustrativa do procedimento de síntese da espuma e compósito de poliuretano, processos de adsorção e dessorção.	76
Figura 5.1. Isoterma do resíduo de catalisador de petróleo.	78
Figura 5.2. Análise de termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG) obtida para RC original (a), RCF2 (b), RCF5 (c) e RCF10 (d), sob atmosfera de N ₂ , razão de aquecimento de 10 °C min ⁻¹ até 800 °C, vazão de gás 30 mL min ⁻¹	79
Figura 5.3. Termogravimetria obtida para PUF, PUF15, PUF25, PUF50, PUF80 e PUF90 sob atmosfera de N ₂ , razão de aquecimento de 10 °C min ⁻¹ até 700 °C, vazão de gás 30 mL min ⁻¹	80
Figura 5.4. Curvas DTG obtidas para PUF, PUF50 e PUF80 sob atmosfera de N ₂ , razão de aquecimento de 10 °C min ⁻¹ até 700 °C, vazão de gás 30 mL min ⁻¹	82
Figura 5.5. Imagens obtidas por MEV do catalisador original (a), (b) e do resíduo (c), (d), (e) e (f).	84
Figura 5.6. Imagens de microscopia eletrônica de varredura do catalisador FCC original (a) e FCC funcionalizado com APTES 2% v/v (b).	85
Figura 5.7. Análise química elementar obtida por EDS de FCC (a) e RC (b).	85

Figura 5.8. Imagens obtidas por MEV da espuma PUF (a) e compósitos PUF15 (b), PUF25 (c), PUF50 (d), PUF80 (e) e PU90 (f).	87
Figura 5.9. Imagens obtidas por MEV da carga na matriz polimérica dos compósitos PUF15 (a, b), PUF25 (c, d), PUF50 (e, f), PUF80 (g, h) e PUF90 (i, j).....	89
Figura 5.10. Imagens obtidas por MEV da matriz polimérica PUF (a) e análise química elementar qualitativa obtida por EDS (b).	90
Figura 5.11. Imagens obtidas por MEV da carga na matriz polimérica do compósito PUF15 (a) e análise química elementar qualitativa obtida por EDS (b).....	90
Figura 5.12. Imagens obtidas por MEV da carga na matriz polimérica do compósito PUF80 (a) e análise química elementar qualitativa obtida por EDS (b).....	91
Figura 5.13. Distribuição de tamanho de poro por micro-CT da espuma PUF, compósitos PUF15, PUF50 e PUF80.	92
Figura 5.14. Espectros de infravermelho de RC (a), RCF10 (b), RCF5 (c), RCF2 (d). 94	
Figura 5.15. Espectros de FTIR da espuma de poliuretano (PUF), compósitos PUF15, PUF25, PUF50, PUF80 e PUF90 e RC.	96
Figura 5.16. Difratoformas do resíduo de catalisador (RC).....	98
Figura 5.17. Difratoformas de raios X da espuma de poliuretano e compósitos e ampliação do difratograma de PUF80.	100
Figura 5.18. Medidas de ponto isoelétrico para PUF e RC.	101
Figura 5.19. Imagens fotográficas da gota de água sobre as pastilhas do catalisador original (FCC) e funcionalizada com APTES 2%v/v (FCC2), do resíduo de catalisador original (RC), funcionalizada com APTES 2%v/v (RCF2) e com 10% (RFC10).	102

- Figura 5.20.** Ângulo de contato da placa de vidro antes (a) e após funcionalização (b) com APTES 2% e imagens obtidas por MEV com aumento de 100X para a placa antes (c) e após funcionalização (d). 103
- Figura 5.21.** Imagens do ângulo de contato (usando gotas de água deionizada) obtidas para PUF (a) e compósitos e fotografia de PUF15 (b). 105
- Figura 5.22.** Sistema óleo de girassol/água com RC funcionalizado APTES 2% (a) e não funcionalizado (b), (c) e funcionalizado APTES 10% (d). 106
- Figura 5.23.** Sistema óleo de girassol/água: RC pastilhado (a) e RC pastilhado funcionalizado com APTES 2% (v/v) (b), análise de termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG) da amostra de RC funcionalizada com APTES 2% e impregnada com óleo de girassol (c) sob atmosfera de N₂, razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ até 800 °C, vazão de gás 30 mL min⁻¹. 107
- Figura 5.24.** Espectro de absorção de diferentes concentrações do clorobenzeno. 108
- Figura 5.25.** Influência da concentração inicial na remoção do clorobenzeno pelas espumas PUF, PUF15, RC e RCF2 à temperatura ambiente e pH natural (6,4). 109
- Figura 5.26.** Tempo de contato para a remoção do clorobenzeno (pH natural, 500 ppm). 110
- Figura 5.27.** Espectros de absorção UV-visível da atrazina. 111
- Figura 5.28.** Curva de calibração para atrazina utilizando UV-Vis. 111
- Figura 5.29.** Espectro de Infravermelho da atrazina. 112
- Figura 5.30.** Efeito da concentração inicial na adsorção da atrazina pela espuma de poliuretano puro (PUF), compósitos e RC à temperatura ambiente e pH = 2,0. 115
- Figura 5.31.** Efeito do pH na remoção da atrazina em concentração de 10 ppm. 116

- Figura 5.32.** Imagens fotográficas de PUF50 com RC disperso durante a expansão da espuma (a) e sua seção transversal (b) e (c). Imagem MEV da mesma amostra (d). ... 117
- Figura 5.33.** Imagem MEV da amostra PUF50D 500X (a), EDS (b), Imagem de microtomografia (c). 118
- Figura 5.34.** Espectros de Infravermelho de PUF, PUF50, PUF50D e RC. 119
- Figura 5.35.** Análise termogravimétrica (TG/DTG) obtida de PUF com RC disperso (PUF50D) durante a expansão da espuma. 120
- Figura 5.36.** DRX de PUF50 com RC disperso durante a expansão da espuma. 121
- Figura 5.37.** Tempo de contato (h) para remoção da atrazina (10 ppm; pH=2,0). 122
- Figura 5.38.** Isotermas de adsorção para o contaminante atrazina ajustadas pelos modelos de Langmuir e Freundlich (0,030 g de adsorvente PUF80, pH = 2,0; tempo de agitação 24h, 25 °C). 123
- Figura 5.39.** Ajuste empregando o modelo de pseudoprimeira-ordem (a) e pseudossegunda-ordem (b) para adsorção da atrazina pelo composto PUF80 de poliuretano. ($C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$, tempo de agitação = 2.880 min, 0,030 g de adsorvente a 25 °C. 124
- Figura 5.40.** Quantidade de adsorção da atrazina em relação ao tempo de contato do adsorvato e adsorvente (PUF80). 125
- Figura 5.41.** Representação da cadeia linear de (1→4)- α -D-ácido galacturônico. 126
- Figura 5.42.** Espectros de absorção UV-visível da pectina de maçã. 126
- Figura 5.43.** Porcentagem de remoção de atrazina em solução contendo ATZ 10 ppm e ATZ:PECT 10:100 ppm em pH = 2,0. 127

Figura 5.44. Dessorção de atrazina (%) em PUF, compósitos e RC. 128

Figura 5.45. Fórmula estrutural (a) e curva de calibração do herbicida trifluralin (b).129

Figura 5.46. Imagens fotográficas do compósito PUF80 antes e após os ensaios de adsorção do herbicida TFL (20 e 50ppm) e das cubetas de UV-Vis com as soluções antes e após os processos de adsorção de PUF80 e RC..... 131

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Principais derivados de petróleo e suas utilidades (SOUZA, 2013).	13
Tabela 3.2. Dados das propriedades físico-químicas do material FCC (Fábrica Carioca de Catalisadores, FCC S/A, 2014).	29
Tabela 3.3. Propriedades físico-químicas da atrazina.....	43
Tabela 4.1. Designação e formulação para a espuma e compósitos.	65
Tabela 4.2. Regiões de espectro infravermelho (ORÉFICE <i>et al.</i> , 2006).....	68
Tabela 5.1. Área superficial e porosidade do resíduo de catalisador.....	77
Tabela 5.2. Relação entre as composições planejadas dos compósitos e as massas remanescentes da análise térmica após aquecimento acima de 650 °C.	81
Tabela 5.3. Análise semiquantitativa por FRX.....	86
Tabela 5.4. Principais bandas de absorções na região do IV observadas em RC e espumas de poliuretano.....	97
Tabela 5.5. Principais bandas de absorções na região do IV observadas no herbicida atrazina.....	113
Tabela 5.6. Parâmetros ajustados a partir dos modelos de Langmuir e Freundlich para a atrazina usando o compósito PUF80 como adsorvente.	123
Tabela 5.7. Avaliação do modelo cinético de pseudoprimeira-ordem e pseudossegunda-ordem para a adsorção de atrazina pelo compósito PUF80 em diferentes concentrações.	124

LISTA DE NOTAÇÕES

2D	Bidimensional
3D	Tridimensional
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANA	Agência Nacional das Águas
ANEEL	Agência Nacional de Energia Elétrica
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
API	<i>American Petroleum Institute</i>
APTES	3-aminopropiltriétoxisilano
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
ATR	Reflexão Total Atenuada
ATZ	Atrazina
BDDT	<i>Brunauer, Deming, Deming e Teller</i>
BET	<i>Brunauer, Emmett e Teller</i>
BJH	<i>Barret, Joyner e Halenda</i>
CEBDS	Conselho Empresarial Brasileiro para o Desenvolvimento Sustentável
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CLZ	Clorobenzeno
D	Dessorção
DDT	Dicloro-difenil-tricloroetano

DI	Deionizada
DRX	Difratometria de Raios X
DTG	Termogravimetria Derivada
EDS/EDX	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (<i>Electron Dispersive Spectroscopy</i>)
EPA	Agência de Proteção Ambiental Norte-Americana (<i>Environmental Protection Agency</i>)
FCC	Catalisador de Craqueamento Catalítico
FCCF	Catalisador de Craqueamento Catalítico Funcionalizado
FCC S.A.	Fábrica Carioca de Catalisadores
FEAM	Fundação Estadual do Meio Ambiente
FRX	Espectrometria de Fluorescência de Raios X
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>)
FUNED	Fundação Ezequiel Dias
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
HCFC's	Clorofluorcarbonos hidrogenados
HCH	Hexaclorociclohexano
HFC's	Hidrocarbonetos perfluorados
HPLC-UV	Cromatografia líquida de alta resolução com detector de ultra violeta
IARC	Agência Internacional de Pesquisa em Câncer

INPI	Instituto Nacional de Propriedade Industrial
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
IV	Infravermelho
K_F	Constante de equilíbrio de Freundlich
K_L	Constante de equilíbrio de Langmuir
LANAGRO	Laboratório Nacional Agropecuário
LEPCom	Laboratório de Engenharia de Polímeros e Compósitos
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
micro-CT	Microtomografia
PARA	Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos
PCBs	Policlorados bifenilos
PECT	Pectina
PETROBRAS	Petróleo Brasileiro S. A.
pH	Potencial hidrogeniônico
pH_{PCZ}	pH no ponto de carga zero
PPG	polipropilenoglicol
PU	Poliuretano
PUF	Espuma de poliuretano
Q_m	Capacidade máxima de adsorção do material
RC	Resíduo de catalisador do craqueamento de petróleo

RCF	Resíduo de catalisador do craqueamento de petróleo funcionalizado
REACH	Registro, Avaliação, Autorização e Restrição de Químicos
REGAP	Refinaria Gabriel Passos
R _L	Fator de separação
SE	Solução estoque
TDI	Diisocianato de tolueno
TFL	Trifluralin
TG	Termogravimetria
TIN	Octoato de estanho (II)
UFCC	Unidade de craqueamento catalítico (<i>Fluidized Catalyst Cracking</i>)
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais
UV-Vis	Espectroscopia de ultravioleta-visível
λ	Comprimento de onda

RESUMO

O resíduo de catalisador de petróleo (RC) foi caracterizado e quimicamente modificado com 3-aminopropiltriétoxissilano para ser aplicado como material adsorvente não convencional na contenção de petróleo e hidrocarbonetos derramados no mar, tendo sido usado óleo de girassol como modelo para o estudo. O RC apresentou expressiva área superficial específica (150 ± 15 m²/g) e potencial de utilização como adsorvente. Para investigar formas de mitigar a contaminação da água por agrotóxicos, foram desenvolvidas espumas de poliuretano (PUF) baseadas em recursos naturais contendo diferentes quantidades do resíduo RC e testadas como adsorventes em soluções aquosas com clorobenzeno e os pesticidas atrazina (ATZ) e trifluralin (TFL), causadores de impactos negativos sobre o meio ambiente e saúde humana. Os adsorventes foram caracterizados por análise termogravimétrica, microscopia eletrônica, espectroscopia de raios X por dispersão de energia, microtomografia de raios X, espectroscopia na região do infravermelho, difração de raios X e medida de ângulo de contato. As cargas superficiais de PUF e RC foram avaliadas pelo potencial zeta. A adsorção da ATZ foi investigada em função da composição da espuma, concentração inicial do contaminante, pH da solução, método utilizado na preparação do compósito de poliuretano e tempo de contato. Estudos de cinética da ATZ se ajustaram ao modelo de pseudoprimeira-ordem e o processo de equilíbrio foi bem ajustado pelo modelo da isoterma de Freundlich. Os resultados mostraram que a porosidade, o tamanho dos poros e a interconectividade dos poros dos adsorventes preparados foram adequados para a remoção dos contaminantes. Em pH igual a 2, as espumas com elevado teor de RC obtiveram maiores eficiências de remoção de ATZ (25%) comparado ao PUF puro (12%). Por outro lado, a remoção de ATZ foi desfavorecida em pH elevado, o que foi atribuído a interações restritas de ATZ devido a mudanças na carga de superfície do adsorvente. A dessorção de ATZ foi mais efetiva em pH elevado, possibilitando a regeneração e reutilização dos adsorventes. A presença de outras espécies, como a pectina, não interferiu na remoção da atrazina e, portanto, o método proposto sugere também ser adequado na remoção do contaminante em alimentos. O compósito com alta quantidade de RC incorporado na espuma (PUF80) apresentou elevada eficiência de remoção (39%) do trifluralin em soluções aquosas com baixos pHs e a dessorção apresentou melhor comportamento em pHs elevados.

ABSTRACT

The petroleum cracking catalyst residue (RC) was characterized and chemically modified with 3-aminopropyltriethoxysilane in order to be applied as an unconventional adsorbent material in leaked oil and hydrocarbons containment in the sea, and sunflower oil was used in the study. RC showed a high specific superficial area ($150\pm 15\text{ m}^2/\text{g}$) and a potential use as an adsorbent. To investigate ways of mitigating the contamination of water with pesticides, natural resource-based polyurethane foams (PUF) containing different amounts of RC were tested as adsorbents in aqueous solutions with chlorobenzene and the pesticides atrazine (ATZ) and trifluralin (TFL), both responsible for negative impacts on the environment and on human health. The adsorbents were characterized by thermogravimetric analysis, scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy, X-ray microtomography, infrared spectroscopy, X-ray diffraction and contact angle. PUF and RC surface charges were evaluated by their zeta potential. ATZ adsorption was investigated as a function of the foam composition, initial contaminant concentration, solution pH, polyurethane preparation method and time of contact. ATZ kinetics results were fitted in the pseudofirst-order model and the equilibrium process was well adjusted by the Freundlich isotherm model. The results showed that the adsorbents' porosity, pore size and pore interconnectivity were adequate for the contaminants removal. At pH 2, foams with high RC content obtained higher efficiency rates of ATZ removal (25%) compared to PUF (12%). On the other hand, ATZ removal was disfavored at a high pH, which was attributed to restricted ATZ interactions due to changes in the adsorbent surface charge. ATZ desorption was more effective at a high pH, allowing the regeneration and reuse of the adsorbents. The presence of other species, such as pectin, did not interfere with the removal of atrazine and, therefore, the proposed method also suggested to be adequate in the removal of the contaminant in food. The composite with a high amount of RC incorporated in the foam (PUF80) presented high removal efficiency (39%) of trifluralin in aqueous solutions with low pHs and the desorption was enhanced at higher pHs.

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento industrial e a expansão das áreas urbanas são os maiores responsáveis pela demanda de petróleo nos tempos atuais. O seu transporte e o de hidrocarbonetos é realizado, principalmente, pelos mares e oceanos, com risco de vazamentos que causam sérios danos para o ecossistema marinho. ALI *et al.* (2012a) citaram, em seus estudos, que as principais fontes de contaminação dos recursos hídricos são os processos de industrialização e as atividades agrícolas.

Os incidentes marítimos com derramamento de petróleo e derivados têm motivado universidades e institutos de pesquisa a buscar alternativas de tecnologias sustentáveis para minimizar os impactos gerados, pois apesar de várias investigações, ainda há dúvidas sobre uma técnica eficiente de remoção, recuperação e limpeza.

Várias técnicas têm sido utilizadas na contenção do petróleo quando ocorrem vazamentos. Dentre elas, citam-se métodos mecânicos (uso de *skimmers*, barreiras de contenção e bombeamento do óleo), queima *in situ*, biorremediação, uso de agentes químicos dispersantes e uso de materiais sorventes (AL-MAJED *et al.*, 2012). Para cada método devem ser avaliadas as características do derramamento, dentre elas o volume derramado, a localização e o clima.

A remoção e recuperação eficientes de óleo por sorventes pode ser considerada uma das técnicas mais eficazes para o tratamento do óleo derramado e desperta grande interesse do ponto de vista econômico e ecológico (KESHAVARZ *et al.*, 2015). Os materiais sorventes adequados para limpeza devem apresentar características ideais de alta seletividade, hidrofobicidade, oleofilicidade, baixo custo, boa retenção em função do tempo, elevada capacidade de sorção e possível reutilização do sorvente (KARAKASI & MOUTSATSOU, 2010; KARAN *et al.*, 2010; LI *et al.*, 2013; KESHAVARZ *et al.*, 2015). Os sorventes de óleo podem ser divididos em três tipos básicos: sorventes orgânicos naturais como as fibras vegetais (ANNUNCIADO, 2005) e a celulose (HUBBE *et al.*, 2013); sorventes sintéticos como as espumas de poliuretano, polipropileno e materiais de carbono (NIKKHAH *et al.*, 2015; LI *et al.*, 2015a; YUAN

& CHUNG, 2012; GUPTA & TAI, 2016); e os adsorventes minerais inorgânicos como zeólitas, argilas (ADEBAJO *et al.*, 2003) e faujasitas (ELLES-PEREZ *et al.*, 2017). O uso de materiais inorgânicos requer modificação química na superfície, com o objetivo de melhorar o caráter hidrofóbico e a afinidade pelos compostos orgânicos. Os surfactantes catiônicos, tais como os cátions quaternários de amônio, têm sido utilizados para aprimorar a capacidade de sorção de materiais inorgânicos como zeólitas, argilas e resíduos resultantes de combustão ou cinzas (KARAKASI & MOUTSATSOU, 2010).

A busca pela sustentabilidade e a necessidade de desenvolver novos materiais adsorventes de baixo custo e fácil disponibilidade conduziram essa pesquisa a avaliar o uso de resíduos industriais ou coprodutos como adsorventes, no lugar dos materiais convencionais. A primeira etapa desse trabalho foi o desenvolvimento e a caracterização de um material adsorvente não convencional, o resíduo do craqueamento catalítico fluidizado de petróleo (RC), a ser quimicamente modificado com um agente de acoplamento organosilano, 3-aminopropiltrietoxissilano, com vistas a sua aplicação na contenção de petróleo e hidrocarbonetos derramados no mar, levando em conta os aspectos científico, tecnológico, econômico e ambiental. Uma justificativa para o uso do agente de acoplamento citado é a presença de grupos químicos nas cadeias dos organossilanos que favorecem as interações com as moléculas apolares dos contaminantes de hidrocarbonetos de petróleo.

Há diversos estudos e pedidos de patentes publicados envolvendo resíduos inorgânicos, porosos ou densos, como adsorventes (patentes US 5098684, US 5102643 e US 3862963) e agentes organossilanos como modificadores químicos de materiais e superfícies para uma ampla possibilidade de aplicações. Contudo, não foi encontrada nenhuma publicação ou pedido de patente relatando o desenvolvimento e produção de adsorventes para petróleo, óleos e hidrocarbonetos, utilizando RC quimicamente modificado por organossilanos. Uma grande vantagem no sistema ora proposto é a utilização de um resíduo da indústria petroquímica como matéria-prima para o desenvolvimento de um produto inovador, que poderá ser utilizado na contenção e remoção de óleos e hidrocarbonetos de petróleo. Tal sistema corresponde a uma visão de sustentabilidade ambiental, com a imediata criação de valor agregado comercial por meio da transformação do resíduo em um produto novo. Para isso, o estudo

experimental desenvolvido contemplou a utilização do óleo de girassol como contaminante modelo.

O resíduo de petróleo (RC) utilizado no estudo é um material particulado mesoporoso, de coloração acinzentada clara, com elevada área superficial específica e elevado volume de poros, constituído essencialmente por sílica (SiO_2), alumina (Al_2O_3) e óxidos de Na, Mg, S, K, Ti, La, V e Fe em menores proporções. O resíduo de petróleo é utilizado, principalmente, na fabricação de concreto e de cimento, devido as suas excelentes propriedades como material pozolânico de alta reatividade (NEVES *et al.*, 2015; SORIANO *et al.*, 2016), e como fonte de aluminossilicatos na produção de geopolímeros (TASHIMA *et al.*, 2012).

São notórios os danos ambientais envolvendo a contaminação de recursos hídricos com produtos relacionados ao petróleo. Além deles, produtos agroquímicos, amplamente utilizados em todo o mundo, muitas vezes de forma indiscriminada e incorreta, com a justificativa de se evitar vários tipos de doenças e manter alta produção de alimentos, contribuem também para a contaminação dos sistemas aquáticos, principalmente devido à descarga desses compostos em corpos d'água superficiais, trazendo grandes problemas à sociedade moderna. Alguns pesticidas são altamente tóxicos, potenciais causadores de câncer e podem ainda causar distúrbios nas funções hormonais e no sistema nervoso central (LI *et al.*, 2015b; LEDOUX, 2011; VINHAL *et al.*, 2016). Os pesticidas organoclorados são poluentes orgânicos persistentes e são bem conhecidos pela sua toxicidade crônica e bioacumulação (NECIBI *et al.*, 2015). Enquanto a maioria dos países desenvolvidos já proibiu ou restringiu a produção e o uso de vários agrotóxicos, alguns países em desenvolvimento ainda utilizam estes produtos devido a sua eficácia e baixo custo de aplicação (ROJAS *et al.*, 2014).

A legislação europeia de Registro, Avaliação, Autorização e Restrição de Químicos (REACH) impõe aos fabricantes o fornecimento de dados eco-toxicológicos para substâncias que sejam produzidas em volumes superiores a uma tonelada métrica por ano (EUROPEAN COUNCIL REGULATION, 1993; BELZUNCES *et al.*, 2016). De 30.000 a 100.000 substâncias químicas, compreendendo agrotóxicos e seus subprodutos, precisam ser avaliadas quanto aos riscos ambientais devido aos impactos

negativos causados pela sua transferência para o solo, água ou ar, levando a altos índices de contaminação. Somente uma pequena parte desses produtos químicos é estudada em função de tempo e custo e, dentre as substâncias prioritárias, a atrazina, pertencente à família s-triazina, é um dos pesticidas que, apesar de vários trabalhos existentes, ainda requer pesquisas devido à sua toxicidade, mobilidade aparente, elevada estabilidade química no solo, grande potencial de lixiviação, acumulação no ambiente e impactos negativos sobre a saúde (CHEN *et al.*, 2011; LIU *et al.*, 2014; BELZUNCES *et al.*, 2016; SHIRMARDI, 2016). Este pesticida foi proibido pela União Europeia em 2004 e ainda está sendo usado em cerca de 80 países ao redor do mundo, inclusive no Brasil, conforme Relatório do Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA, 2016). O desenvolvimento de um método útil e eficaz para remover a atrazina do meio aquoso tornou-se um importante problema ambiental global, uma vez que as técnicas convencionais de tratamento de águas e águas residuais não são suficientes para a sua remoção, sendo, portanto, necessárias mais investigações sobre tecnologias de remoção.

MULLER *et al.* (2017) descreveram que outros pesticidas organoclorados, como o dicloro-difenil-tricloroetano (DDT), o dieldrin e o hexaclorociclohexano (HCH), bem como os policlorados bifenilos (PCBs), têm sido eficazes no controle de vetores e aumentaram significativamente a produtividade agrícola, porém, desde a década de 1970 um número crescente de compostos organoclorados foi restrito ou proibido devido ao seu tempo de permanência no ambiente e aos possíveis efeitos nocivos aos animais e seres humanos.

A literatura relata várias técnicas para a remoção de pesticidas e, dentre as mencionadas, pode-se citar a cromatografia líquida e gasosa acoplada à espectrometria de massa (DASGUPTA *et al.*, 2011; ZHAO *et al.*, 2011). Muitos tipos de sorventes também vêm sendo investigados para a remoção de agrotóxicos em solução aquosa (MANDAL *et al.*, 2016). Os estudos conduzem ao desenvolvimento de novos sorventes de fácil disponibilidade e obtenção, custo reduzido e que apresentem baixo risco à saúde e ao meio ambiente (JAMIL *et al.*, 2011; ROJAS *et al.*, 2014; SHABEER *et al.*, 2015; SHATTAR *et al.*, 2016; BELZUNCES *et al.*, 2016).

PINTO *et al.* (2013) citaram que uma desvantagem dos adsorventes sob a forma de materiais particulados é a necessidade frequente de embalagem adequada para a utilização em larga escala. Assim, a preparação desse tipo de material é um processo demorado e pode, muitas vezes, levar a uma redução da porosidade disponível do produto final, conduzindo a alterações nas propriedades de adsorção seletiva.

Estudos recentes mostraram que as espumas de poliuretano apresentavam boa estabilidade química e permitiam a extração eficiente de várias espécies de contaminantes orgânicos (MOAWED & EL-SHAHAT 2014). A literatura reporta ainda estudos com compósitos de espuma de poliuretano e materiais diversos (orgânicos e inorgânicos) com aplicações satisfatórias na remoção de orgânicos (NIKKAH *et al.*, 2015; SANTOS, 2017).

Neste contexto, a segunda etapa deste trabalho envolveu o desenvolvimento de espumas de poliuretano à base de poliálcool derivado de óleo vegetal e compósito com a incorporação de proporções variadas de resíduo de catalisador, com o propósito de combinar as propriedades adsorventes do material particulado, tendo como suporte a estrutura porosa, forma e flexibilidade do poliuretano, sendo os produtos finais utilizados em processos de adsorção de contaminantes orgânicos em soluções aquosas. O uso do RC, incorporado ao polímero, como adsorvente para pesticidas também poderia ajudar a resolver o problema de descarte de resíduos.

Os contaminantes típicos foram selecionados com base em suas características físico-químicas, frequência de detecção e toxicidade, levando em conta o fato de que podem afetar a qualidade de alimentos e da água. ROJAS *et al.* (2014) citaram que os agrotóxicos atrazina e trifluralin foram frequentemente detectados em águas superficiais, subterrâneas europeias e americanas e, muitas vezes, acima do padrão de qualidade de água subterrânea, que admite o teor máximo de $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ para pesticidas individuais, ou de $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ para a soma de vários pesticidas. Embora o DDT seja proibido no Brasil desde 2009, segundo a Lei 11.936 de 14 de maio de 2009, ele ainda é monitorado em função, dentre outros fatores, de sua alta persistência no ambiente, conforme já citado anteriormente. WANG *et al.* (2016) descreveram que, em abril de 2014, a contaminação por benzeno chegou a concentrações de até $200 \mu\text{g L}^{-1}$ em água

de torneira de várias cidades na China, indicando quantidades muito acima do limite permitido pela legislação. O clorobenzeno, utilizado na produção do pesticida DDT e atualmente usado como solvente em agrotóxicos, foi investigado preliminarmente como molécula modelo de contaminante orgânico nesse trabalho.

Assim sendo, nesse trabalho foi explorada a possibilidade de utilização de resíduo do craqueamento catalítico fluidizado de petróleo incorporado ou não em uma espuma de poliuretano na sorção de importantes contaminantes de recursos hídricos como óleos e agrotóxicos.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento, produção e caracterização de materiais adsorventes, contendo resíduo inorgânico para potencial aplicação em processos de adsorção de contaminantes orgânicos, levando em conta os aspectos científico, tecnológico e ambiental.

2.2. Objetivos Específicos

2.2.1. Selecionar material derivado de resíduo inorgânico a ser quimicamente transformado como potencial adsorvente de hidrocarbonetos de petróleo.

2.2.2. Caracterizar o resíduo inorgânico por análise da área superficial específica e porosidade, análise térmica e morfológica, espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS), fluorescência de raios X, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), difratometria de raios X (DRX), potencial zeta e ângulo de contato.

2.2.3. Prover a funcionalização química da superfície do resíduo inorgânico com aminosilano.

2.2.4. Caracterizar o resíduo quimicamente modificado por meio das técnicas de análise térmica, espectroscopia de infravermelho e ângulo de contato e verificar a influência do resíduo antes e após a funcionalização química nos resultados de adsorção específica com óleo leve de girassol.

2.2.5. Desenvolver espumas e compósitos de poliuretano com a incorporação do resíduo de catalisador.

2.2.6. Caracterizar as espumas e compósitos desenvolvidos por meio das técnicas de análise térmica, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia

dispersiva de raios X (EDS), microtomografia de raios X (micro-CT), espectroscopia de infravermelho (FTIR), difratometria de raios X (DRX), potencial zeta e ângulo de contato.

2.2.7. Selecionar contaminantes orgânicos associados a agrotóxicos baseados em suas características físico-químicas, frequência de detecção e toxicidade.

2.2.8. Desenvolver metodologia e avaliar processos de adsorção entre os compósitos desenvolvidos e os agrotóxicos selecionados.

2.2.9. Avaliar a capacidade de adsorção em sistema com a presença de pectina.

2.2.10. Avaliar a capacidade de dessorção do contaminante orgânico adsorvido nos materiais de poliuretano desenvolvidos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Condições de Sustentabilidade

Segundo informações publicadas no relatório Visão 2050 do Conselho Empresarial Brasileiro para o Desenvolvimento Sustentável (CEBDS, 2010), em 40 anos o planeta terá um acréscimo de, aproximadamente, 30% em seu número de habitantes, e estima-se que a população do Brasil chegue a 260 milhões em 2050. ALI *et al.* (2012a) descreveram que, no ano supracitado, a população global estará em torno de 9,3 bilhões. Para o mundo corporativo, isso representa novos consumidores cujas possibilidades de alcançarem e manterem um padrão de consumo compatível com a afluência dos mercados serão, contudo, restritas pela escassez dos recursos naturais e pelas grandes mudanças climáticas. A opção crescente e contínua pelo uso da energia baseada em combustíveis fósseis e a exploração desenfreada das reservas são fatores que vêm afetando os principais ecossistemas. Por outro lado, o uso mais eficiente dos materiais, a eficácia do consumo e a reutilização da água e da energia, o manejo das florestas e da agricultura, em função da colaboração e do compartilhamento de conhecimentos, têm conduzido ao aumento da capacidade de sustento do planeta. As indústrias buscam a ampliação da capacidade produtiva, com inovação, pesquisa e desenvolvimento para crescer de forma sustentável. A sustentabilidade implica que há responsabilidade moral para o desenvolvimento tecnológico. Qualquer tecnologia sustentável em longo prazo deve ser ambiental, econômica e socialmente responsável (ISLAM *et al.*, 2010).

A água doce tende a se tornar um recurso cada vez mais escasso. O Brasil possui 13% das reservas de água doce do planeta (ANA, 2015), porém ainda enfrenta problemas com a política de uso sustentável dos recursos hídricos. A água potável corresponde a menos de 3% do volume total e a irrigação é a atividade responsável por, aproximadamente, 70% do consumo de água no Brasil (ANA, 2015). Além de utilizar grande quantidade de água, a agricultura pode causar a contaminação dos corpos hídricos devido às grandes quantidades de agrotóxicos que são aplicadas para garantir aumento na produtividade. Apesar dos benefícios dos agroquímicos, o seu uso indiscriminado pode levar à contaminação ambiental dos solos e águas. A eliminação

inadequada dos recipientes vazios de pesticidas, a lavagem dos instrumentos de pulverização e a descarga não regulamentada das unidades de fabricação são as outras causas de contaminação de pesticidas nos recursos hídricos, o que leva à contaminação de águas superficiais e subterrâneas, implicando uma ameaça contínua à saúde humana (SHABEER *et al.*, 2015; MANDAL *et al.*, 2016). Além disso, os resíduos dos pesticidas tendem a permanecer nos alimentos, e são, em sua maioria, potencialmente tóxicos ao homem, causando efeitos adversos no sistema nervoso central, apresentando ação imunodepressora e sendo potencialmente cancerígenos.

A indústria do petróleo é uma das principais fontes de produção de energia no mundo, sendo consumidos, diariamente, 93,7 milhões de barris. No entanto, esta indústria está sujeita a acidentes como derramamento de petróleo e desastres ambientais. Durante o período de 1970-2015, mais de 40 milhões de barris de óleo foram derramados no mar, resultando em danos econômicos, ecológicos e ambientais, como a contaminação das águas (ELLES-PÉREZ *et al.*, 2017).

Os impactos negativos do vazamento de óleo nos ecossistemas e seus efeitos em longo prazo, bem como a contaminação do sistema aquático pelos agroquímicos, levam os pesquisadores a desenvolverem novos materiais que possam remover contaminantes pelo processo de adsorção, na tentativa de minimizar as consequências causadas pelos danos ambientais (MU *et al.*, 2015; GUPTA & TAI, 2016; MANDAL *et al.*, 2016). Muitas pesquisas recentes relatam os últimos avanços nos métodos de adsorção para a remoção dos contaminantes orgânicos, utilizando materiais de baixo custo, fácil disponibilidade e manuseio, com características próprias ou a serem desenvolvidas para se tornarem eficientes nos processos de remoção.

3.1.1. *Sustentabilidade de Resíduos Sólidos*

A exploração de resíduos oferece a chance de redução de subprodutos descartados no ambiente e reduz também a demanda de recursos naturais. Na medida em que os materiais se tornam cada vez mais escassos e caros para o meio ambiente, a economia conseguirá crescer baseada em soluções para a recuperação de resíduos e derivados de aterros. De acordo com os dados mais recentes divulgados no Inventário de Resíduos

Sólidos Industriais (Ano Base 2016), realizado pela Fundação Estadual do Meio Ambiente (FEAM, 2017), o total de resíduos industriais inventariados no Estado de Minas Gerais, de janeiro a dezembro de 2015, contemplando 1107 empresas e distribuídas em 21 tipologias, foi de 58.964.261,18t. O inventário de resíduos sólidos tem sido uma ferramenta importante de gestão no Estado de Minas Gerais, uma vez que poderá direcionar a busca de alternativas de destinação de resíduos industriais, minimizando, assim, sua disposição final em aterros, bem como os possíveis impactos ambientais.

A Norma 10004/2004 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT, 2004) traz uma classificação em dois tipos: Resíduos Classe I - Perigosos e Resíduos Classe II - Não perigosos, sendo os últimos subdivididos em Resíduos Classe IIA - Não Inertes e Resíduos Classe IIB - Inertes. Conforme esta Norma, do total de resíduos inventariados pela FEAM em 2015, 12,76% são considerados Classe I – Perigosos e 87,24% Classe II – Não perigosos, sendo, destes últimos, 75,79% Não Inertes e 11,44% Inertes.

O setor petroquímico troca insumos fósseis por materiais renováveis para a produção de plásticos, polímeros e outros produtos. De acordo com o relatório de sustentabilidade da companhia Petróleo Brasileiro S.A. (PETROBRAS, 2015), é possível identificar medidas para evitar a geração, atuar na redução, reutilização e reciclagem dos resíduos produzidos em suas atividades, utilizando tecnologias inovadoras de tratamento, que poderão ser adotadas após análises das viabilidades técnica, econômica e ambiental de todo o processo. Em 2015, o volume de resíduos sólidos perigosos gerados em seus processos foi de 192 mil toneladas, sendo que 56% do total foram reaproveitados (PETROBRAS, 2015).

O conhecimento das características e da classificação dos resíduos sólidos é um dos subsídios para o prognóstico de estratégias de sustentabilidade de resíduos, pois eles apresentam grande diversidade e complexidade, já que as características físicas, químicas e biológicas variam de acordo com a fonte geradora. A quantidade gerada, bem como a composição qualitativa, está relacionada com fatores econômicos, sociais, geográficos, educacionais, culturais, tecnológicos e legais. Uma vez gerado o resíduo, a maneira como é manuseado, tratado e destinado pode alterar suas características de

forma que, em algumas situações, os riscos à saúde e ao meio ambiente são potencializados.

3.2. Petróleo, Refinamento e Produtos

O petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos e outros compostos orgânicos contendo enxofre, nitrogênio e oxigênio e é encontrado em formações geológicas sob a superfície terrestre. Os óleos podem apresentar traços de metais, especialmente níquel e vanádio. O processo de formação do petróleo sugere que este se estabelece a partir da decomposição de plantas e animais marinhos acumulados nos leitos de lagos, mares e oceanos e que sofreram uma transformação química por meio de calor e pressão sob a superfície da terra. Cada tipo de petróleo apresenta propriedades ou características únicas, conforme a sua composição, sendo elas responsáveis pelo comportamento do óleo derramado, bem como pelos impactos negativos à vida marinha. Tais propriedades influenciam ainda a eficiência das operações de limpeza. (FINGAS, 2012).

O refinamento do petróleo consiste na separação em frações de composição e propriedades físico-químicas do óleo cru, assegurando potencial energético e transformando-o em produtos comercializáveis. No refino, é possível determinar o tipo de petróleo a ser processado na planta (leve, médio ou pesado) proveniente da separação por destilação, de acordo com os respectivos pontos de ebulição, além de definir e limitar a quantidade de derivados a serem produzidos. Na Tabela 3.1, são mostrados os principais produtos do processamento do petróleo e suas utilidades. O tipo de derivado obtido depende da qualidade do petróleo, conforme a tipologia do solo do qual foi extraído e a composição química. O petróleo leve, como o produzido no Oriente Médio, dá origem a maiores volumes de gasolina, gás liquefeito de petróleo (GLP) e naftas. As densidades médias produzem, principalmente, óleo diesel e querosene, e as mais pesadas, características da Venezuela e do Brasil, produzem mais óleos combustíveis e asfaltos (AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA - ANEEL, 2008).

Tabela 3.1. Principais derivados de petróleo e suas utilidades (SOUZA, 2013).

	Produto	Utilidade
Combustíveis	Gasolina	Combustível Automotivo
	Óleo Diesel	Combustível Automotivo
	Óleo Combustível	Indústria Naval
	Gás Liquefeito de Petróleo	Cocção
	Querosene de Avião	Combustível Aeronáutico
Insumos Petroquímicos	Parafina	Velas; Indústria alimentícia
	Nafta	Matéria Prima Petroquímica
Outros Usos	Óleos Lubrificantes	Lubrificação de motores
	Asfaltos	Pavimentação

3.3. Derramamento de Petróleo e Derivados

Aproximadamente 450.000t de óleo e produtos derivados de petróleo são utilizados diariamente no Canadá, nos Estados Unidos ultrapassam os 4 milhões e no restante do mundo esta grandeza está em torno de 20 milhões (FINGAS, 2012). Segundo o relatório de sustentabilidade da PETROBRAS, nos últimos 4 anos, foram transportados no Brasil, em média, aproximadamente 136.000 t/dia de petróleo e derivados (óleo) (PETROBRAS, 2014), Figura 3.1.

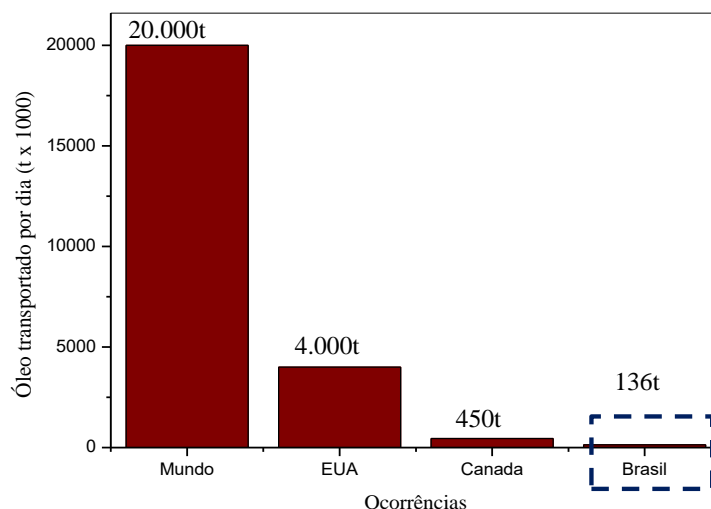


Figura 3.1. Quantidade média de óleo transportado diariamente no mundo (FINGAS, 2012; PETROBRAS, 2014).

A preocupação com os vazamentos de petróleo e derivados, bem como as suas consequências ambientais, vem sendo fortemente evidenciada desde o início da década de 1980, especialmente pelo trabalho efetuado pela Agência Ambiental Norte Americana (EPA - *Environmental Protection Agency*), que subsidiou diversas normas e procedimentos editados pela *American Society for Testing and Materials* (ASTM), e pela *American Petroleum Institute* (API), o que gerou leis contidas na constituição norte americana, que objetivam, além de outros tópicos, minimizar os impactos negativos causados ao meio ambiente.

O derramamento de petróleo gera, em todo o mundo, grandes impactos negativos, socioeconômicos e ambientais, apesar dos significativos avanços tecnológicos nas atividades de exploração, armazenamento e transporte de petróleo e derivados. A cada ano, cerca de 400.000t de óleo cru transportado são derramadas no mar (AL-MAJED *et al.*, 2012). Tanto o governo quanto a indústria trabalham na tentativa de reduzir os riscos dos vazamentos de petróleo, com legislações restritas e rigorosas e buscando novos procedimentos de operação e manutenção. FINGAS (2012) relataram que de 30 a 50% dos acidentes com derramamento de petróleo estão diretamente relacionados a falhas humanas e, destes, de 20 a 40% são causados por problemas nos equipamentos. O

custo para a limpeza do óleo derramado com tratamentos convencionais varia, em média, de US\$50/L a US\$400/L. ALI *et al.* (2012a) citaram que o custo de tratamento da água por processos de adsorção varia, em média, de US\$5/L a US\$200/L.

Alguns fatores podem agravar ou minimizar as consequências de um derramamento de óleo, dentre eles, o tipo de incidente, localização, volume, condições meteoceanográficas, características do produto, grau de sensibilidade dos ambientes atingidos, tipo de procedimento de limpeza adotado e eficiência nas ações de combate. A Figura 3.2 mostra dados sobre derramamentos de petróleo e derivados ocorridos no Brasil, entre 2008 e 2014, e a Figura 3.3, as características das ocorrências dos vazamentos (PETROBRAS, 2015).

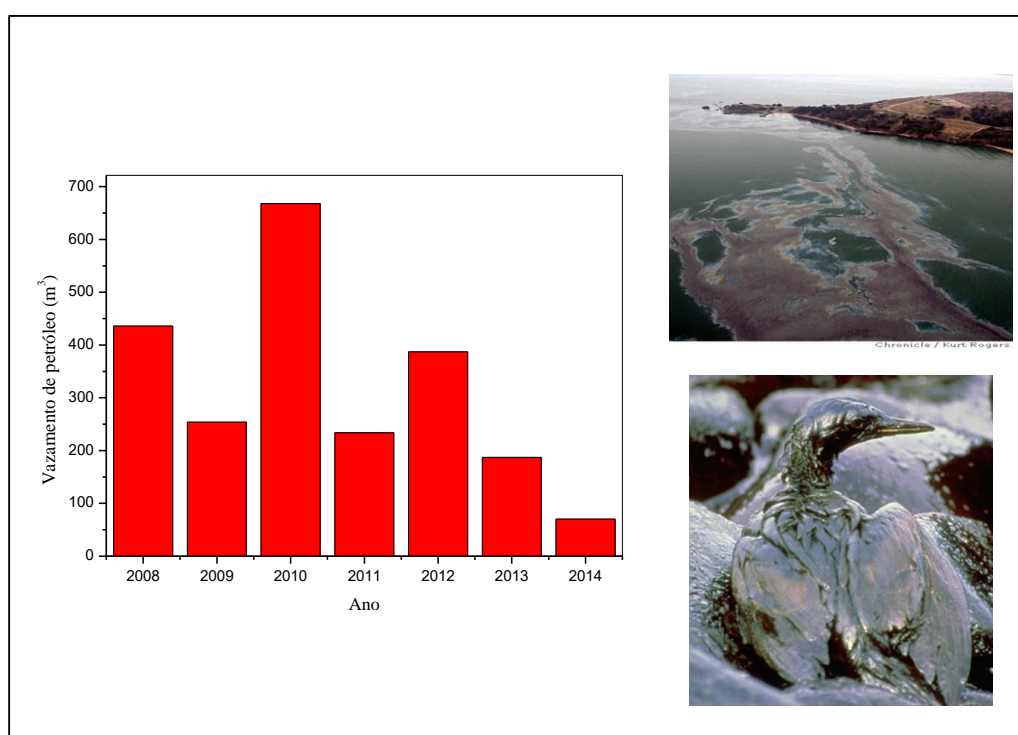


Figura 3.2. Vazamentos de óleo e derivados ocorridos no Brasil entre 2008 e 2014 (PETROBRAS, 2015) e imagens ilustrativas de impactos ambientais.

Apesar de várias investigações, ainda há dúvidas sobre uma técnica eficiente de remoção, recuperação e limpeza de derramamento de petróleo e derivados, levando em consideração as viabilidades técnica, econômica e ambiental. As extensas devastações causadas pelos acidentes conduzem à busca de novas estratégias de remediação, sendo

necessário o desenvolvimento de tecnologias para a limpeza e prevenção contra os vazamentos.

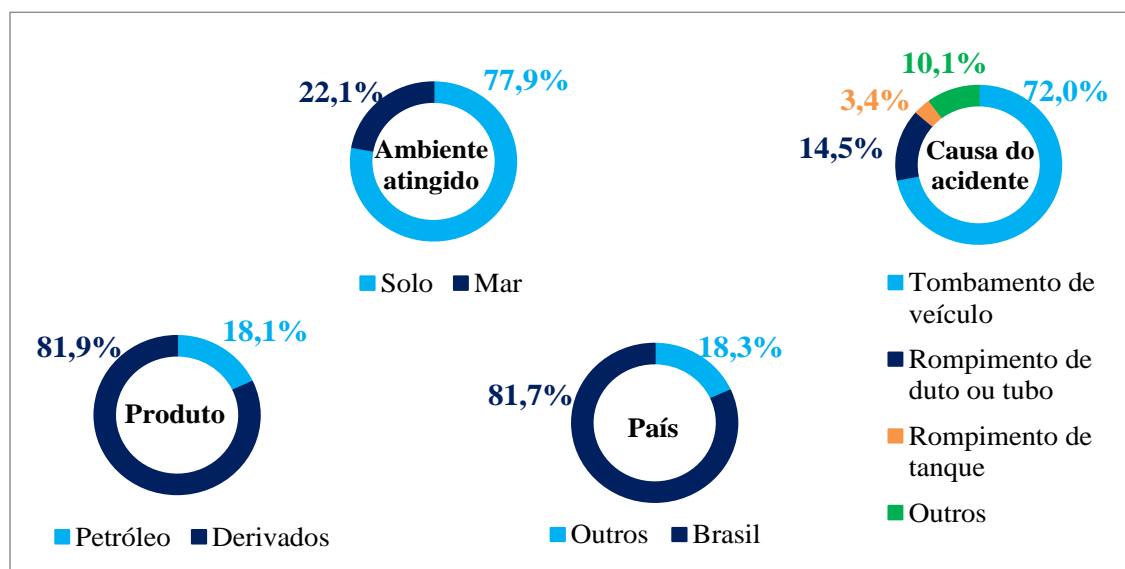


Figura 3.3. Características das ocorrências de vazamentos de petróleo e derivados no ano de 2015 (PETROBRAS, 2015).

3.4. Técnicas e Materiais para a Contenção e/ou Remoção de Petróleo e Derivados

Na indústria de petróleo, os planos de contingência disponíveis para mitigar os danos e os efeitos causados por um derramamento de óleo em águas ou solo incluem técnicas como a biorremediação (RON & ROSENBERG, 2014), filtração por membrana (TANSEL *et al.*, 1995 *apud* ELLES-PEREZ *et al.*, 2017), uso de dispersantes e incineração do óleo *in situ* (BERNINGER *et al.*, 2011, ITOPF, 2010a), uso de barreiras de contenção, além dos processos de adsorção.

Muitos estudos têm investigado adsorventes mais eficientes para a remoção de petróleo e hidrocarbonetos, tais como: bucha vegetal, fibra de coco, serragem, rejeitos folhosos (ANNUNCIADO, 2005), tecido de algodão hidrofobizado com silanos (BROWN, 2011), substratos de celulose (HUBBE *et al.*, 2013), materiais de grafeno hidrofobizados com alquilsilanos (LI *et al.*, 2013), polímeros (YUAN & CHUNG, 2012) e aerogéis de nanocelulose hidrofobizados (KORHONEN *et al.*, 2011).

NIKKHAH *et al.* (2015) estudaram a espuma de poliuretano (PU) contendo nanoargilas e KESHAVARZ *et al.* (2015) citaram a espuma de PU com nanotubos de carbono como materiais eficientes para remover óleo. SANTOS *et al.* (2016) desenvolveram espumas de poliuretano com carga de lignina. LI *et al.* (2015a) investigaram o poliuretano modificado com óxido de zinco e ácido palmítico e GUI *et al.* (2011) citaram a espuma de nanotubos de carbono para a remoção de compostos orgânicos. Materiais inorgânicos são também investigados na literatura como adsorventes de contaminantes orgânicos, tais como a vermiculita (MARTINS & FERNANDES, 1992; ALVES, 2009) e o concreto celular autoclavado (BELCHIOR *et al.*, 2012). ELLES-PEREZ *et al.* (2017) estudaram o compósito de silicato hidratado de cálcio e alumínio (faujasita) com carbono para remover óleo e citam que o processo de adsorção é vantajoso devido a sua alta eficiência e fácil manuseio. A Figura 3.4 mostra, de forma ilustrativa, um vazamento ocorrido em lago brasileiro.



Figura 3.4. Foto ilustrativa do vazamento de óleo no Lago Paranoá, Brasília, em 17/10/2013 (EMPRESA BRASIL DE COMUNICAÇÃO, 2013).

3.5. Processos de Adsorção

A adsorção é um processo de separação no qual certos componentes de uma fase são transferidos para a superfície de um sólido adsorvente (MCCABE *et al.*, 1993). O poluente aderido é chamado de adsorvato e a superfície sólida de adsorvente (ALI *et al.*, 2012a). Em alguns sistemas, o processo de adsorção pode ser acompanhado da absorção, ocorrendo a penetração de fluido na fase sólida, sendo mais apropriado o uso do termo sorção, que abrange os dois processos (ROUQUEROL *et al.*, 1999). A adsorção ocorre principalmente nas paredes dos poros ou em sítios específicos dentro da

partícula (RUTHVEN, 1984). O adsorvente tem a propriedade de reter seletivamente uma ou mais das espécies contidas inicialmente no fluido, e tal seletividade depende da natureza da superfície do adsorvente e do poder de interação com as moléculas adsorvidas (SOUZA, 2013). RABOCKAI (1979) define adsorção como um fenômeno que provoca variações na concentração interfacial de um componente de uma dada fase, relativamente à concentração desse mesmo componente no interior da fase.

O processo de adsorção pode ocorrer nas interfaces líquido-gás, líquido-líquido, sólido-gás e sólido-líquido. O contato entre as fases ocorre devido às interações entre elas. Se a fase líquida é composta por um líquido puro, devido às interações entre a fase líquida e a superfície do sólido ocorre, no equilíbrio, uma maior concentração das moléculas do líquido na superfície do sólido. Por outro lado, se na fase líquida existe uma mistura de substâncias, ocorre uma competição entre as moléculas do soluto, substância de menor proporção na mistura, e do solvente, componente de maior proporção da mistura pela superfície do sólido. Assim, haverá uma maior concentração das moléculas do soluto na superfície do sólido e uma maior concentração das moléculas do solvente no interior da solução (PERES, 2013; RABOCKAI, 1979).

Alguns estudos têm demonstrado que sólidos pouco porosos podem ser utilizados como adsorventes, caso haja afinidade entre os grupos químicos presentes na superfície do material e o adsorvato (OLIVEIRA *et al.*, 2008; OLIVEIRA & FRANCA, 2008). Quando um único componente está sendo adsorvido na superfície do sólido, diz-se estar ocorrendo adsorção monocomponente, porém, é pouco frequente a ocorrência deste tipo de sistema, sendo mais comuns os casos onde diferentes espécies competem pela superfície do sólido, denotando-se adsorção multicomponente.

No processo de adsorção, as moléculas encontradas na fase fluida são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas não compensatórias na superfície do adsorvente (CAMARGO *et al.*, 2005), tais como as ligações de hidrogênio, as interações dipolo-dipolo e as forças de London ou van der Waals. Essas forças são determinadas pela energia de adsorção, na qual uma molécula específica será adsorvida em relação a outras do sistema (SUZUKI, 1990).

O modo e as condições com que as fases interagem podem ser classificados como adsorção física ou adsorção química (RUTHVEN, 1984). A adsorção física, ou fisissorção, ocorre quando forças intermoleculares de atração entre as moléculas na fase fluida e as da superfície sólida são maiores que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido. As moléculas do fluido aderem à superfície do adsorvente sólido e fica estabelecido um equilíbrio entre o fluido adsorvido e a fase fluida. Já na adsorção química, ou quimissorção, as ligações químicas que se formam entre o adsorvente e o adsorvato envolvem o rearranjo ou compartilhamento dos elétrons do fluido que interage com a superfície do adsorvente (FOUST *et al.*, 1982; ALI *et al.*, 2012a).

3.5.1. *Fatores que Influenciam e Controlam a Adsorção*

A adsorção é controlada por vários parâmetros, como a temperatura, a natureza do adsorvato e adsorvente, juntamente com as condições experimentais de potencial hidrogeniônico (pH), a concentração inicial de contaminantes, o tempo de contato entre adsorvente e adsorvato (cinética de adsorção), a área superficial, o tamanho e volume de poros do adsorvente, bem como dos grupos funcionais presentes na superfície. A estrutura dos poros limita as dimensões das moléculas que podem ser adsorvidas e a área superficial específica disponível limita ou auxilia a quantidade de material que pode ser adsorvido. Outros parâmetros importantes relacionados aos adsorvatos para a eficiência da adsorção são a polaridade, a hidrofobicidade, o tamanho da molécula e íons relacionados pela natureza do grupo funcional presente (ANIA *et al.*, 2002; SALAME & BAANDORZ, 2003; ALVES, 2012). A matéria mineral do adsorvente (cinzas) pode prejudicar o processo de adsorção, já que pode preferencialmente adsorver água devido ao seu caráter hidrofílico (CASTILLA, 2004).

Muitos pesquisadores reportam o pH e os grupos funcionais como sendo os parâmetros mais importantes na influência e no controle da adsorção de íons metálicos e de soluções aquosas de compostos orgânicos e inorgânicos. Estes dois parâmetros determinam a natureza e a concentração iônica de espécies moleculares em solução (BANSAL & GOYAL, 2005). Em geral, o valor inicial do pH pode aumentar ou diminuir a capacidade em adsorver e tem efeito nas interações eletrostáticas. Tal efeito

do pH pode ser descrito tendo como base a influência de seu valor no ponto de carga zero (pH_{PCZ}). O aumento do pH da solução aumenta o número de sítios com cargas negativas, ampliando a atração entre compostos catiônicos e a superfície do adsorvente. O pH_{PCZ} pode ser utilizado como um índice da capacidade da superfície de se tornar carregada por cargas positivas ou negativas. Essa capacidade é controlada pelo pH da solução do sistema. Quando o pH da solução for menor que o pH_{PCZ} , o adsorvente irá interagir como uma superfície positiva. (TREYBAL, 1968; CASTILLA, 2004; QADA *et al.*, 2006).

3.6. Equilíbrio de Adsorção

As análises e os projetos dos processos de adsorção requerem o conhecimento dos dados de equilíbrio para o melhor conhecimento dos processos. Os dados de equilíbrio de adsorção demonstram os fundamentos físico-químicos e, assim, pode ser avaliada a aplicabilidade do processo de adsorção como uma operação unitária (KUMAR *et al.*, 2005 *apud* ALVES, 2012). Essa propriedade adsorptiva pode ser expressa por meio da quantidade da substância adsorvida por massa de adsorvente (Q_e) em função da concentração de adsorvato (C_e) em solução (OSCIK & COOPER, 1982; LETTERMAN, 1999). É possível traçar uma curva de concentração do soluto em função da fase fluida, à temperatura constante, e as curvas obtidas são denominadas isotermas de adsorção. Tais curvas mostram a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes em uma determinada temperatura. Portanto, diversos modelos de equilíbrio, especialmente os multicomponentes, têm sido desenvolvidos levando em conta a sua simplicidade e aplicabilidade (MALEK & FAROOQ, 1996). Para avaliar quantitativamente a adsorção através das isotermas, basta colocar em contato a solução contendo o componente a ser adsorvido em diferentes concentrações com massa fixa do adsorvente até atingir o equilíbrio. Por meio das leituras em espectrofotômetro de alíquotas das soluções, adquiridas em intervalos de tempo, pode-se obter a concentração em solução (C em $mg L^{-1}$) e a quantidade de material adsorvido (Q em $mg g^{-1}$). Os gráficos traçados quando o equilíbrio é estabelecido são as isotermas e podem apresentar-se de várias formas, fornecendo informações relevantes sobre o processo de adsorção (PERRY, 1998). A quantidade de

adsorvato por unidade de massa de material adsorvente (Q) obtida pode ser calculada de acordo com a Equação 3.1 (SHIMARDI *et al.*, 2016).

$$Q = (C_o - C) \times \frac{V}{m} \quad (3.1)$$

Onde:

C_o = concentração inicial do adsorvato (mg L^{-1});

C = concentração final do adsorvato ou no tempo t (mg L^{-1});

V = volume (L);

m = massa do material adsorvente (g).

A quantidade de remoção do adsorvato pode ser calculada pela Equação 3.2 (SHIMARDI *et al.*, 2016; VINHAL *et al.*, 2016):

$$\%E = \frac{(C_o - C)}{C_o} \times 100 \quad (3.2)$$

Onde:

E = remoção (%);

C_o = concentração inicial do adsorvato (mg L^{-1});

C = concentração final do adsorvato ou no tempo t (mg L^{-1}).

3.7. Isotermas de Adsorção

A isoterma de adsorção examina como o adsorvato interage com o adsorvente e como a adsorção varia com a concentração do adsorvato em um dado valor de pH e de temperatura (SUZUKI, 1990; LIU, 2006). Para representar os resultados de adsorção, utilizam-se as isotermas, que relacionam as quantidades adsorvidas por unidade de adsorvente à temperatura constante. Sendo assim, uma isoterma de adsorção representa a relação de equilíbrio entre a quantidade de material adsorvido e a concentração (líquidos) na fase fluida à temperatura constante. Dentre as que mais se aplicam para a

interface sólido-líquido, é possível citar as de Langmuir e Freundlich. O comportamento ou forma destas isotermas pode indicar características do adsorvente, do adsorvato e do processo de adsorção (RABOCKAI, 1979; DABROWSKI, 2001). Alguns tipos de isotermas de adsorção comumente encontrados são apresentados na Figura 3.5. De acordo com o tipo de adsorção, das forças predominantes, das características físico-químicas do adsorvato e das propriedades do sistema, a isoterma pode assumir formas diferentes. Quando a isoterma é linear, passando pela origem, a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido. Isotermas com a concavidade para baixo são ditas favoráveis, apresentando capacidade de remoção relativamente alta, mesmo em condições de baixa concentração de adsorvato na solução. Nesse caso, há uma diminuição da disponibilidade dos sítios de adsorção quando a concentração da solução aumenta. O caso especial de uma isoterma favorável é a isoterma irreversível, para a qual o conteúdo adsorvido é independente da concentração do adsorvato. Uma isoterma com a concavidade para cima é denominada desfavorável porque a quantidade adsorvida é baixa (MCCABE *et al.*, 1993; DO, 1998).

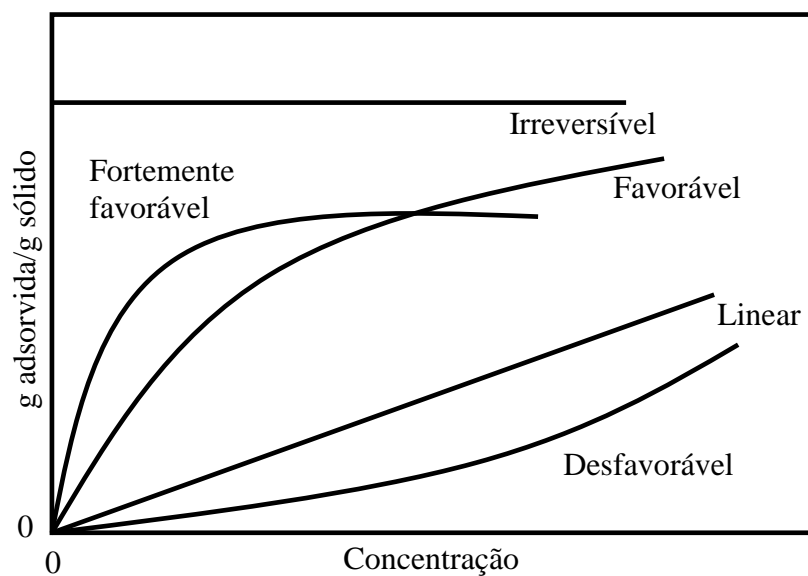


Figura 3.5. Isotermas de adsorção (adaptado de MCCABE *et al.*, 1993).

A isoterma de Langmuir, adsorção em monocamada (FOO & HAMEED, 2010), é um dos modelos mais simples para a representação das isotermas, e admite que a superfície do sólido consiste em certo número de sítios ativos, sobre os quais pode ocorrer a adsorção. Langmuir foi o primeiro a propor uma teoria coerente de adsorção em superfície plana. Para esse modelo devem ser feitas algumas considerações: a superfície de um sólido, homogênea, é constituída por um número finito de sítios de adsorção nos quais as moléculas se adsorvem; cada sítio tem a capacidade de adsorver apenas um átomo ou molécula (havendo formação de uma monocamada); todos os sítios possuem a mesma energia adsorviva e não existem interações entre moléculas adsorvidas em sítios vizinhos (RABOCKAI, 1979; BRANDÃO, 2006; SOUZA, 2013). Langmuir propôs ainda que a taxa de adsorção seria igual à taxa de dessorção da superfície no equilíbrio e que as interações entre a superfície do adsorvente e o adsorvato podem ser de natureza física e química (RABOCKAI, 1979; SOUZA, 2013). A isoterma de Langmuir é representada matematicamente pela Equação 3.3 e a linearização pela Equação 3.4 (NIKKHAH *et al.*, 2015; SHIMARDI *et al.*, 2016; SANTOS *et al.*, 2016):

$$Q_e = \frac{Q_m \times K_L \times C_e}{1 + K_L \times C_e} \quad (3.3)$$

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m K_L} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (3.4)$$

Onde Q_e é a quantidade do adsorvato no adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}), C_e é a concentração do adsorvato na solução após o sistema atingir o equilíbrio (mg L^{-1}), Q_m é a capacidade máxima de adsorção do material (mg g^{-1}), K_L é a constante de afinidade de Langmuir (L mg^{-1}), supondo-se uma monocamada do adsorvato sobre o adsorvente.

A isoterma de Langmuir não correlaciona de forma exata os resultados experimentais em muitos aspectos e isso se deve, dentre outros fatores, à heterogeneidade da superfície do adsorvente. No entanto, apesar das limitações, a equação se ajusta razoavelmente bem aos dados experimentais de muitos sistemas. Tal isoterma pode ser explicada em termos do parâmetro (R_L), denominado fator de separação, definido pela Equação 3.5, que indica a eficiência do adsorvente sob estudo. É um parâmetro adimensional e

possibilita avaliar a forma da isoterma: isoterma reversível ($R_L=0$); favorável ($0 < R_L < 1$); linear ($R_L=1$); ou desfavorável ($R_L > 1$) (FOO & HAMEED, 2010; SANTOS *et al.*, 2016).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \times C_o} \quad (3.5)$$

Em que C_o é a concentração inicial (mg L^{-1}) e K_L é a constante de Langmuir (L mg^{-1}).

A teoria de Freundlich preenche a limitação da equação de Langmuir por assumir que a adsorção em um ponto da superfície do sólido adsorvente não influencia a adsorção do sítio vizinho e que cada sítio pode reter mais de uma molécula do adsorvato. Trata-se de um modelo matemático introduzido como uma correlação empírica de dados experimentais, que considera a existência de uma estrutura em multicamadas e não prevê a saturação da superfície durante a adsorção. Este modelo também não limita a capacidade de adsorção, deixando a quantidade adsorvida tender para o infinito quando a concentração do adsorvato aumenta (SOUZA, 2013). A equação empírica de Freundlich, utilizada para descrever superfícies heterogêneas, é representada pela Equação 3.6 (SHIMARDI *et al.*, 2016; SANTOS *et al.*, 2016) e a linearização da isoterma de Freundlich pode ser representada pela Equação 3.7 (MOAWED *et al.*, 2015; VINHAL *et al.*, 2015).

$$Q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3.6)$$

$$\log Q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3.7)$$

Onde, Q_e é a quantidade do adsorvato no adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}), C_e concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}), K_F é a constante de Freundlich, característica do sistema e indicadora da capacidade de adsorção do adsorvente (mg g^{-1}), e n é a constante de Freundlich indicadora da intensidade de adsorção e está relacionada com a afinidade do adsorvato pela superfície do adsorvente. Quando $n > 1$ indica que a adsorção é favorável. A inclinação e a intercepção da regressão linear de $\log C_e$ vs $\log Q_e$ permite a determinação de n e K_F , respectivamente (SHIMARDI *et al.*, 2016). As constantes dependem de diversos fatores experimentais e estão relacionadas à

distribuição dos sítios ativos de adsorção e a capacidade de adsorção do adsorvente (SOUZA, 2013).

3.8. Cinética de Adsorção

HO & McKAY (1999) relataram que, pela cinética de adsorção, é possível prever a velocidade em que ocorre esse processo e também o tempo mínimo necessário de contato entre adsorvato e adsorvente para se atingir o equilíbrio. CHOONG *et al.* (2006) citaram que o mecanismo de adsorção pode ser descrito por três etapas, que são o transporte de soluto da solução por meio do líquido até a superfície adsorvente, a difusão do soluto no poro do adsorvente e a adsorção de soluto sobre a superfície no interior dos poros do adsorvente. A velocidade total do processo de adsorção será controlada pela etapa limitante, que consiste na velocidade mais baixa. A taxa global de adsorção será controlada pela etapa de difusão na superfície externa ou difusão no poro (UGURLU *et al.*, 2005; AKSU *et al.*, 2008 *apud* NETA, 2011).

A cinética de adsorção deve ser investigada, pois os adsorventes utilizados, em sua maioria, são porosos, e a velocidade global de adsorção é limitada pela capacidade das moléculas do adsorvato se difundirem para o interior da partícula. A velocidade de adsorção do adsorvato pode ser afetada pela temperatura, pH, concentração inicial, agitação, tamanho das partículas, distribuição dos poros e tipo de solução. Para avaliar o mecanismo que controla o processo de adsorção, vários modelos cinéticos podem ser testados para interpretar os dados experimentais (CHABANI & BENSMALI, 2005) e dentre os mais empregados para a maioria dos sistemas adsorvente-adsorvato, é possível citar o modelo de pseudoprimeira-ordem de Lagergren e o modelo de pseudossegunda-ordem (SHIMARDI *et al.*, 2016).

3.8.1. Cinética de Pseudoprimeira-ordem

Um dos primeiros modelos a descrever um sistema de adsorção líquido-sólido baseado na capacidade de adsorção do sólido foi proposto por Lagergren (1898), em que assumiu que a velocidade de remoção do adsorvato com o tempo é diretamente

proporcional à diferença na concentração de saturação e ao número de sítios ativos de sólido.

O modelo pode ser representado matematicamente por meio da expressão linearizada de Lagergren (Equação 3.8), em que pode ser determinada a velocidade de adsorção para um sistema líquido-sólido (CARVALHO *et al.*, 2010; NETA, 2011; LULE *et al.*, 2014).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{K_1}{2.303}\right) \times t \quad (3.8)$$

Onde q_e e q_t correspondem às quantidades de adsorvatos adsorvidos (mg g^{-1}) no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente, e K_1 corresponde à constante de velocidade de adsorção de pseudoprimeira-ordem (min^{-1}), que pode ser calculada a partir do coeficiente angular da reta obtida pelo gráfico de $\log(q_e - q_t)$ vs t .

3.8.2. Cinética de Pseudossegrunda-ordem

A Equação 3.9, na forma linearizada desenvolvida por HO & MCKAY (1998; 1999), define o modelo da pseudossegrunda-ordem, em que a velocidade da reação é dependente da quantidade do soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio, entretanto, prevê o comportamento cinético em toda a extensão do processo de adsorção (LULE *et al.*, 2014; VINHAL *et al.*, 2016; MOAWED *et al.*, 2015).

$$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{K_2 \times q_e^2}\right) + \left(\frac{1}{q_e}\right) \times t \quad (3.9)$$

A constante de velocidade de pseudossegrunda-ordem é representada por K_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) e as quantidades adsorvidas (mg g^{-1}) no equilíbrio e no tempo t (min) 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 (CARVALHO *et al.*, 2010; NETA, 2011).

3.9. Materiais Adsorventes Não Convencionais

MANDAL *et al.* (2016) estudaram o biochar, substância altamente aromática derivada da biomassa a partir de resíduos florestais, urbanos e lama de esgotos municipais, para ser utilizado como adsorvente de contaminantes orgânicos, dentre eles os pesticidas organoclorados atrazina e imidacloprid. CRAVEIRO *et al.* (2006) estudaram a quitosana a partir de quitina de carapaças de camarão para ser utilizada na remoção de hidrocarbonetos de petróleo. Os resíduos ou coprodutos das indústrias petroquímicas, por conterem alto teor de material carbonáceo, têm sido utilizados como precursores de carvão ativado em adsorventes.

BHATNAGAR *et al.* (2011) reportaram a lama vermelha, resíduo da indústria de alumínio, para ser utilizada como adsorvente de contaminantes de água (íons metálicos, compostos fenólicos e corantes). SOUZA (2013) avaliou a lama vermelha, constituída, principalmente, por sodalita, hematita, goetita, gibbsita e quartzo, como material adsorvente alternativo para a adsorção de derivados de petróleo, preferencialmente, benzeno, tolueno e xileno. ALI *et al.* (2012a) reportaram que as cinzas volantes, argilas e zeólitas podem ser utilizadas como adsorventes de pesticidas, hidrocarbonetos, fenóis, detergentes e óleos. A bentonita e a hidroxiapatita mesoporosa são capazes de adsorver compostos orgânicos tóxicos, como piridina e fenóis (BOUYARMANE *et al.*, 2010; MALUSIS *et al.*, 2010). CHOUMANE & BENGUELLA (2014) estudaram as argilas naturais de montmorillonita e outras zeólitas para serem utilizadas na remoção do agrotóxico acetamiprida em solução aquosa.

3.10. Resíduo de Catalisador do Processo de Craqueamento de Petróleo

Uma unidade *Fluidized Catalyst Cracking* (UFCC) objetiva, principalmente, converter gasóleos pesados, formados por componentes de alto peso molecular, tais como gasóleos provenientes da destilação a vácuo, em hidrocarbonetos mais leves, como o GLP. Nas unidades de UFCC, o processo de transformação se dá por meio da quebra das moléculas dos constituintes com a utilização de catalisadores, que é o elemento fundamental no processo de craqueamento catalítico fluidizado, pois é este que promove as rupturas e rearranjos das moléculas de hidrocarbonetos em condições mais

brandas de temperatura e de pressão, aumentando os rendimentos e a qualidade da gasolina e do GLP (GARCIA *et al.*, 2009). Os componentes básicos dos catalisadores são a zeólita, a alumina, o caulim e a sílica (AFONSO *et al.*, 2003). A Figura 3.6 mostra, de forma simplificada, os produtos do processo de craqueamento catalítico, em que o petróleo bruto entra, inicialmente, na torre de destilação atmosférica e gera os produtos GLP, nafta petroquímica, querosene e diesel. Outros produtos formados a partir da destilação atmosférica (59%) são encaminhados para a torre de destilação a vácuo e os gasóleos produzidos seguem para a UFCC, onde, além dos hidrocarbonetos, é gerado também o resíduo de catalisador RC.

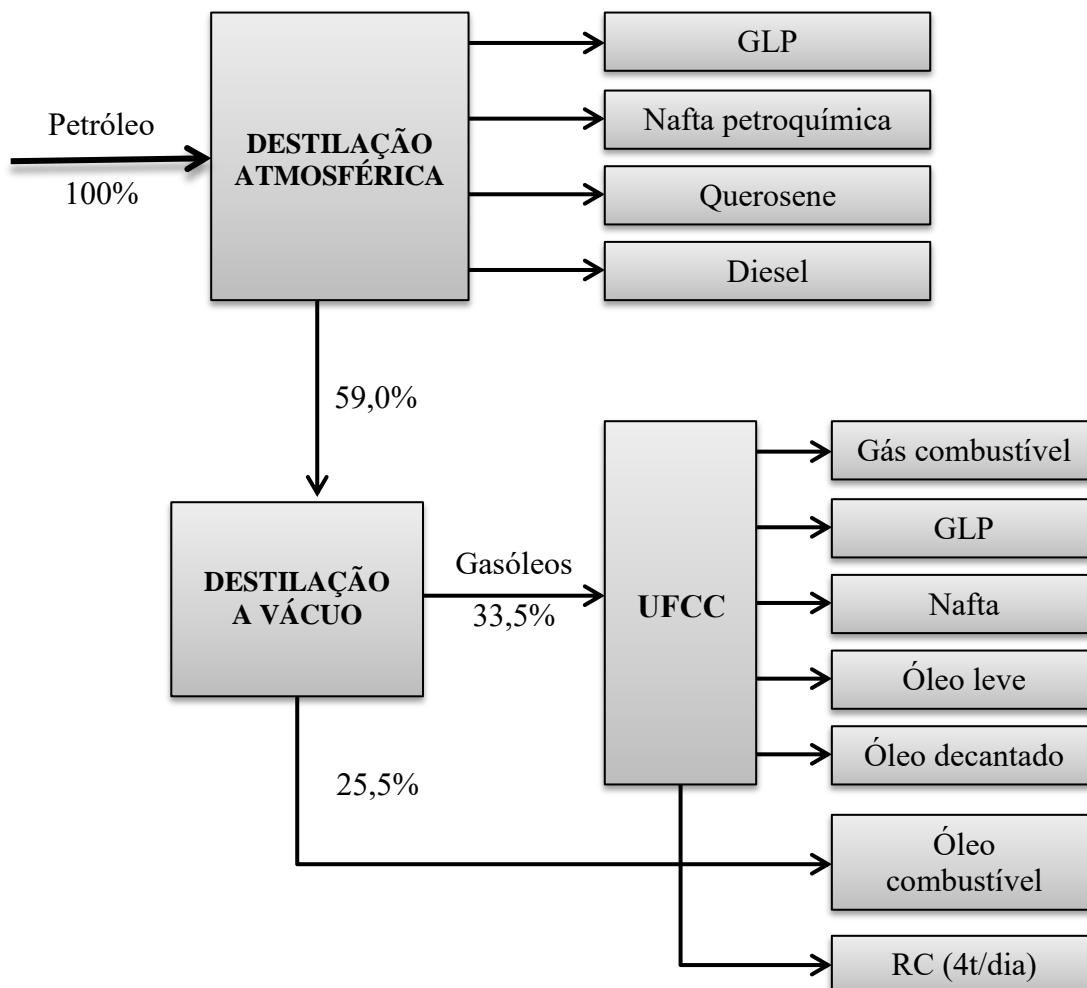


Figura 3.6. Representação esquemática do processo de geração do resíduo RC (Informação Pessoal REFINARIA GABRIEL PASSOS - REGAP, 2014).

Algumas propriedades físico-químicas do FCC estão listadas na Tabela 3.2. O material particulado FCC, derivado do inglês, *Fluid Catalytic Cracking*, recebe a denominação quanto a sua função de material para craqueamento catalítico de frações de petróleo e derivados, sendo constituído quimicamente, de modo predominante, por uma mistura composta de alumino-silicatos (óxidos de Al e Si), zeólitas e elementos como V, Ni e terras raras, tendo como fabricante no Brasil a Fábrica Carioca de Catalisadores S.A. (FCC/S.A.) A Figura 3.7 mostra a composição química do catalisador (FCC, 2014) e uma imagem fotográfica do mesmo obtido da Petrobras.

Composição Química (%p/p) do FCC	
Sílica	35 – 60
Na ₂ O	0,1 – 0,4
Fe ₂ O ₃	0,3 – 0,8
La ₂ O ₃	0,0 – 6
Alumina	35 - 60



Figura 3.7. Composição química do catalisador (Fábrica Carioca de Catalisadores S/A, 2014) e imagem fotográfica de FCC adquirido da Petrobras.

Tabela 3.2. Dados das propriedades físico-químicas do material FCC (Fábrica Carioca de Catalisadores, FCC S/A, 2014).

Propriedades do FCC	
Área Superficial	250 – 400 m ² g ⁻¹
Volume de poros	0,3 – 0,4 mL g ⁻¹
Diâmetro médio das partículas	70 – 90 μm
Densidade aparente	0,70 – 0,85 g mL ⁻¹
Ponto de fusão	Maior que 1200 °C

De acordo com *Interpretation of Equilibrium Catalyst Data Sheets* (2015), o RC apresenta uma variação de área superficial de 80-200 m² g⁻¹ e densidade aparente de 0,7-1,0g cm⁻³. Os componentes químicos são a sílica SiO₂ (46% p/p), alumina Al₂O₃ (38% p/p) e, em menores proporções (% p/p), óxidos de Na (0,20-1,0), Fe (0,10-0,60), Ti (0,61-1,02), C (0,05-0,15), além de quantidades muito pequenas de Cu, V e Ni (<0,5%).

O resíduo de catalisador regenerado, quando já passou por um ciclo no conversor, é um material particulado de coloração acinzentada clara, Figura 3.8, e apresenta um teor de coque que varia de 0,1 a 5% p/p (PEDROSO, 2012). Segundo a Norma de Classificação de Resíduos 10.004/2004, o RC é classificado como Classe II (CUNHA, 2012). A Figura 3.9 mostra a morfologia do resíduo estudado por PAYÁ *et al.* (2003), com partículas de formas arredondadas, porém com morfologias bastante irregulares (a) 200X, (b) 500X e a estrutura interna de poros, (c) 2000X e (d) 5000X evidenciando alta porosidade.



Figura 3.8. Imagem fotográfica do resíduo de catalisador adquirido da Petrobras.

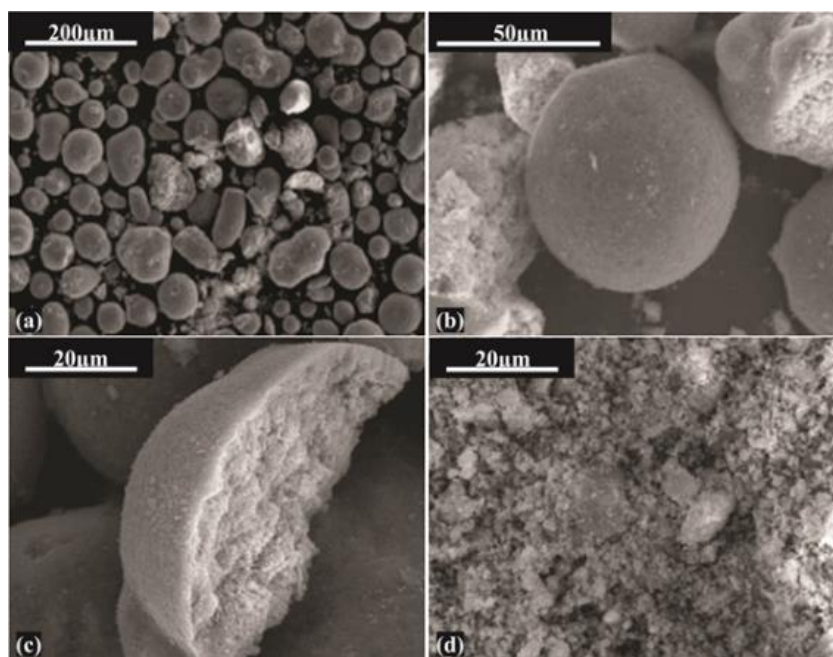


Figura 3.9. Imagens de microscopia eletrônica de varredura do resíduo de catalisador (RC) (a), (b), (c) e (d) (PAYÁ *et al.*, 2003).

Uma das grandes aplicações do resíduo do catalisador (RC) é em fábricas de cimento devido as suas excelentes propriedades como material pozolânico de alta reatividade (SORIANO *et al.*, 2016). MONZÓ *et al.* (2004) estudaram a mistura do resíduo de catalisador com cimento Portland tipo I e cinzas volantes de termoelétricas para obtenção de concreto de alto desempenho e NEVES *et al.* (2015), o efeito da incorporação do resíduo sobre a durabilidade do concreto. BASALDELLA *et al.* (2006) estudaram o resíduo de catalisador para a síntese de zeólitas e GARCIA *et al.* (2009), para fabricação de blocos cerâmicos, já que o material apresenta teor de alumina e sílica satisfatório para a manufatura de refratários. TASHIMA *et al.* (2012) investigaram o material particulado como fonte de alumino-silicato na produção de geopolímeros.

3.11. Modificadores de Superfície

As tecnologias atuais requerem materiais com combinação de propriedades que, muitas vezes, não são encontradas nos materiais convencionais. As interfaces quimicamente funcionalizadas e estruturadas são de interesse para diversas aplicações técnicas. O desenvolvimento de métodos químicos inovadores para a otimização de propriedades de

superfície, o acoplamento específico, a adsorção de moléculas ou de grupos moleculares são estudos atuais investigados pelos pesquisadores (GLIEMANN, 2012).

A funcionalização de superfícies pode ser definida como o tratamento químico que introduz grupos funcionais em uma superfície, facilitando subsequentes interações, imobilizações ou ligações com materiais de interesse (ASSIS & PATERNO, 2011). A inovação da modificação química da superfície inorgânica é associar as propriedades da matriz com aquelas do agente modificador imobilizado covalentemente na superfície, uma alternativa para o desenvolvimento de novos materiais adsorventes. O material final apresentará características melhoradas em relação à matriz inorgânica precursora, como resistência mecânica, térmica, química, porosidade e da parte orgânica incorporada, grupos funcionais específicos, conforme a aplicação desejada.

De acordo com a funcionalidade do grupo ancorado, é possível alterar uma superfície hidrofílica para hidrofóbica ou lipofílica. As propriedades hidrofóbicas e hidrofílicas de uma superfície são caracterizadas por fatores tais o como ângulo de contato líquido/superfície, a energia de superfície e a rugosidade da superfície. Quando uma gota de um líquido entra em contato com uma superfície sólida, o ângulo formado entre o plano tangente a esta gota e o plano contendo a superfície é denominado ângulo de contato, conforme ilustrado na Figura 3.10.

A equação de Young (Equação 3.10) é usada para descrever o ângulo de contato entre um líquido, seu vapor e superfícies (ALLAIN *et al.* 1985; ARKLES, 2011).

$$\gamma_{SG} - \gamma_{SL} = \gamma_{LG} \times \cos \theta \quad (3.10)$$

Sendo γ_{SG} = energia livre de interface sólido vapor;

γ_{SL} = energia livre de interface sólido líquido;

γ_{LG} = energia livre de interface líquido vapor;

θ = ângulo de contato.

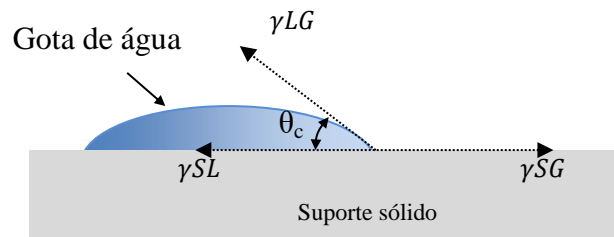


Figura 3.10. Representação esquemática do ângulo de contato.

A hidrofilicidade é caracterizada pelo baixo ângulo de contato e alta energia de superfície, enquanto a hidrofobicidade é caracterizada pelo elevado ângulo de contato e baixa energia de superfícies. Pelo ângulo de contato com a água, é possível determinar diferentes interações da superfície/água, tais como molhabilidade, adsorção, tensão superficial e propriedades de adesão (BROW, 2011).

A Figura 3.11 ilustra a medida do ângulo entre uma superfície lisa e um substrato modificado com um agente de acoplamento hidrofóbico.

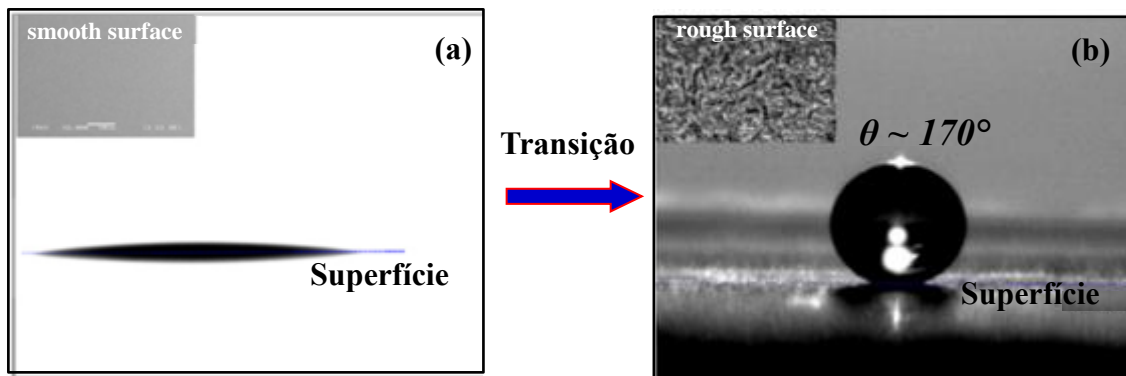


Figura 3.11. Medida do ângulo de contato entre uma superfície lisa (a) e substrato modificado, superfície rugosa (b) (JRADI *et al.*, 2011).

Os materiais orgânicos-inorgânicos obtidos pela técnica sol-gel têm recebido especial atenção de pesquisadores em função da possibilidade de incorporação de polímeros orgânicos em matrizes inorgânicas, com formação de materiais compósitos que preservam as propriedades de cada componente. O método sol-gel pode ser usado para a

preparação de nanopartículas de sílica, alumina, sulfeto de cádmio, maghemita, óxido de níquel, óxido de titânio, sulfeto de zinco, dentre outros materiais inorgânicos (ALI *et al.*, 2012a). Os organosilanos são preferencialmente depositados em superfícies utilizando o processo de funcionalização por sol-gel, que ocorre, geralmente, em quatro estágios, que são a hidrólise, a condensação ou polimerização dos monômeros para formar cadeias e partículas, o crescimento das partículas e a aglomeração das estruturas poliméricas, seguido da formação de redes que se estendem pelo meio líquido, resultando em espessamento e formando um gel. As reações de hidrólise e condensação são fortemente dependentes do pH (WANG & BIERWAGEN, 2009). Os materiais funcionalizados por sol-gel são geralmente sintetizados à temperatura ambiente, por líquidos precursores, tais como alcóxidos de silício, sob condições controladas. A síntese é geralmente realizada em um cosolvente orgânico, alcóxissilanos não solúveis em água, por meio de reações simultâneas ou sequenciais de hidrólise e policondensação, liberando água e/ou álcool (CIRIMINNA *et al.*, 2013). O processo da hidrólise e condensação é ilustrado pela Figura 3.12.

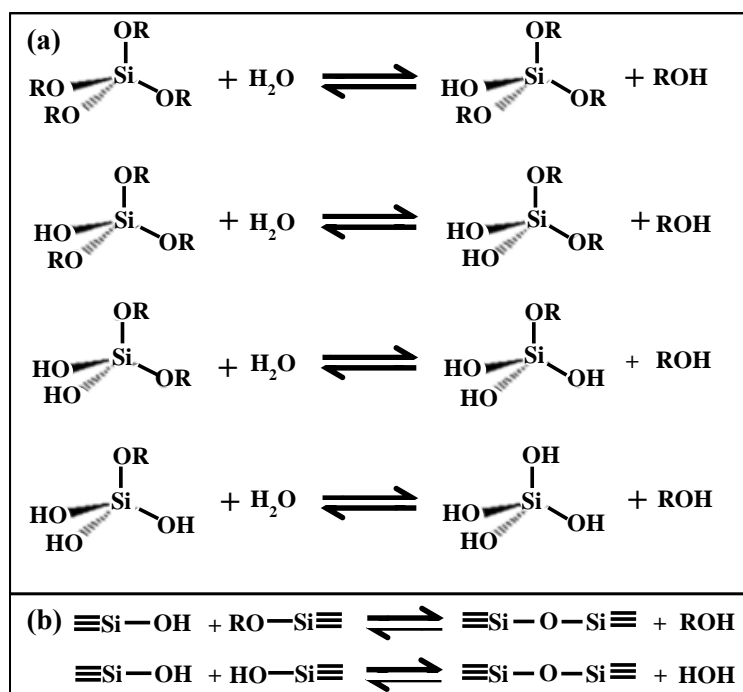


Figura 3.12. Hidrólise e condensação compreendida na rota sol-gel de materiais inorgânicos derivados de silício (WANG & BIERWAGEN, 2009).

3.11.1. *Tratamentos Interfaciais com Agente de Acoplamento Organosilano*

Os silanos, de fórmula geral $\text{Si}_n\text{R}_{2n+2}$, são compostos químicos que podem reagir com substratos inorgânicos para formar ligações covalentes estáveis, modificando as suas propriedades, dentre elas a hidrofobicidade, a adesividade, a adsorvidade e a hidrofiliabilidade. Nos agentes silanos, podem existir ligações siloxano (Si-O-R) de elevada estabilidade, formadas na interface, prevenindo o desacoplamento durante o envelhecimento e uso de compósito. Uma variedade de superfícies modificadas com o uso de agentes silanos passou a despertar interesse para aplicações nas áreas de adsorção e catálise. O processo de modificação química consiste na imobilização de moléculas de organosilano, compostos que contêm ao menos uma ligação C-Si, modificado com grupos funcionais específicos. Os agentes de acoplamento de silano alteram as propriedades hidrofílicas e/ou hidrofóbicas, mudando a energia da superfície do substrato, bem como seu ângulo de contato com a água. A eficiência com que o silano reticula na superfície do substrato e com outras moléculas de silano pode ser afetada pelo pH, concentração, tempo de reação e íons contidos na solução (PLUEDDEMANN, 1982; FONSECA & AIROLDI, 2003; BROW *et al.*, 2011).

As moléculas de silano contêm grupos hidrolisáveis e, pelo menos, um grupo organofuncional, ambos ligados a um átomo de silício (BROW *et al.*, 2011). A fórmula típica dos silanos, mostrada na Figura 3.13 (a), representa o R como um grupo orgânico não hidrolisável (organofuncional), com o objetivo de promover as funções desejadas e o X como um grupo hidrolisável, um alcoxi (especialmente metoxi e etoxi), aciloxi, halogênio ou amina, capaz de formar ligações covalentes com materiais inorgânicos, por meio de reações de hidrólise e condensação. A Figura 3.13 (b) mostra exemplo do agente de acoplamento aminosilano, com grupo organofuncional e grupos alcoxi hidrolisáveis. Tais agentes tendem a depositar-se como películas poliméricas ao longo do substrato, aumentando a funcionalidade orgânica.

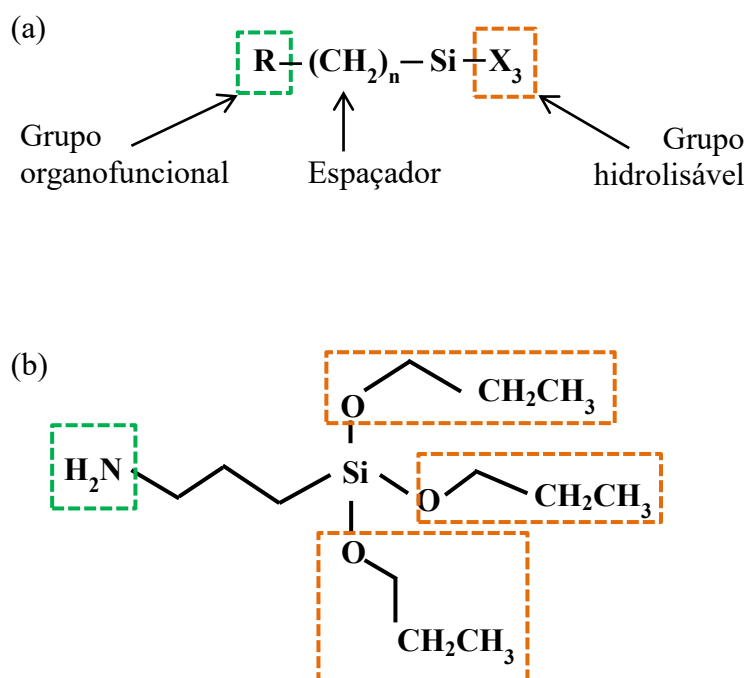


Figura 3.13. Fórmula geral dos agentes silanos (a) e fórmula do 3-APTES (adaptado de KATHI *et al.*, 2009; BROW *et al.*, 2011).

ARKLES, 2011 reporta que a formação da ligação entre o silano e o substrato inorgânico pode ser dividida em quatro etapas (Figura 3.14). A primeira etapa (a) ocorre com a hidrólise dos três grupos hidrolisáveis, seguida da condensação (b), formando oligômeros siloxanos, os quais se ligam por ligações de hidrogênio (c) aos grupos OH dos substratos. Por fim, ocorre a secagem ou cura quando as ligações de hidrogênio são convertidas em ligações covalentes (d) com a liberação de moléculas de água. Embora descritas sequencialmente, estas reações podem ocorrer simultaneamente.

Na interface, apenas uma ligação covalente é formada para cada molécula de silano, ficando os dois demais grupos condensados (entre si) ou livres. O grupo orgânico R permanece disponível para interações físicas e químicas com outras fases. Pode-se verificar a importância das características do substrato para a obtenção da estabilidade de ligações desejadas. Os substratos fundamentados na estrutura tetraédrica dos silicatos (sílica, quartzo e vidro) são os mais apropriados para as ligações dos silanos aos materiais inorgânicos, uma vez que grupos silanóis estão disponíveis, levando a formações das ligações siloxanos estáveis (Si-O-Si) (ARKLES, 2011). Em geral, os ensaios para a funcionalização de argilominerais são conduzidos na presença de solventes orgânicos como o metanol (SAYILKAN *et al.*, 2004), tolueno ou xileno (MERCIER & DETELLIER, 1995; ALKAN *et al.*, 2005).

As propriedades do silano organo-funcional devem corresponder à reatividade do material com grupos apropriados de silano para reagir com o mesmo. Na Figura 3.15 é mostrada a estrutura de uma rede polimérica, criada por um silano organo-funcional, na interface entre um substrato inorgânico, vidro, mineral, metal (Si, Al, Fe, dentre outros) e um polímero orgânico. A formação de uma rede polimérica na interfase limite explica, provavelmente, a melhor aderência observada com polímeros termoplásticos (DE BUYL, 2012).

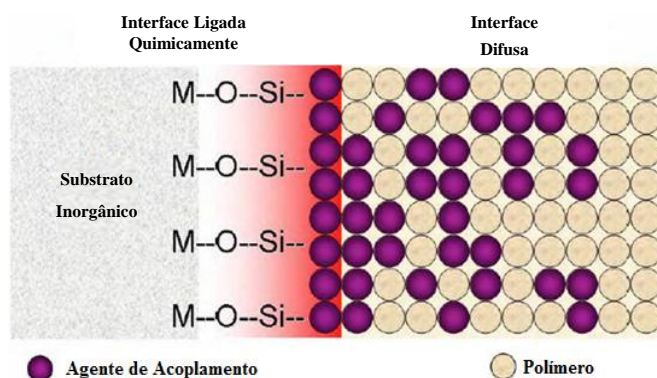


Figura 3.15. Estrutura de uma rede polimérica criada por um silano organo-funcional na interface entre um substrato inorgânico e um polímero orgânico (adaptado de DE BUYL, 2012).

Estudos realizados por GUIMARÃES (2007) reportaram a síntese de materiais híbridos nanoestruturados a partir da funcionalização de argilas smectitas com os grupos funcionais amino (NH₂) para aplicação em processos de adsorção. As etapas de modificação propostas basearam-se na reação química entre as hidroxilas superficiais das argilas e os grupos hidrolisáveis do silano (3-aminopropiltriétoxissilano) na presença de tolueno ou solução alcoólica sob refluxo. A funcionalização modificou a natureza da argila altamente hidrofílica para hidrofóbica e organofílica.

MARQUES *et al.* (2013) estudaram a funcionalização de superfícies de vidro (alta concentração de sílica) com 3-aminopropiltriétoxissilano, com o intuito de depositar e imobilizar enzimas bioativas para construir biossensores de glicose em três dimensões, utilizando o processo sol-gel à temperatura ambiente.

3.12. Agrotóxicos e seus Impactos Negativos

Os agroquímicos têm sido amplamente utilizados em todo o mundo, a fim de prevenir danos causados por pragas e contribuir para uma alta produtividade dos alimentos. Entretanto, o seu uso incorreto e indiscriminado leva à contaminação dos sistemas aquáticos, principalmente devido a sua descarga em corpos d'água naturais, causando um dos maiores problemas da sociedade moderna (VINHAL *et al.*, 2016). O Brasil atua no mercado de pesticidas como um dos principais consumidores do mundo e o maior da América do Sul. Em 2009, o país se tornou o maior consumidor mundial de agrotóxico, ultrapassando um milhão de toneladas, o que equivale a um consumo médio de 5,2 kg de pesticida por habitante (INCA, 2015).

A legislação brasileira, Lei Federal nº 7.802 de 11/07/89, regulamentada pelo Decreto 4074 de 04/11/2002 (BRASIL, 2002) define o termo agrotóxico como:

os produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos destinados ao uso nos setores de produção, armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas nativas ou plantadas e de outros ecossistemas e também em ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora e da fauna, a fim de preservá-la da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, bem como substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores do crescimento.

Os agrotóxicos podem ser classificados, preferencialmente, como inseticidas (pertencentes aos grupos químicos organofosforados, carbamatos, organoclorados e piretróides), fungicidas e herbicidas, que combatem ervas daninhas (PEREIRA, 2011). Os pesticidas organoclorados são considerados um dos mais perigosos poluentes ambientais devido a sua estabilidade química e resistência à degradação ambiental, além de serem disruptores endócrinos e cancerígenos. A Agência de Proteção Ambiental e a Organização Mundial de Saúde relatam que os organoclorados são compostos tóxicos. MULLER *et al.* (2017) citaram que, desde a década de 1970, um número crescente de compostos organoclorados foram restringidos ou proibidos devido a sua persistência ambiental e possíveis danos sobre seres humanos.

3.12.1. *Contaminantes Organoclorados, Clorobenzeno e Atrazina*

Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), órgão responsável no âmbito do Ministério da Saúde por avaliar a toxicidade dos agrotóxicos e seus impactos à saúde humana, o DDT foi o precursor dos organoclorados. Sintetizado por Zeidler (1874), por seu potente efeito inseticida, baixa solubilidade em água e alta persistência no ambiente, foi a base para o desenvolvimento da síntese química de organoclorados largamente introduzidos em meados da década de 40 do século XX. O DDT foi usado durante e após a segunda guerra mundial para o combate aos mosquitos vetores da malária e do tifo e, apesar da ação inseticida, apresenta poder residual, pois o produto permanece no ambiente por longos períodos de tempo, produzindo metabólitos tóxicos decorrentes de degradação no ambiente, por vezes mais tóxico que o próprio ingrediente

ativo (ANVISA, 2017). O grande sucesso desse produto no combate às pragas fez com que novos compostos organossintéticos fossem produzidos, fortalecendo a indústria de agroquímicos. O DDT, entretanto, tem a capacidade de penetrar na cadeia alimentar, acumulando-se nos tecidos gordurosos dos animais, inclusive do homem, e aumentando o risco de causar câncer e de danos genéticos. Desta forma, atingia não somente as pragas, mas um número indeterminado de outras espécies, e permanecia tóxico no ambiente mesmo com sua diluição pela chuva, sendo que as espécies contaminadas poderiam migrar para outros ambientes, levando os possíveis riscos de contaminação para alvos bem distantes de sua origem (SOARES, 2010).

O clorobenzeno, utilizado na produção do pesticida DDT, tem a sua liberação no ambiente associada à volatilização devido ao uso do composto como solvente para a produção de agrotóxicos. A Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC) classifica derivados de clorobenzeno como prováveis carcinogênicos (COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO - CETESB, 2012). Apesar do uso do DDT ter sido proibido no Brasil há muitos anos, ele ainda é monitorado por empresas e entidades públicas, tais como os laboratórios oficiais do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Laboratório Nacional Agropecuário (LANAGRO) e FUNED (Fundação Ezequiel Dias). O valor máximo de DDT permitido pela legislação brasileira, segundo a Portaria do Ministério da Saúde nº2914/2011, correspondente ao padrão de potabilidade para substâncias químicas que representam risco à saúde é de $2\mu\text{g L}^{-1}$.

As propriedades das triazinas foram descobertas em 1952, com estudos realizados no crescimento seletivo de plantas. Essas substâncias foram introduzidas como herbicidas em 1954, sendo que o primeiro produto estudado foi a clorazina, utilizada na destruição da vegetação que crescia nos cultivos de algodão, tomate, cebola e batata. Posteriormente, foram incluídas outras triazinas, como a simazina, atrazina, terbutilazina, propazina e prometrona (JAVARONI *et al.*, 1999; SANLAVILLE *et al.*, 1996 *apud* PEREIRA, 2011). O Brasil emprega elevadas quantidades de herbicidas triazínicos nas culturas da cana-de-açúcar e milho. Das 150.000 toneladas/ano dos pesticidas consumidos, somente a cultura de cana-de-açúcar vem consumindo acima de 20.000t, que representa em torno de 13% do total. Nos Estados Unidos, os herbicidas

triazínicos atrazina, simazina, propazina e ametrizina são usados há mais de 30 anos e representam 12% de todos os pesticidas empregados em culturas de milho, sorgo, cana-de-açúcar e abacaxi, segundo WINTERLIN *et al.* (1989) *apud* PEREIRA (2011).

Entre os herbicidas triazínicos, a atrazina, pesticida organoclorado, $C_8H_{14}ClN_5$, é um dos mais utilizados no mundo, principalmente nos países produtores de grãos, como Argentina, Estados Unidos e Brasil. É classificado como herbicida sistêmico, seletivo e utilizado no controle pré e pós-emergente de ervas de folhas largas, principalmente nas culturas de milho, cana-de-açúcar e soja (JAVARONI *et al.*, 1999; OCHI, 2006). Tal herbicida, muito utilizado também em culturas de abacaxi (ANVISA, 2016), é formado por um anel aromático heterocíclico clorado e N-alquilado e não é facilmente biodegradado. É um composto polar, fracamente básico e sua estabilidade pode ser explicada pela configuração eletrônica de seu anel heterocíclico (JAVARONI *et al.*, 1999). Sendo assim, esse pesticida se tornou um produto de grande interesse ambiental pelos pesquisadores por possuir uma baixa biodegradabilidade e alto potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas, além de elevada persistência e estabilidade química no solo e sedimentos devido a sua alta capacidade de adsorção em argilas e materiais carbonáceos (PEREIRA, 2011). Tendo em vista a sua longa meia-vida, mobilidade aparente, solubilidade moderada na água e grande potencial de lixiviação, a atrazina é frequentemente detectada acima dos limites permitidos pela legislação nas águas superficiais, subterrâneas e potáveis (CHEN *et al.*, 2011; LIU *et al.*, 2014). A EPA classificou-o como um potencial composto cancerígeno humano (PREMAZZI & STECCHI, 1990; BELLUCK *et al.*, 1991; EPA, 2006 *apud* SHIRMARDI 2016). É solúvel em alguns solventes orgânicos como éter, acetona, benzeno, clorofórmio, etanol, acetato de etila e metanol. O limite máximo de atrazina permitido pela legislação para águas potáveis, adotado pela União Européia, é de $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ (MOAWED *et al.*, 2015; SHIRMARDI *et al.*, 2016) e o máximo regulamentado no Brasil pela Portaria do Ministério da Saúde n° 2914/2011 correspondente ao padrão de potabilidade para substâncias químicas que representam risco à saúde é de $2 \mu\text{g L}^{-1}$. A Tabela 3.3 apresenta propriedades físico-químicas da atrazina (PEREIRA, 2011; SHABEER *et al.*, 2015).

Tabela 3.3. Propriedades físico-químicas da atrazina.

Parâmetro	
Grupo químico	triazinas
Fórmula molecular	C ₈ H ₁₄ ClN ₅
Massa molar	215,68 g mol ⁻¹
Solubilidade em água (22 °C)	33 mg L ⁻¹ (a)
Pressão de vapor	3,0 x 10 ⁻⁷ mmHg
Volatilidade	baixa
pKa	1,7
log K _{OW} *	2,75
Toxicidade	LD50 oral ratos=1869 mg kg ⁻¹ LC50 inalação>5,8 mg L ⁻¹ LC50 dérmica>2000 mg kg ⁻¹

K_{OW}*: coeficiente de partição octanol-água, que representa a tendência da distribuição de um produto químico orgânico entre as fases orgânica e aquosa (PEREIRA, 2011).

O trifluralin (C₁₃H₁₆F₃N₃O₄), herbicida também muito investigado na literatura, é controlador de espécies indesejáveis de ervas daninhas e pode ser responsável por tumores malignos nos rins e tireóides. Devido a sua alta toxicidade, a Agência de Proteção Ambiental (EPA) classificou o trifluralin como carcinogênico humano e foi banido na União Européia desde 2008, devido aos danos em peixes e outros seres aquáticos (KYRIAKOPOULOS *et al.*, 2005; LULE *et al.*, 2014).

3.12.2. Técnicas e Materiais Adsorventes para Remoção de Agrotóxicos

Várias técnicas têm sido relatadas na literatura para a remoção de agrotóxicos, dentre elas, a extração em fase sólida (HOU *et al.*, 2014; ARIAS *et al.*, 2014; VINHAL *et al.*, 2016), cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa, microextração líquido-líquido (DASGUPTA *et al.*, 2011; LI *et al.*, 2015c; GALDOS-RIVEROS *et al.*, 2012), e cromatografia líquida de alta resolução com detector de ultra violeta (HPLC-UV) (ZHAO *et al.*, 2008).

Além das técnicas supracitadas, muitos tipos de sorventes têm sido investigados para remoção de agrotóxicos em solução aquosa. Os estudos conduzem ao desenvolvimento de novos adsorventes de fácil disponibilidade e recuperação, baixos custos e sem riscos de uso (LU *et al.*, 2011; SHATTAR *et al.*, 2016). O método de adsorção é vantajoso na remoção de pesticidas organoclorados em água. A remoção do herbicida atrazina foi investigada com diversos tipos de sorventes como os resíduos agrícolas (cascas de arroz, compósito de lodo de esgoto e semente de girassol) (ROJAS, *et al.*, 2014), zeólitas (JAMIL *et al.*, 2011), silicato de alumínio e montmorillonita (BELZUNCES *et al.*, 2016), compósitos de carvão ativado com óxidos de magnésio e zinco (SHIRMARDI, 2016). KONSTANTINOOU *et al.* (2000) descreveram a adsorção e dessorção da atrazina utilizando como adsorventes resíduos de cinzas volantes em efluentes industriais e solos contaminados. SHABEER *et al.* (2015) estudaram a remoção de multi-pesticidas, dentre eles a atrazina e o DDT, por meio de uma combinação do processo de tratamento coagulação-adsorção, utilizando como adsorventes a bentonita, o aluminossilicato e a montmorillonita.

MOAWED *et al.* (2015) descreveram que a espuma de poliuretano (PU) apresenta propriedades químicas e físicas adequadas para a sorção de contaminantes orgânicos e inorgânicos. VINHAL *et al.* (2015) reportaram que as espumas de PU apresentaram elevada eficiência de sorção, resistência química e térmica e capacidade de reter vários tipos de contaminantes, dentre eles o herbicida paraquat, devido à presença de grupos polares e não-polares em suas estruturas. Outros estudos são relatados sobre sorventes obtidos a partir da modificação da superfície ou estrutura da espuma de poliuretano como MOAWED *et al.* (2015) que investigaram PU funcionalizado com ácido tânico por meio de grupos azo (N=N) e citaram que o caráter ácido conferido por tais modificações torna o PU adequado para a remoção de compostos orgânicos básicos, como por exemplo, pesticidas de triazina. MOAWED *et al.* (2016) investigaram a espuma de PUF com a superfície modificada com ácido clorídrico para detectar e remover pesticidas organoclorados de águas residuais, dentre eles o DDT.

PINTO *et al.* (2013) citaram que uma desvantagem dos adsorventes sob a forma de materiais particulados é a necessidade frequente de serem embalados em corpos para utilizar em grande escala. Assim, a preparação dessas formas dos materiais é um

processo demorado, além de que, muitas vezes, leva a uma redução da porosidade disponível destes acabados e pode conduzir a alterações nas propriedades de adsorção seletiva.

3.13. Aspectos Gerais de Espumas de Poliuretano

A expressão “poliuretanos” é utilizada para denominar uma série de polímeros sintetizados pela reação entre polióis e isocianatos (SILVA, 2013a). UGARTE *et al.* (2014) descreveram que a síntese da espuma de poliuretano (PU) envolve duas principais reações: crescimento e gelificação. O crescimento é a reação entre um grupo isocianato e água, gerando ureia e dióxido de carbono, em que há expansão das bolhas de ar presas dentro da mistura reativa. A reação de gelificação ocorre entre o grupo isocianato e um grupo hidroxila para formar a ligação uretano. A morfologia do PU depende de vários fatores, tais como a competição entre as duas principais reações de crescimento e gelificação, as ligações cruzadas formadas entre o diisocianato e poliol e as interações entre o poliol e os segmentos poliureia. ZHANG *et al.* (1997) descreveram que, para atender aos requisitos de desempenho do PU para uma aplicação específica, as estruturas dos polímeros resultantes podem ser adaptadas selecionando componentes de reação apropriados em índices adequados, portanto, uma grande variedade de polímeros ramificados ou reticulados pode ser formada, pois é possível ajustar a funcionalidade dos reagentes contendo hidroxila ou isocianato. Os óleos vegetais com cadeias alifáticas são utilizados para produzir polióis de segmentos amorfos macios, resultando em uma espuma de PU mais flexível, enquanto isocianatos mais aromáticos resultam em espumas mais rígidas, proporcionando força mecânica. As características básicas da estrutura que determinam as propriedades de um poliuretano são a composição da cadeia do polímero, grau de ramificação ou ligações cruzadas da cadeia e massa molar (AYRES, 2006). A Figura 3.16 mostra a reação entre uma hidroxila e o grupo isocianato para formar a unidade uretano, descoberta por Wurtz, em 1848.

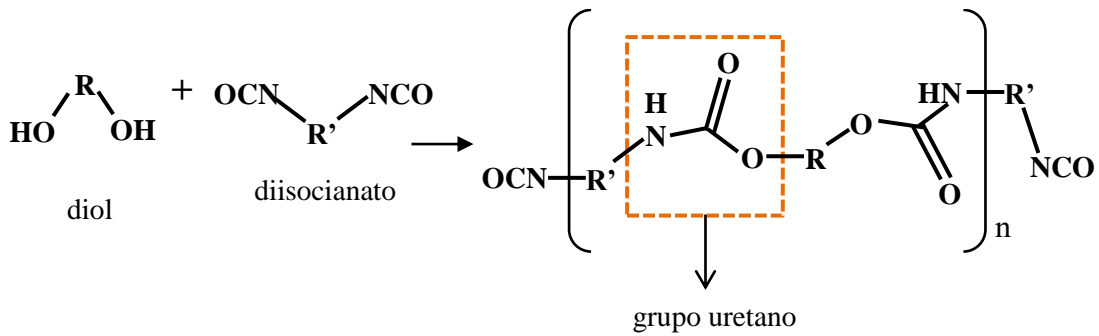


Figura 3.16. Esquema básico para formação de grupo uretano.

As fibras, filmes, adesivos, espumas rígidas e espumas flexíveis são exemplos das variedades de materiais poliuretânicos, com diferentes composições químicas, propriedades físico-químicas e aplicações (OERTEL, 1994). A maior utilização de poliuretano é na forma de espumas flexíveis, com 28% do mercado, Figura 3.17, seguida pela utilização na forma de espumas rígidas, com aproximadamente 22%. O restante da utilização dos poliuretanos está subdividido em outras aplicações como os elastômeros e aglomerantes, tintas e revestimentos, adesivos e selantes, dentre outros.

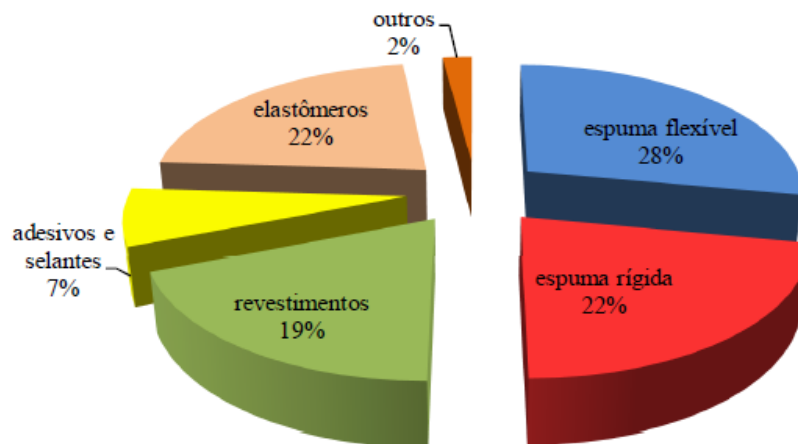


Figura 3.17. Consumo mundial de poliuretanos por segmento. (UTECH *POLYURETHANE*, 2012 *apud* SANTOS, 2017).

O mecanismo geral para a formação de poliuretanos é apresentado na Figura 3.18.

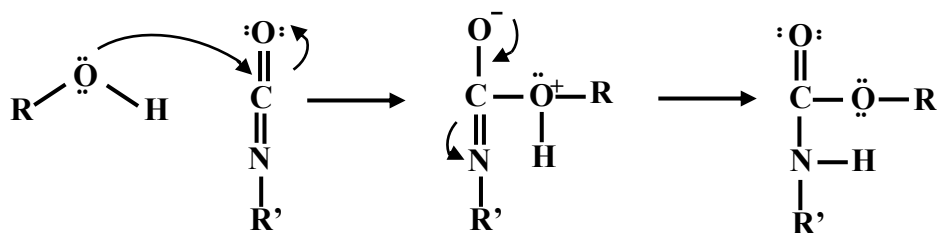


Figura 3.18. Mecanismo geral de formação do poliuretano.

Os polióis usados na síntese de poliuretanos podem ser poliéteres, poliésteres, polibutadienos ou produtos naturais, como o óleo de mamona (AYRES, 2006). O polioli poliéter, álcool polifuncional contendo uma cadeia polimérica com ligações éter (C-O-C), é obtido pela polimerização dos óxidos de propileno, etileno e butileno e os mais empregados são derivados do poli(óxido de propileno) glicol e copolímeros de poli(óxidos de propileno/etileno) glicóis (PPG's) (WOODS, 1990; SOUZA, 2003). Os PPG's são obtidos por meio da polimerização aniônica do óxido de propileno e pela copolimerização dos óxidos de propileno e etileno. A primeira etapa do processo de obtenção do PPG consiste na reação de um álcool com uma base forte, que usualmente é o hidróxido de potássio, formando o alcoóxido correspondente e, portanto, iniciando a reação de polimerização. A reação é mostrada na Figura 3.19 (adaptado de VILAR, 1998).

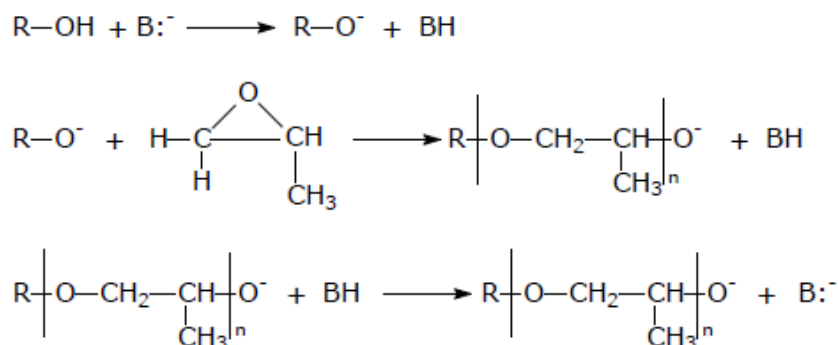


Figura 3.19. Etapas de obtenção do PPG.

Os polióis poliésteres são utilizados, preferencialmente, em espumas rígidas ou semirrígidas, e em menor proporção, na fabricação de espumas flexíveis. Os reagentes de baixo peso molecular resultam em polímeros rígidos e duros devido a uma elevada concentração de grupos uretano. Por outro lado, o uso de polióis de elevado peso molecular produz cadeias de polímeros com um menor número de grupos uretano e uma cadeia mais flexível. Os poliuretanos flexíveis são formados por células abertas, têm alta permeabilidade aos gases, baixa densidade, limitada resistência mecânica e apresentam deformação reversível (PINTO, 2011a). Os domínios flexíveis são provenientes das cadeias carbônicas do poliol utilizado como reagente. Os polióis de cadeia longa com baixa funcionalidade (1,8-3,0) resultam em um poliuretano flexível e elastômeros, enquanto os polióis de cadeia curta e alta funcionalidade (maior que 3) originam poliuretanos mais rígidos e com ligações cruzadas (WOODS, 1990; CHATTOPADHYAY & RAJU, 2007). Os domínios segmentados às estruturas do PUs fornecem uma combinação equilibrada de propriedades e desempenho para os poliuretanos, incluindo elasticidade, resistência mecânica e resistência à degradação (ZHANG *et al.*, 1997). A Figura 3.20 representa os domínios flexíveis e rígidos em espumas de poliuretano.

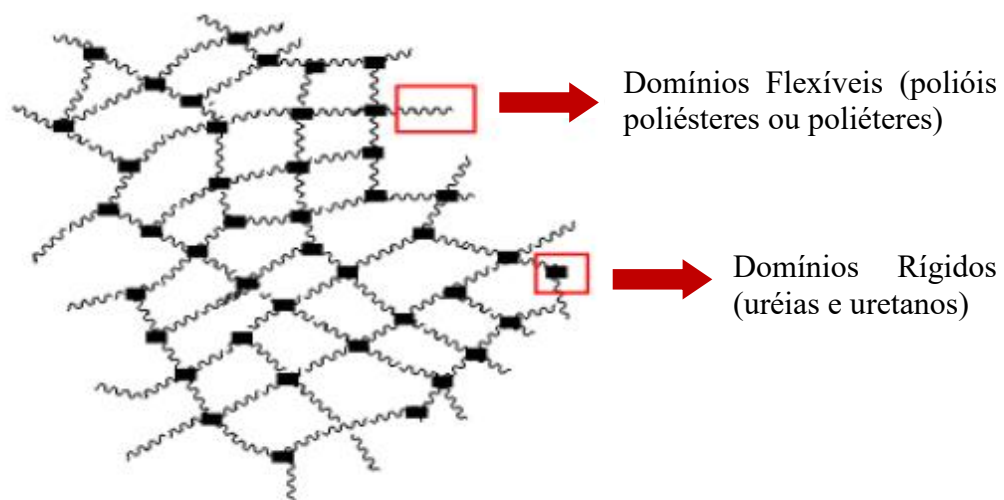


Figura 3.20. Domínios flexíveis e rígidos em espumas de poliuretano (adaptado de SILVA, 2013a).

A matéria-prima disponível para a produção de poliuretanos é, em sua maioria, de origem petroquímica, em especial no que se refere aos polióis (SILVA, 2013a). Pesquisadores buscam fontes alternativas que apresentem vantagens econômicas e ambientais, como os óleos de origem vegetal ou materiais de fontes renováveis (ZHANG *et al.*, 1997; SANTOS, 2017). A bioespuma de poliuretano é investigada como material de interesse pela possibilidade de substituir o convencional de origem petroquímica (ALI *et al.*, 2012b). Os óleos vegetais são amplamente disponíveis em todo o mundo e cada vez mais são desenvolvidos materiais oriundos destes óleos, com características próprias para cada tipo de espuma de poliuretano. Os óleos mais importantes para a produção de poliuretano são aqueles em que predominam ácidos graxos com alto índice de insaturação nos quais, por meio de modificações químicas, as duplas ligações são epoxidadas e, em seguida, convertidas em grupos hidroxila (IONESCU, 2005).

O óleo de rícino, triglicerídeo, Figura 3.21, é extraído das sementes da mamona, *Ricinus communis*, encontrada em regimes tropicais e subtropicais, bastante adaptada às condições climáticas da maior parte do Brasil. Em torno de 90% do ácido graxo presente na molécula do triglicerídeo é o ácido ricinoléico (ácido 12-hidroxioléico), sendo os restantes 10% constituídos por ácidos graxos não hidroxilados, principalmente o ácido oléico (3,5%) e o linoléico (4,5%). O polioliol obtido a partir da esterificação do óleo de rícino apresenta elevado número de grupos hidroxila e alta funcionalidade, baixa massa molar, apontando alta reticulação pelas ligações cruzadas e é, com isso, mais adequado para a produção de espumas rígidas de poliuretano. O óleo de mamona pode ser utilizado com o polioliol poliéter para a fabricação de espumas flexíveis (VILAR, 1998).

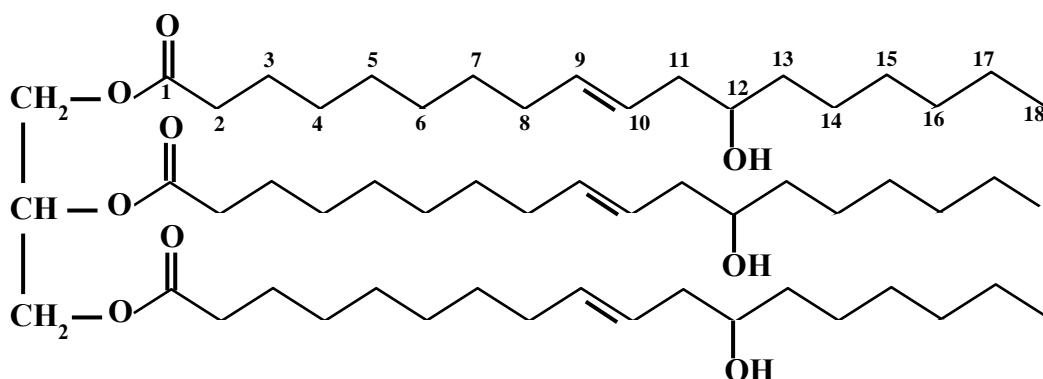
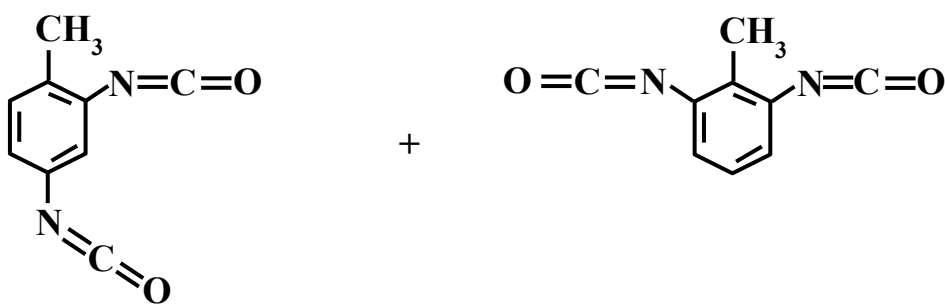


Figura 3.21. Triglicerídeo do ácido ricinoleico

Diversos tipos de isocianatos alifáticos e aromáticos são encontrados no mercado, porém cerca de 90% de todos os consumidos são derivados do diisocianato de tolueno (TDI), Figura 3.22, normalmente utilizado na mistura dos isômeros 2,4 e 2,6 (SANT'ANNA, 2008). O TDI apresenta maior reatividade do grupamento -NCO localizado na posição (2,4) do anel aromático (a) em relação às posições (2,6) (b), devido principalmente ao impedimento estérico do grupo metila. É empregado na fabricação de espumas flexíveis (LEFEBVRE *et al.*, 2004).



(a) 2,4-diisocianato de tolueno

(b) 2,6-diisocianato de tolueno

Figura 3.22. Estrutura dos isômeros 2,4 e 2,6 - diisocianato de tolueno (TDI).

Os isocianatos reagem vigorosamente com aminas, álcoois e ácidos carboxílicos. A Figura 3.23 mostra as principais reações do isocianato com diferentes reagentes, em que os isocianatos reagem com hidroxilas para formar os uretanos (a), e com aminas, reagente nucleofílico, para produzir uréias (b). A água reage com isocianato e forma

inicialmente um ácido carbâmico instável que se decompõe produzindo ureia e gás carbônico (c), podendo ser formados também o alofanatos (d) e biureto (e). A alta reatividade do isocianato pode levar a reações secundárias prejudiciais ao processo, conduzindo à formação de ligações cruzadas, gerando materiais difíceis de processar (CHATTOPADHYAY & RAJU, 2007; SILVA, 2013a).

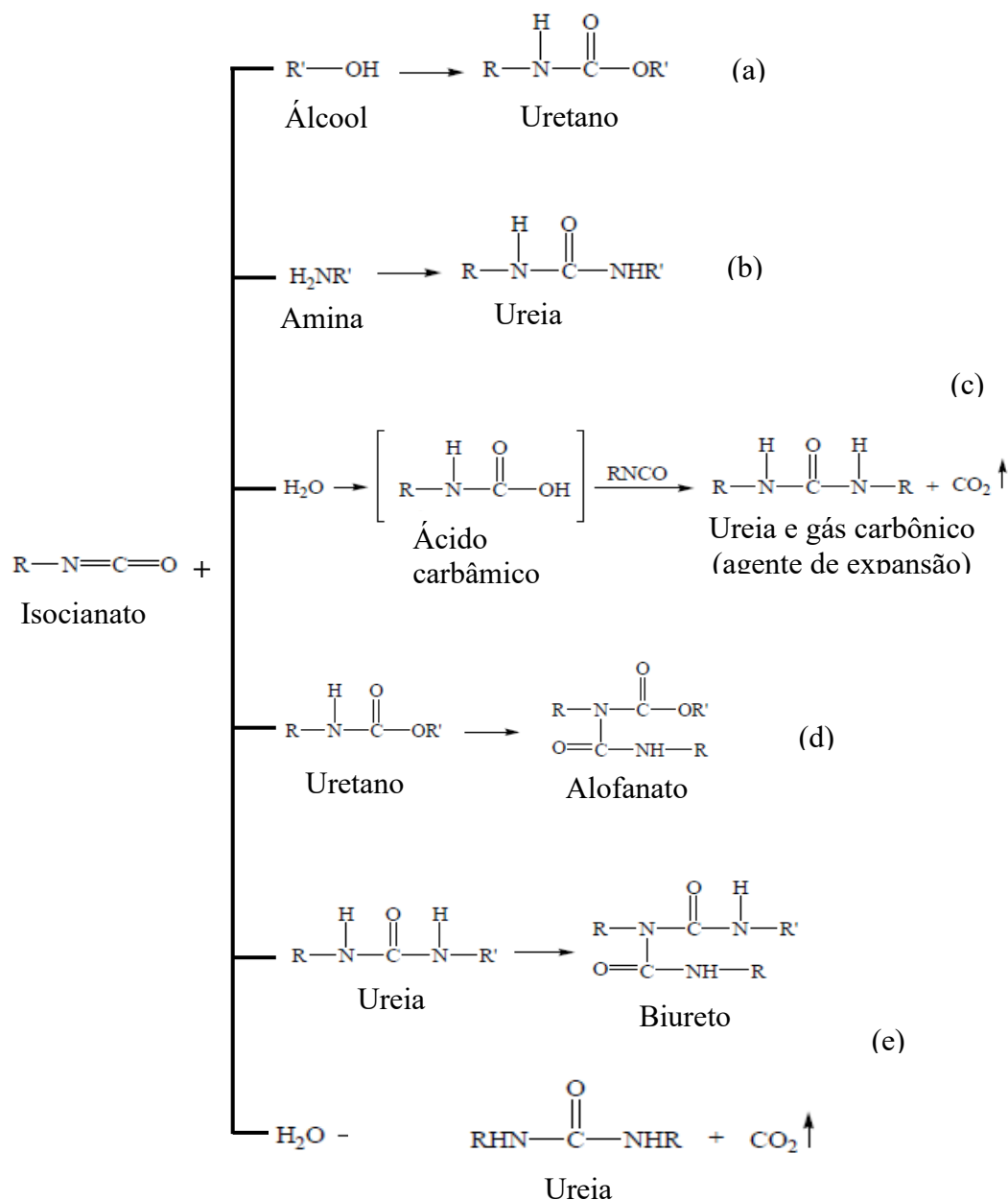


Figura 3.23. Reações entre o isocianato com grupos álcool, amina, ureia e uretano (adaptado de SILVA, 2013a).

Para a reação de formação das espumas, além dos polióis e isocianatos, são também utilizados como materiais de partida silicões como surfactante, agentes de expansão e catalisadores, além de cargas inorgânicas e retardantes de chama, para diminuir ou até mesmo extinguir o processo de queima de materiais inflamáveis (SILVA, 2013a).

Os surfactantes são materiais tensoativos essenciais na fabricação de poliuretanos expandidos. Tais agentes promovem emulsificação dos reagentes pouco miscíveis, reduzem a tensão superficial, auxiliam a aeração facilitando a incorporação de ar, promovem a nucleação das bolhas de ar durante a mistura dos reagentes e estabilizam o polímero em crescimento pela redução dos pontos de tensão e controle da espessura das paredes das células (WOODS, 1990; ZHANG *et al.*, 1997; VILAR, 1998). Os surfactantes utilizados na formulação das espumas poliuretânicas são, em geral, silicões, tal qual, o Tegostab B8135 (polisiloxano-poliéter modificado), que promovem a estabilização dimensional e uniformidade ao material polimérico. O uso de silicone adequado permite o controle de tamanho das células (OERTEL, 1994).

Os agentes de expansão utilizados na formulação dos poliuretanos podem ser químicos ou auxiliares (físicos). Um agente de expansão químico muito utilizado é a água, que reage com o isocianato, liberando gás carbônico, Figura 3.24, e os agentes físicos são, em geral, líquidos com baixo ponto de ebulição, que são convertidos ao estado gasoso devido ao calor gerado durante a polimerização exotérmica do poliuretano, em destaque o cloreto de metileno, ácido fórmico, hidrocarbonetos perfluorados (HFC's) e os clorofluorcarbonos hidrogenados (HCFC's) (PINTO, 2011a).

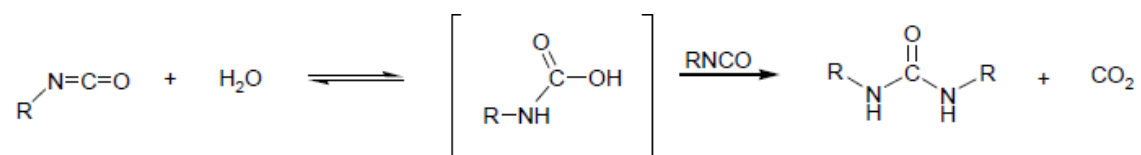


Figura 3.24. Reação de expansão química do poliuretano (PINTO, 2011a).

Os catalisadores são empregados, dentre vários materiais de poliuretano, na fabricação de espumas flexíveis e rígidas (WOODS, 1990). O catalisador auxilia a reação do grupo isocianato com os polióis e a água. Diferentes tipos de catalisadores são usados como as

aminas terciárias alifáticas ou aromáticas e compostos organometálicos. Para as espumas flexíveis de PU, as amins alifáticas terciárias são utilizadas juntamente com o composto organometálico, havendo a promoção de um efeito sinérgico nas reações de expansão e polimerização (MARK *et al.*, 1987 *apud* SANT'ANNA 2008). As amins terciárias podem também ser utilizadas nas espumas rígidas. Os catalisadores organometálicos são empregados, principalmente, na catálise da reação de polimerização do isocianato com o polioliol, para a formação de espumas flexíveis de poliuretano. O mais utilizado nesta polimerização é o TIN, octoato de estanho (II), também denominado de bis(2-etilhexanoato) de estanho(II) (WOODS, 1990), Figura 3.25. O isocianato TDI pode ser mais reativo com a água em relação ao polioliol e a presença do catalisador octoato de estanho (II) pode favorecer ainda mais essa reatividade da reação e, portanto, o excesso de TDI ou de octoato de estanho (II) na formulação da espuma é capaz de contribuir para a formação de NCO livre.

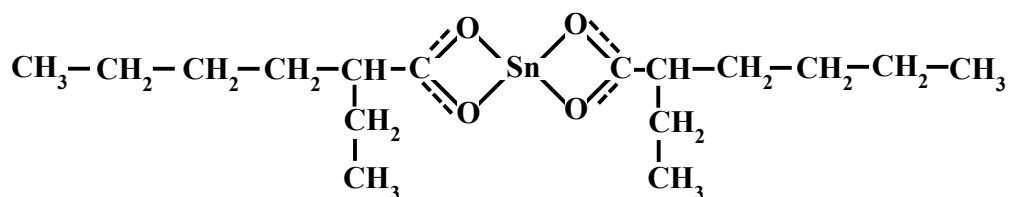


Figura 3.25. Octoato de estanho (II).

O emprego de cargas em espumas de poliuretano é uma tecnologia já bem estabelecida e investigada pela literatura (PINTO *et al.*, 2011; NIKKHAH *et al.*, 2015). As cargas podem ser definidas como materiais sólidos, não solúveis, que são adicionados aos polímeros em quantidade suficiente para alterar as propriedades físicas e custos do produto final. O uso de cargas modifica, em geral, as propriedades dos polímeros, conferindo a eles maior estabilidade dimensional, menor retração de moldagem, maior rigidez, densidade e dureza (RABELLO, 2000). A literatura cita cargas inorgânicas, como o sulfato de bário, usadas em espumas flexíveis em bloco para aumentar a densidade. Outros possíveis empregos de cargas são os silicatos para espumas rígidas e o carbonato de cálcio, argilas e micro esferas de vidro para espumas flexíveis (VILAR, 1998). O esteatito foi aplicado em diversas formulações de espumas flexíveis de poliuretano substituindo-se parcialmente o reagente polioliol, com o propósito de reduzir

os custos e melhorar as propriedades mecânicas do polímero PINTO (2011a). SILVA (2013a) investigou a síntese de espuma rígida de poliuretano com o polioli de óleo de rícino e carga inorgânica de um rejeito gerado na produção industrial de alumínio para serem aplicados como retardantes de chamas.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1. Etapas de Desenvolvimento do Trabalho

O trabalho consistiu em duas etapas. A primeira foi o desenvolvimento e a caracterização do resíduo de catalisador de craqueamento catalítico de petróleo (RC) regenerado para ser aplicado como adsorvente na contenção de derramamento de petróleo e derivados com a utilização do óleo de girassol como sistema modelo. O estudo contemplou a modificação química da superfície do resíduo com organossilano, Figura 4.1. Na segunda etapa, espumas e compósitos de poliuretano com o resíduo de catalisador foram desenvolvidos e caracterizados para serem utilizados como materiais adsorventes na remoção de contaminantes orgânicos (clorobenzeno, atrazina e trifluralin) em solução aquosa, Figura 4.2.

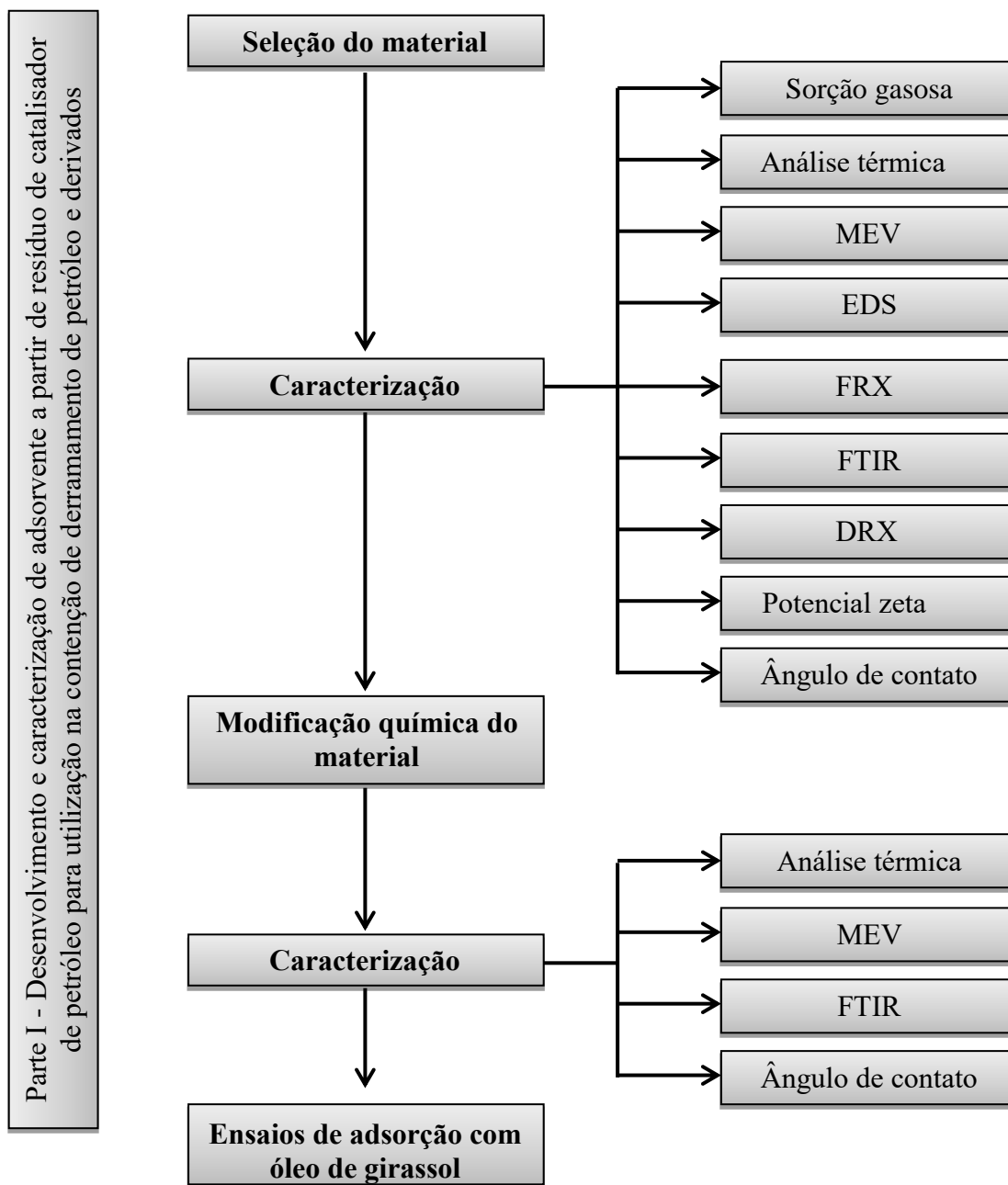


Figura 4.1. Fluxograma representando as etapas de desenvolvimento da 1ª parte do trabalho.

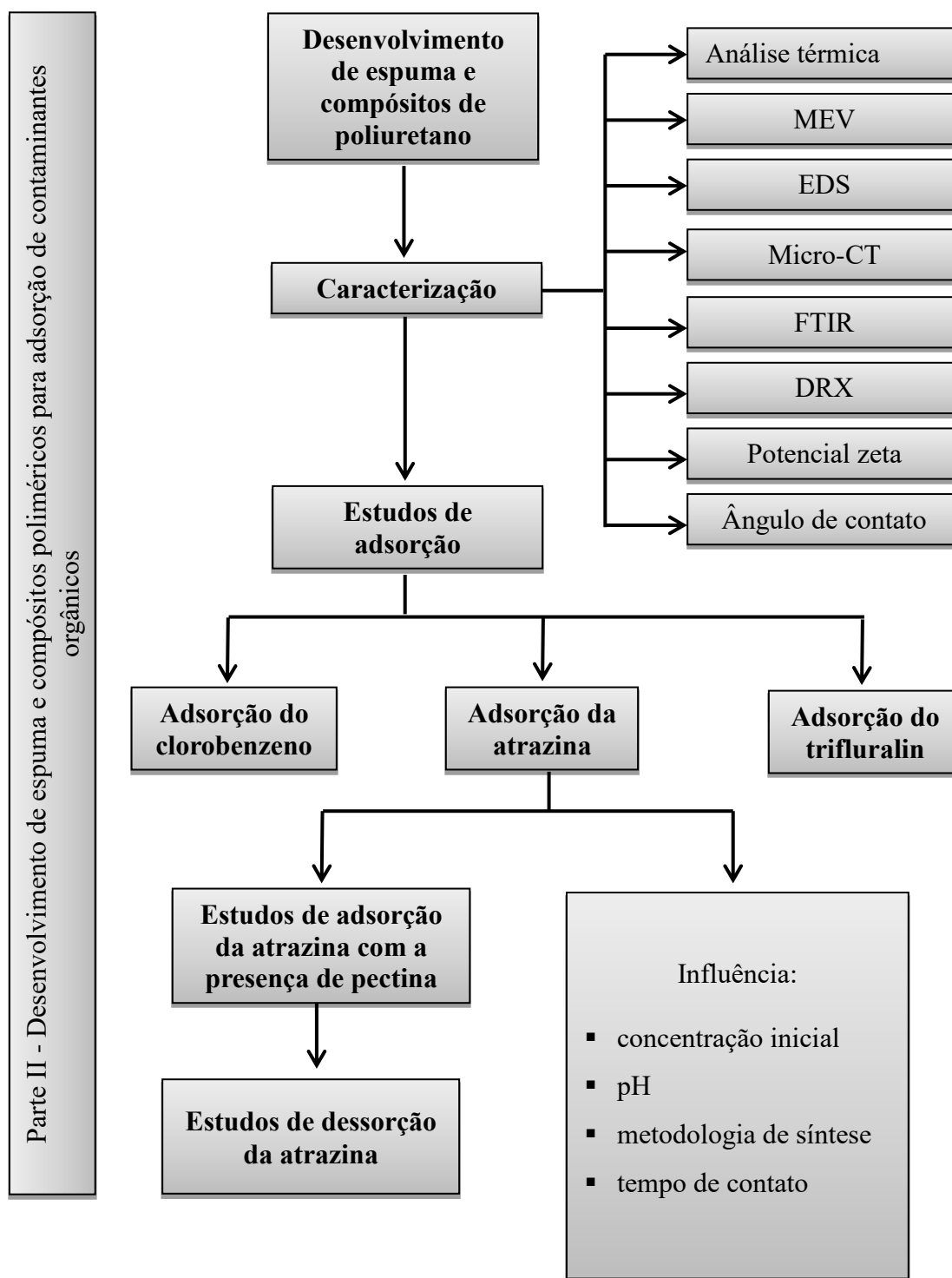


Figura 4.2. Fluxograma representando as etapas de desenvolvimento da 2ª parte do trabalho.

4.2. Materiais

O resíduo de catalisador de craqueamento catalítico fluidizado de petróleo (RC) regenerado foi obtido com a PETROBRAS, na REGAP (Betim). Para fins de comparação e melhor compreensão dos resultados experimentais durante o estudo desenvolvido, o catalisador original, FCC, adquirido na mesma empresa, foi também investigado.

Os reagentes ácido nítrico (HNO_3 , 66%), peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , 33%), ácido acético (CH_3COOH , 99,8%) hidróxido de amônio NH_4OH (30%) e etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 95%) foram adquiridos da Synth (Diadema – Brasil). O reagente 3-aminopropiltriétoxissilano $[\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3]\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ (APTES, 97%) foi adquirido da Sigma-Aldrich (St. Louis - EUA); o filtro de papel analítico AP 40 em microfibras de vidro, sem resina, 47mm de diâmetro, Millipore, da AMICON FILTER; e o óleo de girassol foi adquirido da marca Óleos Especiais Lisa.

O polioli Biopol® 411, derivado de ésteres de óleo de rícino contendo hidroxilas terminais ($\text{OH}=294 \text{ mgKOH g}^{-1}$ e funcionalidade=2,7), foi cedido gentilmente pela empresa Poly-Urethane (Ibirité-Brasil). O polipropilenoglicol ($M_n 2000 \text{ g mol}^{-1}$, PPG 2000), utilizado em menor proporção para melhorar a flexibilidade da espuma, foi adquirido da Sigma-Aldrich. O Desmodur® T80, uma mistura das duas formas isoméricas 2,4-tolueno diisocianato e 2,6-tolueno diisocianato na proporção 80:20 (TDI), foi generosamente doado pela Covestro (Leverkusen - Alemanha), anteriormente a Bayer Material Science. O catalisador octoato de estanho (II) (TIN), com o nome comercial Liocat® 29, foi adquirido da Miracema-Nuodex (Campinas - Brasil). O surfactante de silicone (Tegostab® B 8135), utilizado para estabilizar formulações de espuma de poliuretano, foi fornecido pela Evonik (Essen - Alemanha). O metanol HPLC/UV foi adquirido da Vetec (99,9%). O clorobenzeno (99,9%), atrazina (Pestanal analytical standard), trifluralin (Pestanal analytical standard), pectina de maçã e filtros de membrana Millex-HV 33- μm foram comprados da Sigma-Aldrich. O hidróxido de sódio anidro (PA) e o ácido clorídrico (36,5 a 38,0% p/p) foram obtidos da Synth. Todos os reagentes foram utilizados como recebidos. A água deionizada com resistividade de $18\Omega\cdot\text{m}$, fornecida por Millipore Simplicity™ (Thermo Fischer

Scientific, Waltham - EUA), foi utilizada como agente de expansão nos processos de síntese das espumas e compósitos e na preparação de todas as soluções. As soluções estoque de clorobenzeno, atrazina e trifluralin (1000 ppm, 100 ppm e 100 ppm, respectivamente) foram preparadas com metanol e água deionizada na proporção de 1:1(v/v), armazenadas a 4 °C, protegidas contra a luz e estocadas por até 1 mês, exceto a de trifluralin, que ficou estocada por até 1 semana. As soluções de trabalho foram preparadas diariamente com as diluições programadas. A agitação das soluções com os adsorventes para os ensaios de adsorção foi realizada em um banho microprocessado Dubinoff Quimis do Laboratório de Engenharia de Polímeros e Compósitos (LEPCom) da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

4.3. Métodos

4.3.1. Funcionalização do Resíduo de Catalisador com Aminosilano

O tratamento químico das superfícies do resíduo de catalisador (RC) com APTES, 3-aminopropiltriétoxissilano $[\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3]$ foi baseado e adaptado de trabalhos anteriores desenvolvidos por MANSUR *et al.*, (2008); MARQUES (2012) e ZAPATA *et al.* (2013). As etapas realizadas para o tratamento, utilizadas neste experimento foram a limpeza, a hidrofilição e a funcionalização.

Inicialmente, o material resíduo inorgânico RC foi submetido a um processo de limpeza química, no intuito de eliminar e remover todo e qualquer contaminante antes da funcionalização. Uma amostra de 10,0g de RC foi imersa em uma solução de ácido nítrico (HNO_3 , 20% v/v) e água deionizada (DI) à temperatura ambiente (25 ± 3 °C) durante 24h. Na sequência, o material foi lavado com DI e filtrado a vácuo, em funil de Buchner, papel de filtro analítico AP 40 em microfibras de vidro, sem resina, 47 mm de diâmetro e conduzido para secagem em estufa a (55 ± 5 °C) por 44h.

A etapa posterior consistiu na ativação química da superfície limpa do RC por hidrofilição, por imersão em meio de H_2O_2 e NH_4OH , onde ocorre a formação de grupos silanóis (Si-OH) e aluminóis (Al-OH), produzindo uma superfície hidrofílica e

ativa para a reação química posterior com organosilanos na funcionalização. Portanto, esta etapa favorece o aumento da concentração de hidroxilas na superfície da amostra, contribuindo para as interações com silano, pois aumenta a disponibilidade de sítios de silanóis (Si-OH), conforme estudado por MARQUES *et al.* (2013). Assim, 5,0g da amostra de RC foram imersos em solução de peróxido de hidrogênio (H₂O₂, 30 %v/v) e água DI, à temperatura de (75±3 °C), durante 45 min. Após este tempo, foi desligado o aquecimento e adicionado 5 mL de solução de hidróxido de amônio (30% v/v), por meio de gotejamento com pipeta dosadora. A seguir, o recipiente contendo a amostra foi tampado e deixado resfriar por 45 min. Após o tempo determinado, a amostra foi aspergida com água DI e filtrada em funil de Buchner com papel de filtro analítico e, posteriormente, imersa em metanol à temperatura ambiente (25±3 °C) por 5 minutos. Em seguida, a amostra foi aspergida com metanol e filtrada novamente nas mesmas condições descritas acima. Na sequência, a amostra foi conduzida à funcionalização com APTES.

A etapa de funcionalização da superfície do material resíduo inorgânico com organosilano foi realizada no sentido de torná-lo hidrofóbico e, conseqüentemente, quimicamente oleofílico, podendo ser utilizado como adsorvente de substâncias orgânicas. Assim, a partir de uma solução de água DI (25% v/v) e metanol (75% v/v), foram preparadas soluções de APTES nas concentrações de 2%, 5% e 10% v/v em pH = (4,5±2), ajustado com ácido acético 1M. Inicialmente foi garantido um tempo de hidrólise de 10 min para o organosilano, sob agitação magnética de 6.000 rpm. Em seguida, uma quantidade de 5,0g de material hidrofílicado foi adicionada a 100 mL da solução com o agente modificador e o sistema foi conduzido a uma agitação lenta por mais 30 min, de forma a permitir que a hidrólise ocorresse formando silanóis reativos. As amostras foram imersas por 5 min em metanol e, posteriormente, lavadas com o mesmo álcool para remover o excesso do silano. A seguir, foi realizado um processo de secagem das amostras em estufa à temperatura de (110±5 °C) por 45 min para garantir a ocorrência das reações de condensação. As amostras funcionalizadas com APTES 2%, 5% e 10% v/v foram denominadas, respectivamente, de RCF2, RCF5 e RCF10. A Figura 4.3 representa, de forma simplificada, as principais etapas de modificação química do resíduo de catalisador.

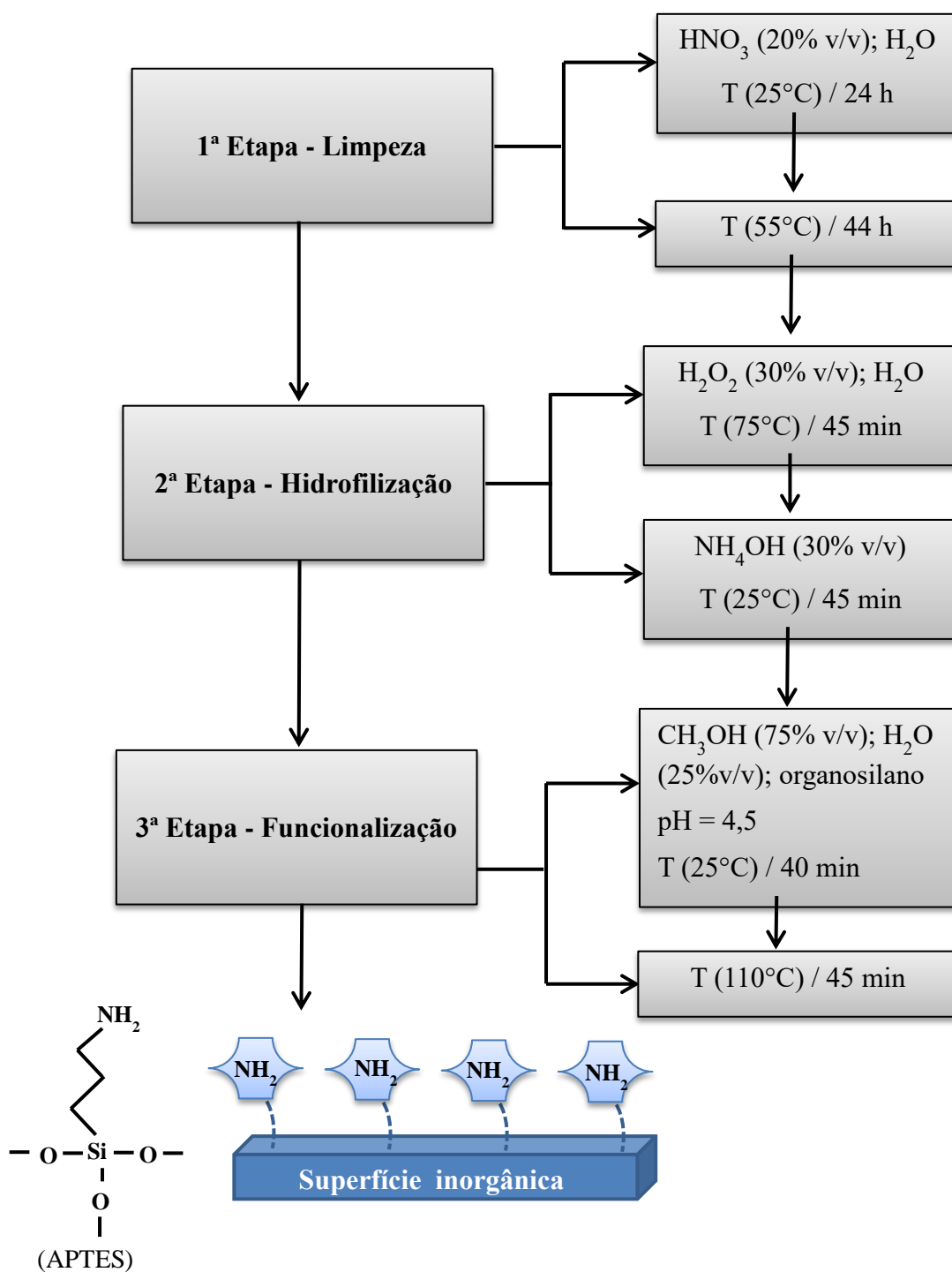


Figura 4.3. Fluxograma representando as etapas para a modificação química do resíduo de catalisador com aminosilano (APTES).

4.3.2. Síntese das Espumas e Compósitos de Poliuretano

A síntese da espuma de poliuretano (PUF) foi baseada em trabalhos anteriores bem-sucedidos reportados na literatura (SANT'ANNA, 2008; PINTO, 2011a; ATTA *et al.*, 2013; SILVA, 2013a; SILVA *et al.*, 2013b; UGARTE *et al.*, 2014). Todas as espumas e compósitos foram sintetizados pelo processo “one-shot” à temperatura ambiente (25 ± 3 °C) com uma razão molar de [NCO]/[OH] igual a 2,22. Após a síntese, as espumas foram mantidas à temperatura ambiente (25 ± 3 °C) em torno de 24h antes de serem caracterizadas e depois foram cortadas em cubos de, aproximadamente, $0,8\text{ cm}^3$ para serem utilizadas nos ensaios de adsorção.

Mais detalhadamente, em um recipiente de polipropileno (100 mL) foram adicionados 11,25g de Biopol 411, 1,25g de PPG 2000 como segmento macio para a estrutura do polímero, 0,40g de água deionizada como agente de expansão químico, 0,025g de catalisador octoato de estanho (II) e 0,10g de surfactante de silicone como estabilizador de células. A mistura foi submetida à agitação mecânica (1000 rpm) por 2 min. Em seguida foi adicionado o TDI (11,65g) e o sistema foi novamente agitado por mais 30s. Após esta agitação, a mistura foi vertida para outro recipiente de plástico (200 mL) e deixada em repouso. Para os testes iniciais, foram realizadas diferentes formulações para garantir uma espuma com propriedades adequadas ao processo de adsorção dos contaminantes orgânicos, como o volume, o tamanho de poros e interconectividade entre eles. Nos testes, foram realizadas modificações nas quantidades dos polióis, isocianato TDI e agente de expansão. Foram testados tipos diferentes de catalisadores e agentes surfactantes com o intuito de selecionar o mais adequado. Após a escolha do catalisador, foi verificada a quantidade ideal, pois caso seja muito alta, a espuma poderia expandir-se rapidamente e não haveria tempo suficiente para formar as ligações cruzadas e, sendo muito baixa, poderia haver pouca expansão da espuma. Foi usado o polioliol PPG 2000 na tentativa de obter uma espuma menos quebradiça, conforme foi constatado inicialmente na sintetização apenas com o Biopol 411, bem como para auxiliar o controle da porosidade da espuma, com a produção de um material com poros mais abertos, contribuindo, portanto, no processo de adsorção. No período de testes, foram produzidos em torno de 100 tipos diferentes de espumas e as melhores opções foram aquelas que apresentaram estabilidade dimensional após a cura e melhor

capacidade de adsorção de orgânicos. A formulação de referência foi denominada PUF e, a partir desta, foram sintetizados os compósitos com composições planejadas de RC.

4.3.3. *Síntese dos Compósitos de Poliuretano com Incorporação do Resíduo de Catalisador*

Para a síntese dos compósitos de poliuretano com o resíduo de catalisador, 1,25g de PPG 2000 foram adicionados a 11,25g de biopol 411, e os polióis foram misturados com diferentes porcentagens em massa de RC: 15, 25, 50, 80 e 90% (em relação à massa total dos polióis), denominados PUF15, PUF25, PUF50, PUF80 e PUF90, respectivamente. Na sequência, as misturas, dentro de um recipiente de polipropileno de 100 mL, foram submetidas ao agitador mecânico (1000 rpm) em tempos pré-determinados de 24h (PUF15 e PUF25) e de 2 min (PUF50, PUF80 e PUF90). Em seguida, foram adicionados 0,40g de água deionizada, 0,025g de catalisador TIN e 0,10g de surfactante de silicone a cada formulação, sendo todas elas submetidas à agitação mecânica novamente a 1000 rpm, durante outros 2 min. Finalmente, foram adicionados 11,65g de TDI, havendo agitação por mais 30s. As misturas reagentes foram vertidas para outros recipientes de polipropileno (200 mL) e deixadas em repouso durante 24h, à temperatura ambiente, para cura e execução de posteriores caracterizações e ensaios de adsorção.

4.3.3.1 *Síntese dos Compósitos de Poliuretano com a Incorporação do Resíduo de Catalisador por Dispersão*

Levando-se em conta que o resíduo RC é um componente essencial para melhorar o processo de adsorção, tendo uma expressiva área superficial específica ($150 \pm 15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), alta porosidade e elevado volume de poros ($0,160 \pm 0,016 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), foi sintetizado um compósito (PUF50D) com altas concentrações de RC (50% em relação à massa total de polióis) na superfície do poliuretano. Foram adicionados 1,25g de PPG 2000 a 11,25g de biopol 411 e a mistura foi submetida à agitação mecânica a 1000 rpm durante 2 min. Depois disso, foram adicionados 0,40g de água deionizada, 0,025g de catalisador TIN e 0,10g de surfactante de silicone à mistura, com agitação mecânica novamente a 1000

rpm durante outros 2 min. Finalmente, foram adicionados 11,65g de TDI, seguido de agitação durante mais 30s, e, em seguida, 6,25g de RC foram dispersos sobre a massa polimérica em expansão, no intuito de expor as partículas de RC em contato maior com o contaminante nos ensaios de adsorção. Todos os teores planejados de RC foram confirmados por termogravimetria. A Tabela 4.1 resume a designação e a formulação utilizada, em quantidades (g) de reagentes, proporções planejadas do resíduo em relação à massa total de polióis (%) e em relação à massa total do poliuretano PU (%).

Tabela 4.1. Designação e formulação para a espuma e compósitos.

Espuma e Compósitos	Biopol 411 (g)	PPG 2000 (g)	RC planejado em relação à massa total dos polióis (%)	RC planejado em relação à massa total do PU (%)	Tempo de agitação	Surfactante (g)	TIN (g)	Água DI (mL)	TDI (g)
PUF	11,25	1,25	0	0	-	0,10	0,025	0,40	11,65
PUF15	11,25	1,25	15	7,08	24h	0,10	0,025	0,40	11,65
PUF25	11,25	1,25	25	11,24	24h	0,10	0,025	0,40	11,65
PUF50	11,25	1,25	50	20,21	2 min	0,10	0,025	0,40	11,65
PUF50D	11,25	1,25	50	20,21	-	0,10	0,025	0,40	11,65
PUF80	11,25	1,25	80	28,84	2 min	0,10	0,025	0,40	11,65
PUF90	11,25	1,25	90	31,32	2 min	0,10	0,025	0,40	11,65

4.3.4. *Caracterização do Resíduo de Catalisador e das Espumas e Compósitos Desenvolvidos*

A análise da área superficial específica de um material depende da forma e distribuição de tamanho de partículas. A contribuição dos poros para a área superficial pode ser avaliada pelas isotermas de adsorção de gás nitrogênio (N_2), conhecendo-se o volume do gás necessário para recobrir a superfície da monocamada e a área ocupada pelas moléculas do gás de acordo com o método de BET, que leva em conta a formação de multicamadas de adsorção ocorrendo a diversas pressões e temperaturas (GREGG & SING, 1982). A área superficial específica das amostras do catalisador original e resíduo foi determinada utilizando a sorção gasosa (BET multiponto) a partir dos dados de isotermas de adsorção de nitrogênio, molécula de $0,162 \text{ nm}^2$, a 77K , na faixa de pressões relativas (P/P_0) de 0,01 a 0,99. Para a análise de porosidade, utilizou-se o modelo de BJH (Barret, Joyner e Halenda). As análises foram realizadas em instrumento Quantachrome, modelo NovaWin2. As amostras foram colocadas em células e submetidas previamente a degaseificação a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ e foram posteriormente pesadas e então levadas ao equipamento para a obtenção da área superficial, isotermas de adsorção e dessorção.

As curvas de análise termogravimétrica/análise termogravimétrica diferencial (TG/DTG) foram obtidas por meio do equipamento Exstar TG/DTA 7200 da Seiko-SII Nanotechnology Inc do laboratório LEPCOM (UFMG), com quantidades de amostras em torno de $8,0 \text{ mg}$, em atmosfera dinâmica de nitrogênio com vazão de gás de 30 mL/min^{-1} . As amostras foram colocadas em cadinhos de platina e aquecidas de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ a uma razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Essas análises determinam as temperaturas de ocorrência dos principais eventos térmicos associados às perdas de massa.

As superfícies fraturadas da espuma de poliuretano e compósitos foram investigadas por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV) (FEI, modelo INSPECTTM S50, Republica Tcheca), juntamente com espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS, EDAX GENESIS). As amostras para MEV ($1 \times 1 \text{ cm}$) foram imersas em

nitrogênio líquido, fraturadas e revestidas com uma fina película de ouro ou carbono, utilizando um pulverizador (SPI Sputter Coater, SPI Supplies, PA, EUA). As imagens foram obtidas através de elétrons secundários com uma tensão de aceleração de 15 kV.

A análise química por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) para o catalisador original FCC e resíduo RC foi realizada por meio do espectrômetro PHILIPS PW-2400 por pastilhas prensadas.

As imagens detalhadas da morfologia da espuma e compósitos foram realizadas mediante microtomografia por meio de raios X (Skyscan 1174 - Aartselaar, Bélgica). A tensão da fonte de raios X foi de 35 kV com uma corrente de 642 μA e a resolução espacial 3D de 8,05 μm . As amostras foram posicionadas e as imagens 2D foram capturadas por feixes de raios X a cada $0,7^\circ$ sem filtro. As imagens obtidas foram reconstituídas a partir de secções bidimensionais (2D) com o auxílio do software NRecon (v.1.6.9.18, Skyscan, Brukermicro-CT, Bélgica). Os modelos tridimensionais (3D) foram montados utilizando o software CTAN (v.1.15.4.0, Brukermicro-CT, Bélgica). O software CTVol (v.2.3.1.0, Skyscan, Brukermicro-CT, Bélgica) foi utilizado para visualizar a imagem 3D dos materiais.

A técnica de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para avaliação da presença de grupos químicos característicos dos materiais em estudo com o auxílio de um espectrômetro Thermo Scientific Nicolet TM 6700 Gold, do laboratório LEPCom (UFMG). Os espectros foram obtidos utilizando a técnica de Reflexão Total Atenuada (ATR) em que as amostras foram prensadas contra um cristal de ZnSe e foram analisadas numa faixa de 4500-450 cm^{-1} utilizando 32 varreduras a uma resolução de 4 cm^{-1} . O software OriginPro 8.0 foi utilizado para a plotagem e análise dos espectros. A análise de FTIR compreende a absorção de radiação eletromagnética infravermelha por átomos e moléculas na faixa de comprimento de onda (λ) de 0,78 a 1000 μm , sendo esta dividida em infravermelho próximo, médio e distante sob o ponto de vista da aplicação e instrumentação, como pode ser observado na Tabela 4.2. A faixa de 2,5 até 15 μm , região do infravermelho médio, com número de onda de 4.000 A 670 cm^{-1} , é a mais utilizada (ORÉFICE *et al.*, 2006).

Tabela 4.2. Regiões de espectro infravermelho (ORÉFICE *et al.*, 2006).

Região do infravermelho	Comprimento de onda (μm)	Número de onda (cm^{-1})
Próximo	0,78 - 2,5	12.800 – 4.000
Médio	2,5 – 50	4.000 - 200
Distante	50 – 1.000	200 – 10

Os difratogramas de raios X de PUF, compósitos e RC foram obtidos utilizando-se um difratômetro de raios X (PANalyticalX'Pert, Empryean, Holanda) equipado com um tubo de Cu (radiação $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,5406\text{\AA}$) e monocromador de cristal de grafite, operando a 40 kV e 40 mA. A varredura foi realizada a $0,06^\circ \text{ s}^{-1}$ entre $2\theta = 3$ e 90° .

As análises do potencial de carga zero (pH_{PCZ}) ou ponto isoelétrico dos materiais foram realizadas em diferentes valores de pH (1,0 a 12,0), usando o equipamento ZetaSizer, Malvern Lampac Instruments, com o propósito de identificar as cargas superficiais da espuma e RC, na tentativa de esclarecer melhor os ensaios de adsorção e dessorção com os diferentes valores de pHs trabalhados. As amostras de PUF foram inicialmente fragmentadas no moinho Analytical Mill IKA, depois dispersas em água deionizada e submetidas à ação de ultrassom (Ultracleaner 1400A, Unique).

O ângulo de contato foi investigado para todos os materiais em estudo. A funcionalização química por APTES da superfície dos materiais particulados (RC e FCC) foi avaliada por meio do comportamento hidrofílico/hidrofóbico com as medidas de ângulo de contato mediante o depósito de uma gota de água deionizada com uma seringa de 1 mL sobre a superfície das amostras (materiais particulados e prensados sob forma de pastilhas) à temperatura ambiente ($25 \pm 3^\circ \text{C}$). A medida do ângulo foi realizada por meio do software IMAGEJ a partir do tratamento da imagem digitalizada da gota. A coleta de imagens foi feita utilizando-se uma câmara digital fotográfica da marca Sony DSC HX1 e as fotos realizadas dentro de um tempo máximo de 1 min. As pastilhas de FCC e RC funcionalizadas foram preparadas com uma prensa, pelo qual foram submetidas a uma força de 9 t por 5 min. Para fins de comparação dos resultados experimentais com as superfícies inorgânicas, uma lâmina de vidro comum de dimensões 8x3 cm, adquirida da Pró-Cito - Produtos Citológicos Soldan Ltda., foi

funcionalizada com APTES utilizando a mesma metodologia citada para o resíduo de catalisador.

Para as amostras de PUF e compósitos, foi realizada a medição do ângulo de contato entre as superfícies dos materiais e a gota de água deionizada, utilizando o goniômetro DIGIDROP de instrumentos GBX, do laboratório LEPCoM (UFMG), empregando o modo Surface Energy do software, o que permite a medição direta do ângulo de contato (em graus). Uma gota de água de 6 μL foi depositada sobre a superfície das amostras (20 mm x 80 mm) utilizando uma seringa. As medições foram conduzidas à temperatura ambiente (25 ± 3 °C), os dados foram coletados imediatamente e o ângulo de contato foi determinado. Os resultados representam um ângulo médio entre os ângulos direito e esquerdo. Foram utilizados como resultados a média e o desvio padrão de 45 tratamentos independentes ($n=45$). Os valores mensurados foram comparados à literatura, dando origem a uma escala de hidrofobicidade seguindo o preceito de que quanto maior o ângulo, maior a hidrofobicidade do material.

4.3.5. Métodos Analíticos

4.3.5.1 Determinação da Concentração do Clorobenzeno, Atrazina e Trifluralin

Os contaminantes orgânicos em estudo foram escolhidos baseados em suas características físico-químicas, frequência de detecção e toxicidade, conforme já mencionado. O clorobenzeno, atualmente usado como solvente em agrotóxicos, foi investigado preliminarmente como molécula modelo de contaminante orgânico nesse trabalho. As concentrações do clorobenzeno, da atrazina e do trifluralin em metanol:água (1:1v/v) foram determinadas utilizando o espectrofotômetro ultravioleta visível (UV-Vis), UV-2600, Shimadzu Corporation, Japão, modelo TCC-240A do laboratório LEPCoM (UFMG), com metodologias adaptadas da literatura (HERNÁNDEZ, 2005; JAMIL *et al.*, 2011; OLIVEIRA, 2007; VINHAL *et al.*, 2015). Foi empregada uma cubeta de quartzo (Kasvi) de 25 mm por 10 mm e os espectros foram registrados na faixa de 185-400 nm. As curvas de calibração foram traçadas para demonstrar a eficiência das técnicas para a detecção quantitativa do clorobenzeno

(CLZ) (100-1000 ppm), atrazina (1-20 ppm) e trifluralin (2-100 ppm) em soluções aquosas. As absorções de diferentes concentrações das espécies químicas investigadas, nos comprimentos de onda de absorção máxima, foram detectadas e curvas analíticas foram plotadas com coeficientes de correlação ($R^2=0,9974$ para CLZ, $R^2=0,9968$ para ATZ e $R^2=0,9999$ para TFL). As amostras do branco também foram analisadas para indicar que os contaminantes não foram adsorvidos nas superfícies de vidro, nem durante a calibração e nem durante o trabalho experimental.

Foi preparada solução estoque (SE) de 1000 ppm para o clorobenzeno em metanol:água (1: 1v/v) e a partir da SE foram produzidas soluções com concentrações diluídas até 100 ppm. A SE (100 ppm) de atrazina foi preparada solubilizando, inicialmente, 10 mg (balança Shimadzu modelo AY 220) de ATZ em 50 mL de metanol. Essa solução foi transferida para um balão volumétrico de 100 mL e o volume, completado com água deionizada. A partir da solução estoque foram preparadas soluções de 1,0 a 20 ppm de ATZ. Para o TFL, a partir da solução estoque preparada em metanol:água (1:1v/v) (100 ppm) foram produzidas soluções diluídas até 2,0 ppm. Todas as soluções em estudo foram preparadas com água deionizada com resistividade de $18\Omega.m$. As análises quantitativas foram realizadas utilizando-se as absorbâncias a 263,6 nm (TRISTÃO, 2010), 222,0 nm (JAMIL *et al.*, 2011) e 273,8 nm para o clorobenzeno, atrazina e trifluralin, respectivamente.

4.3.6. Determinação dos Métodos de Adsorção

4.3.6.1 Adsorção de Óleo pelo Resíduo de Catalisador

Para o estudo de adsorção pelo resíduo de catalisador, utilizou-se o modelo de óleos leves simulando propriedades de petróleo e derivados em laboratório. Os ensaios foram adaptados com base em referências bibliográficas (MACHADO *et al.*, 2006; MAMBRINI *et al.*, 2013; SOUZA, 2013; ASTM F716-82; ASTM F726-12). Uma quantidade de 0,30g de amostras dos materiais particulados RC e RC funcionalizado com APTES 2% (RCF2) foi imersa em um sistema bifásico estático, composto de 100 mL de água de torneira e 10 mL de óleo de girassol à temperatura ambiente (25 ± 3 °C).

Foi avaliada a interação dos materiais particulados com e sem a modificação química por organossilano no sistema óleo de girassol/água e, após 15 minutos, as amostras foram retiradas e filtradas em funil de Buchner com papel de filtro analítico AP 40. A amostra de RCF2 e impregnada com óleo de girassol foi encaminhada para análise térmica.

Foi avaliada também a interação dos materiais pastilhados com e sem a funcionalização por aminosilano no sistema óleo de girassol/água. Uma amostra de material pastilhado de RCF2 (0,1648g) foi submetida ao mesmo procedimento de adsorção citado acima para os materiais particulados e a quantidade de óleo adsorvida foi calculada considerando a diferença entre o material adsorvente saturado com o óleo e o adsorvente seco.

4.3.6.2 Adsorção dos Contaminantes Orgânicos pela Espuma de Poliuretano, Compósitos e RC

As espumas de poliuretano e compósitos foram cortadas em formato cúbico ($\sim 0,8 \text{ cm}^3$) correspondentes a 30 mg, imersas em frascos de vidros âmbar (100 mL) contendo 20mL de soluções de metanol:água mili-Q com resistividade de $18\Omega.m$ (1:1v/v) com as concentrações planejadas dos contaminantes. Os vidros foram tampados e colocados para agitação (Dubinoff Quimis) a 150 rpm por 24h à temperatura ambiente ($25\pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$). Após a agitação, retirou-se uma pequena quantidade da solução de cada frasco âmbar por meio de uma seringa de 20 mL e a solução foi filtrada com um filtro de membrana millex-HV 450 mm. Uma pequena alíquota do filtrado (4,5 mL) foi submetida à análise dos contaminantes utilizando o espectrofotômetro UV-Vis (UV-2600, Shimadzu) em comprimentos de onda de 263,60 e 222,00 nm para CLZ e ATZ, respectivamente. Foi possível determinar as concentrações da fase líquida de cada solução por meio das curvas de calibração dos contaminantes. Durante os testes de adsorção, a absorbância dos contaminantes foi comparada aos valores de absorbância das soluções padrão nas curvas de calibração. A adsorção promovida pelos materiais foi determinada pela diferença entre a concentração inicial da solução e a concentração após o tempo de contato entre o adsorvente e a solução contaminante. Os testes de adsorção foram

realizados em diferentes valores de pHs planejados para cada contaminante: 2,0, natural (6,4 para CLZ, e 5,8 para ATZ) e 10,0, bem como, em diferentes concentrações (200-500 ppm CLZ e 2-20 ppm ATZ). Para certificar a estabilidade dos sistemas trabalhados, foram realizadas medições dos pHs antes e após o processo de agitação. A maioria dos ensaios de adsorção foi realizada em triplicata e todos à temperatura ambiente (25 ± 3 °C). O controle do branco foi realizado para indicar que os materiais em estudo não removem o metanol e nem a água e também para certificar que os contaminantes orgânicos não são degradados durante o trabalho experimental de agitação necessário.

As equações a seguir foram utilizadas para calcular a porcentagem de adsorção de pesticidas (%E), Equação 4.1, e quantidade de remoção de adsorbentes (Q_e), Equação 4.2 (SHIMARDI *et al.*, 2016),

$$\%E = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} \times 100 \quad (4.1)$$

$$Q_e = (C_o - C_e) \times \frac{V}{m} \quad (4.2)$$

Onde C_o e C_e são as concentrações iniciais e no equilíbrio dos contaminantes na solução (mg g^{-1}), Q_e a quantidade de contaminante adsorvida (mg g^{-1}), v é o volume de solução (L) e m é a massa do adsorvente (mg).

4.3.6.3 Adsorção da Atrazina pelos Materiais Preparados na Presença de Pectina de Maçã (PECT)

A capacidade de adsorção da atrazina em soluções contendo também pectina (PECT) pelas espumas preparadas foi estudada usando o método similar descrito anteriormente. A pectina é comumente encontrada em frutas e, portanto, é importante investigar o comportamento de adsorção das espumas quando ambos estão presentes, um contaminante (como a atrazina) e uma biomolécula.

Foi preparada uma solução estoque de pectina de maçã (500 ppm), diluindo-se 50,0 mg de pectina em 50 mL de água, sob aquecimento de 70 °C. A solução foi transferida para um balão de 100 mL, completando-se o volume com metanol e a partir dessa SE foram produzidas soluções diluídas até 3 ppm para serem analisadas no UV-Vis entre 185 e 400 nm com absorção máxima a 195 nm. A curva de calibração foi plotada e estudada para certificar o comprimento de onda máximo da pectina a ser analisado nas pesquisas com o sistema contendo o herbicida atrazina.

Preparou-se uma solução 1:10 (ATZ:PECT p/p) dissolvendo 10 mg de ATZ em 50 mL de metanol e 100 mg de PECT em 50 mL de água mili Q (aquecida a 70 °C) e foram subsequentemente misturadas. O pH da solução final foi ajustado para 2,0 com ácido clorídrico 1N. Foram colocados 30 mg de cada adsorvente em 20 mL de solução 1:10 ATZ:PECT nos frascos âmbar a serem agitados por 150 rpm durante 24h à temperatura ambiente (25 ± 3 °C). Uma pequena quantidade de cada solução, após filtrada, foi analisada por UV-Vis em comprimentos de onda de 222 nm e 195 nm para atrazina e pectina de maçã, respectivamente, e a percentagem de adsorção do pesticida foi calculada pela Equação 4.1.

4.3.7. *Isotermas de Adsorção*

Para se comparar o desempenho dos adsorventes desenvolvidos nos processos de remoção aos contaminantes, os estudos de equilíbrio das soluções foram investigados por meio dos modelos isotérmicos Langmuir e Freundlich à temperatura ambiente. O procedimento realizado é o mesmo descrito no item (4.3.5.1), contudo, as concentrações empregadas para construção das isotermas variaram de 2 a 20 mg L⁻¹ (pH=2,0) para a atrazina. As isotermas estudadas foram para o material PUF80.

As equações envolvidas em cada um dos modelos foram descritas na revisão bibliográfica, item 3.7. A avaliação dos ajustes dos modelos aos dados experimentais foi realizada com base no coeficiente de determinação (R^2). A partir dos dados obtidos, gráficos de concentração de equilíbrio (ppm) versus a quantidade adsorvida (mg g⁻¹) de adsorvente puderam ser construídos. Os dados experimentais da variação da quantidade

adsorvida por grama de adsorvente em função da concentração do adsorvato no equilíbrio foram utilizados para ajustar os modelos de Langmuir e Freundlich.

4.3.8. *Estudo Cinético de Adsorção*

O experimento de adsorção foi conduzido ao ensaio cinético para a remoção de atrazina (10 ppm; pH=2,0) à temperatura ambiente (25 ± 3 °C) em diferentes intervalos de tempo. Nestes ensaios, foram pesados 30 mg de cada amostra e adicionados nos frascos de vidro âmbar com 20 mL de soluções de metanol:água, com os respectivos contaminantes. A mistura foi deixada sob agitação (150 rpm) e, com ajuda de uma seringa de 20 mL, alíquotas da suspensão foram retiradas durante 7 horas em pequenos intervalos de tempo, filtradas em filtros de membrana Millex-HV 33- μ m Milipore e analisadas por UV-Vis. O estudo do tempo ótimo de contato foi conduzido por 48h. A cinética de adsorção da atrazina com material adsorvente desenvolvido (PUF80) foi investigada por dois modelos Lagergren pseudoprimeira-ordem e pseudossegunda-ordem, com as equações descritas no capítulo de revisão bibliográfica, item 3.8.

4.3.9. *Método da Dessorção da Atrazina*

Para estudar a capacidade de dessorção dos adsorventes preparados, os experimentos de adsorção foram realizados com 30 mg de adsorventes, imersos em 20 mL de solução de metanol e água mili - Q 1:1 (v/v) contendo atrazina (20 ppm) em frascos de vidro âmbar de 100 mL tampados, nas condições de pH=2,0 e temperatura ambiente (25 ± 3 °C). Os frascos foram agitados a 150 rpm durante 24h. Na sequência, uma pequena quantidade da solução de cada frasco foi retirada por meio de uma seringa de 20 mL e depois passada através do filtro millex - HV 33 mm. Uma alíquota (4,5 mL) do filtrado foi submetida à análise do contaminante orgânico usando o UV-Vis em comprimentos de onda 222 nm. As espumas e compósitos impregnados com atrazina foram removidos dos frascos por uma pinça deixando 5s para retirar o excesso e colocadas em outros frascos similares de vidro com as soluções de metanol: água (1:1) v/v em diferentes valores de pH: 2,0; natural e 10,0 e encaminhados para agitação por 24 horas. O material particulado, RC, antes de seguir os mesmos procedimentos da espuma e

compósitos foi filtrado em funil de Buchner, papel de filtro analítico AP 40. Após o período de agitação, uma pequena quantidade da solução de cada frasco foi retirada por meio de uma seringa de 20 mL e depois passada através de um filtro Millex-HV 33 mm e o filtrado foi monitorado utilizando-se o UV-Vis a 222 nm para investigar a dessorção da atrazina. A seguinte equação foi utilizada para calcular a porcentagem de dessorção de atrazina (%D), Equação 4.3:

$$\%D = \frac{(A_{f2} * 100)}{A_0 - A_{f1}} \quad 4.3$$

Onde D é a dessorção, $A_0 - A_{f1}$ é a diferença entre absorvância inicial e final na adsorção e A_{f2} é a absorvância final na dessorção.

4.3.10. Adsorção do Contaminante Orgânico Trifluralin pelo Compósito PUF80 e RC

Com o intuito de avaliar a eficiência dos materiais desenvolvidos nesse trabalho também com outros agrotóxicos de diferentes grupos, foi investigada a capacidade de remoção do trifluralin (herbicida altamente tóxico do grupo dinitroanilina (LULE *et al.*, 2014) pelo compósito PUF80 e particulado RC, com a mesma metodologia já descrita anteriormente realizada para os outros contaminantes estudados (item 4.3.5.2), utilizando o espectrofotômetro UV-Vis (UV-2600, Shimadzu) no comprimento de onda de 273,80 nm. Foram determinadas as concentrações da fase líquida de cada solução por meio da curva de calibração do contaminante. Os testes de adsorção foram realizados em diferentes valores de pH: 2,0, natural (6,02) e 10,0 e em diferentes concentrações (20 ppm, 50 ppm). O controle do branco foi também realizado. A Equação 4.1 foi utilizada para calcular a porcentagem de adsorção do pesticida (%E).

4.3.10.1 Método da Dessorção do Trifluralin

Foi empregada uma metodologia similar já reportada no texto para os ensaios de dessorção do trifluralin, em que 30,0 mg de amostra de PUF80 e de RC foram imersas em 20mL de solução de metanol e água mili - Q 1:1 (v/v) contendo trifluralin (20 ppm),

em frascos de vidro âmbar de 100 mL tampados, nas condições de pH=2,0 e temperatura constante (25 ± 3 °C). O PUF80 e RC, impregnados com trifluralin, foram removidos dos frascos e colocados em outros frascos de vidro com as soluções de metanol: água (1:1) v/v em diferentes valores de pH: 2,0; natural e 10,0 e encaminhados para agitação por 24 horas. Na sequência, filtraram-se as misturas e os filtrados foram monitorados utilizando o UV-Vis a 273,80 nm para investigar a dessorção do trifluralin, conforme Equação 4.3. A Figura 4.4 mostra o procedimento de síntese da espuma e compósito de poliuretano, processos de adsorção e dessorção da atrazina.



Figura 4.4. Representação ilustrativa do procedimento de síntese da espuma e compósito de poliuretano, processos de adsorção e dessorção.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Análises de Sorção Gasosa do Resíduo de Catalisador

Os materiais FCC e RC apresentaram elevadas áreas superficiais específicas. A Tabela 5.1 mostra os resultados obtidos de área superficial específica (modelo BET), volume total de poros e diâmetro médio do poro (modelo BJH), do resíduo RC. O resíduo de catalisador apresentou uma área superficial específica de $(150 \pm 15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1})$, em conformidade com PAYÁ *et al.* (2003) e CUNHA (2012), volume de poros de $(0,160 \pm 0,016 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1})$ e diâmetro médio de poros de $(4,20 \pm 0,42 \text{ nm})$.

Tabela 5.1. Área superficial e porosidade do resíduo de catalisador.

Amostra	S_{BET} (m^2/g)	V(p) (cm^3/g)	D(médio) (nm)
Resíduo RC	150 ± 15	$0,160 \pm 0,016$	$4,20 \pm 0,42$

* Área Superficial Específica (S_{BET}), Volume Total de Poro (V(p)), Diâmetro Médio do Poro (D), Método de Adsorção BJH (diâmetro do poro).

A Figura 5.1 mostra uma elevada histerese para o resíduo RC, indicando, assim, material poroso, com elevado volume de poros, pertencente às isotermas do tipo 4, segundo Brunauer, Deming, Deming e Teller (BDDT), encontradas em sistemas com sólidos porosos (HINES *et al.* 1985). A isoterma do tipo 4 fornece informações sobre a estrutura dos mesoporos por meio da histerese, que é a não sobreposição da seção da adsorção e da dessorção (ROUQUEROL *et al.*, 1999). De acordo com a classificação da *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), o resíduo de catalisador pode ser considerado como mesoporoso, por estar na faixa de diâmetro de poros de 2 a 50 nm.

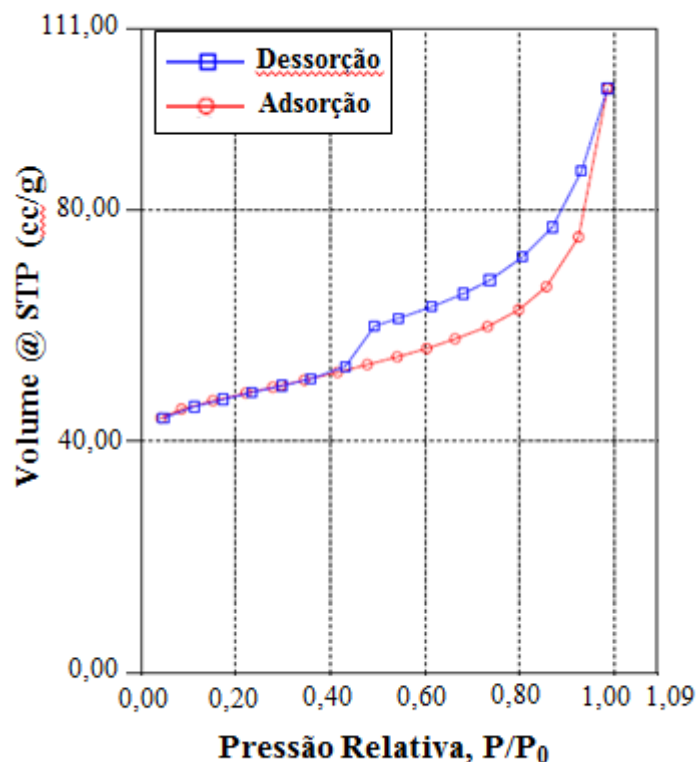


Figura 5.1. Isotherma do resíduo de catalisador de petróleo.

5.2. Análise Térmica dos Materiais Desenvolvidos

A análise termogravimétrica foi utilizada para avaliar o comportamento térmico dos materiais RC e resíduo funcionalizado com aminosilano (RCF) para atestar a modificação química, bem como avaliar a estabilidade térmica dos materiais poliuretânicos e investigar a incorporação e distribuição das cargas do material inorgânico na matriz do polímero por meio das análises de massas remanescentes do resíduo.

5.2.1. Termogravimetria do resíduo de catalisador

A curva TG/DTG, Figura 5.2 (a), obtida para o RC, mostra que não há perda significativa de massa relacionada a sua decomposição até 800 °C. Para a amostra RC

funcionalizada com APTES 2%v/v (RCF2), Figura 5.2 (b), observam-se 02 eventos importantes. O primeiro evento ocorre próximo a 200 °C, correspondente à desidroxilação do material ou perda de água presente nos poros, conforme CUNHA, (2012). O segundo evento está relacionado, provavelmente, à decomposição dos grupos amina e propil e ocorre de 200 a 550 °C. Observa-se ainda que com o aumento na concentração de APTES, Figuras 5.2 (c) e 5.2 (d), não houve variação significativa no sistema. Para as diferentes concentrações de silano, até a temperatura em torno de 200 °C ocorre a desidroxilação do material e em seguida ocorre a degradação do silano próximo de 600 °C. As perdas de massa do APTES correspondem a 3%, 4% e 3,5%, associados aos RCF2, RCF5 e RCF10, respectivamente. Portanto, um aumento na quantidade de silano não resultou em mais extensa funcionalização.

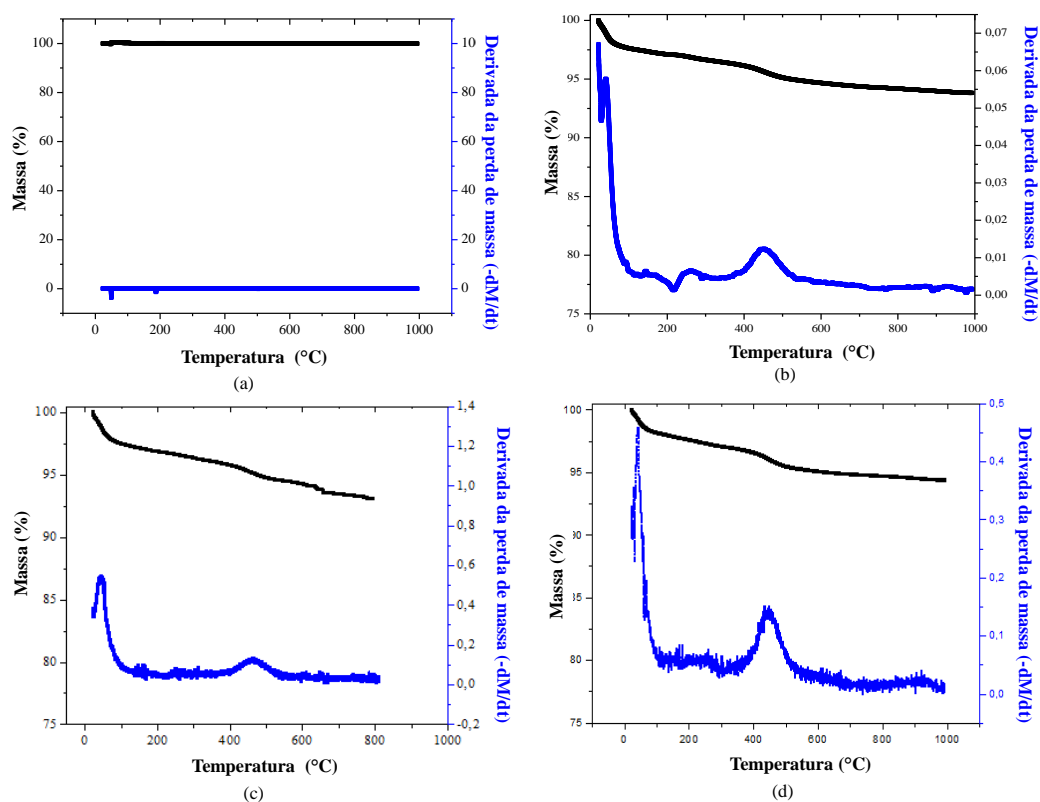


Figura 5.2. Análise de termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG) obtida para RC original (a), RCF2 (b), RCF5 (c) e RCF10 (d), sob atmosfera de N₂, razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ até 800 °C, vazão de gás 30 mL min⁻¹.

5.2.2. Termogravimetria da Espuma de Poliuretano e Compósitos

A Figura 5.3 mostra as curvas termogravimétricas de RC, já mencionado anteriormente, da espuma e compósitos sintetizados. É possível observar que tanto na espuma quanto no compósito a decomposição térmica ocorre de forma similar em três estágios. O primeiro estágio de degradação, com uma perda de massa em torno de 35% é observada em torno de 279 °C e foi atribuído à degradação de segmentos rígidos do poliuretano associada às ligações de uretano e ureia. SILVA 2013a citou em seu estudo que a degradação térmica dos poliuretanos no primeiro estágio corresponde à quebra do grupo uretano em isocianato e álcool, seguido da formação de amina primária e gás carbônico. A segunda perda de massa, em torno de 32%, ocorreu próximo de 390 °C e foi atribuída à degradação de segmentos flexíveis do poliuretano referente ao polioli poliéter PPG 2000. E, finalmente, o terceiro estágio de degradação, observado em torno de 452 °C, foi atribuído à decomposição do polioli poliéster dentro dos segmentos flexíveis do poliuretano (AYRES, 2006). Portanto, não foram observadas perdas significativas de estabilidade térmica em função da adição do resíduo.

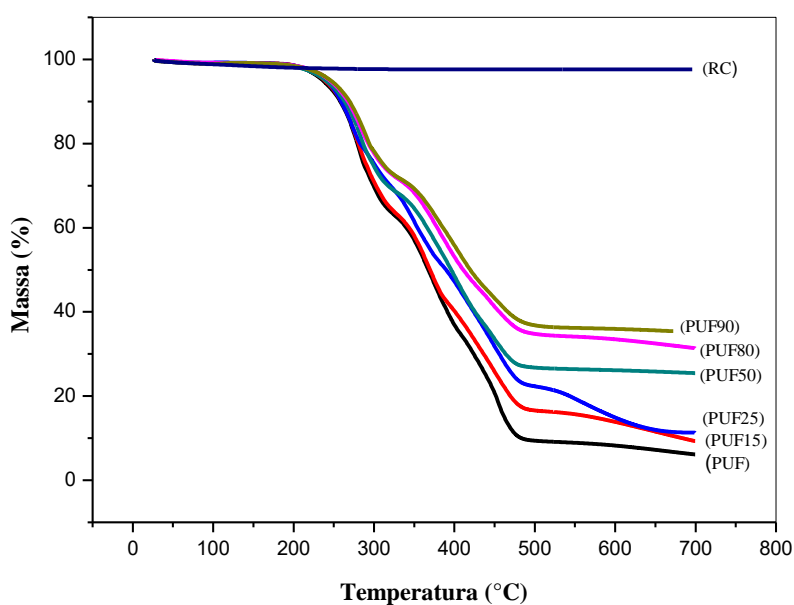


Figura 5.3. Termogravimetria obtida para PUF, PUF15, PUF25, PUF50, PUF80 e PUF90 sob atmosfera de N₂, razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ até 700 °C, vazão de gás 30 mL min⁻¹.

Os resíduos obtidos nas análises térmicas após aquecimento acima de 600 °C foram comparados aos valores planejados para cada uma das porcentagens de RC. Pelos ensaios realizados sob atmosfera de N₂ é possível observar que a quantidade de amostra remanescente após a degradação em temperaturas acima de 600 °C é dependente da cinza gerada na degradação do poliuretano puro, em torno de 7%, e das concentrações de RC nos compósitos. A cinza gerada é provavelmente devido à formação de produtos oriundos da decomposição de ureia residual presente na espuma, que se formou devido ao excesso de isocianato e à reação deste com a água, bem como do carbono residual a partir do polímero puro, além da provável presença de SnO₂, referente à decomposição do catalisador octoato de estanho (II) (CHEN *et al.*, 2006 *apud* SILVA, 2013a; SANT'ANNA, 2008). A Tabela 5.2 apresenta a relação entre a concentração de RC planejada utilizada na preparação das espumas e a quantidade de resíduos gerados após a degradação térmica. As porcentagens planejadas de RC foram estabelecidas em função da massa total do compósito, conforme Equação 5.1. Os valores dos resíduos obtidos experimentalmente pela termogravimetria são pouco discrepantes em relação às composições planejadas dos compósitos, sugerindo homogeneidade e boa incorporação de RC nas espumas. Este resultado confirma a boa interação do resíduo de catalisador de petróleo no poliuretano.

Tabela 5.2. Relação entre as composições planejadas dos compósitos e as massas remanescentes da análise térmica após aquecimento acima de 650 °C.

Amostras	Concentração planejada de RC na amostra em função da massa total do compósito (%)	Massa remanescente após 650 °C – resultados da TG (%)
PUF	-	7
PUF15	7,08	11,19
PUF25	11,24	12,10
PUF50	20,21	25,65
PUF80	28,84	32,42
PUF90	31,32	35,58

$$\% \text{ resíduo} = \frac{\text{massa da carga (RC)} \times 100}{\text{massa total do compósito}} \quad (5.1)$$

As derivadas das curvas termogravimétricas, Figura 5.4, correspondentes aos compósitos PUF, PUF50 e PUF80 confirmam os resultados da TG, evidenciando as três etapas da degradação atribuídas aos segmentos rígidos do grupo uretano e ureia (primeira etapa), derivados da reação entre os grupos isocianato e as hidroxilas do poliálcool e água, conforme indicado na literatura (CORCUERA *et al.*, 2010 *apud* SILVA, 2013a). Na segunda etapa, é possível observar outras perdas de massa que podem ser atribuídas aos segmentos flexíveis do poliéter e na terceira, em temperaturas mais elevadas, aos segmentos flexíveis do poliéster, conforme já relatado anteriormente neste trabalho. Nota-se que à medida que aumenta a quantidade de RC, a intensidade dos picos das curvas das derivadas da perda de massa diminui e há um deslocamento da temperatura de degradação máxima para valores mais elevados. É provável que o resíduo esteja melhor disperso na massa polimérica do compósito PUF50 e, portanto, tal amostra apresentou maior estabilidade térmica. Estudo realizado por SILVA (2013a) mencionou estabilidade térmica das espumas de poliuretanos baseadas em óleos vegetais com a incorporação de rejeito industrial (alumina) como carga e retardante de chamas. Outros estudos apresentados na literatura reportaram ganho de estabilidade térmica dos materiais poliuretanos reforçados com cargas inorgânicas, dentre elas, as argilas, sulfato de bário e carbonato de cálcio (HATAKEYEMA *et al.*, 2005; PATRO *et al.*, 2008).

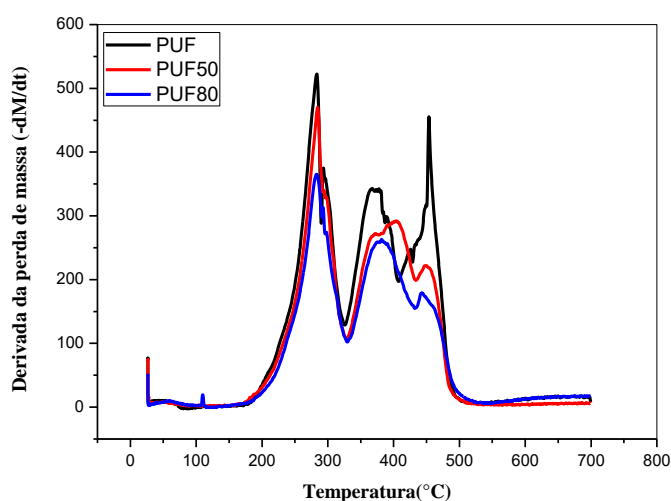


Figura 5.4. Curvas DTG obtidas para PUF, PUF50 e PUF80 sob atmosfera de N₂, razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ até 700 °C, vazão de gás 30 mL min⁻¹.

5.3. Morfologia da Superfície e Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia

5.3.1. MEV/EDS do Resíduo de Catalisador

A Figura 5.5 correspondente a micrografias de microscopia eletrônica de varredura do FCC (a) 100X, (b) 1000X e resíduo de catalisador RC (c), (d), (e) e (f), com aumento de 100, 1000, 2000 e 5000 vezes, respectivamente, mostra as partículas com formas arredondadas, porém com morfologias irregulares e porosas. O resíduo mantém aspectos semelhantes ao catalisador FCC, partículas de formas predominantemente, esféricas, entretanto relativamente menos porosas. Após o processo de craqueamento catalítico, com a degradação mecânica, o resíduo de catalisador estará impregnado, dentre outros compostos, de coque, o que contribui, possivelmente, para a redução da porosidade. As Figuras 5.5 (e) e (f) mostram as imagens da estrutura interna de poros. As imagens estão em conformidade com as estudadas e analisadas por PAYÁ *et al.* (2003). As amostras funcionalizadas não apresentaram alterações morfológicas significativas, conforme pode ser observado na imagem de microscopia eletrônica de varredura do catalisador original FCC funcionalizado com APTES 2% v/v, Figuras 5.6 (a) e (b), com aumento de 1000X.

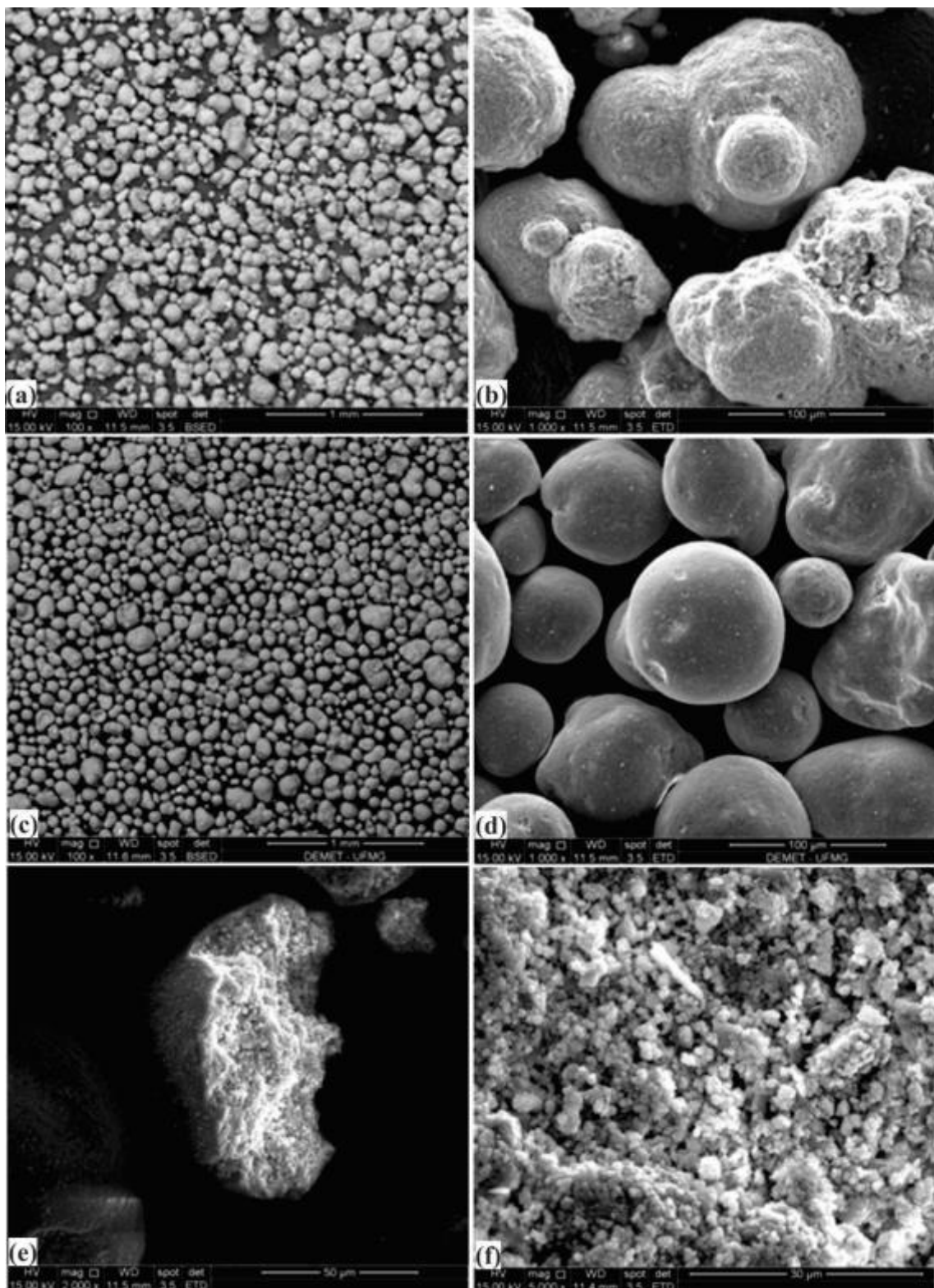


Figura 5.5. Imagens obtidas por MEV do catalisador original (a), (b) e do resíduo (c), (d), (e) e (f).

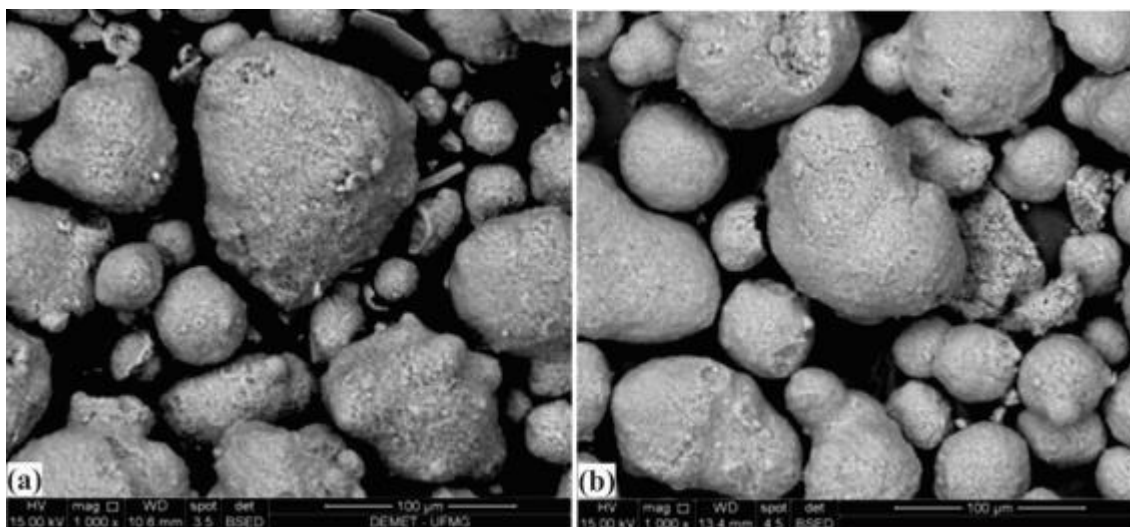


Figura 5.6. Imagens de microscopia eletrônica de varredura do catalisador FCC original (a) e FCC funcionalizado com APTES 2% v/v (b).

O espectro semiquantitativo obtido por EDS confirma que no FCC e resíduo RC, Figura 5.7 (a) e 5.7 (b), predomina a presença dos elementos silício, alumínio e oxigênio, além de pequenos teores de lantânio, titânio e vanádio. As tabelas da estimativa das composições de FCC e RC podem ser observadas juntas aos espectros, em conformidade com estudos anteriores reportados por PAYÁ *et al.* (2003) e RODRÍGUEZ *et al.* (2013).

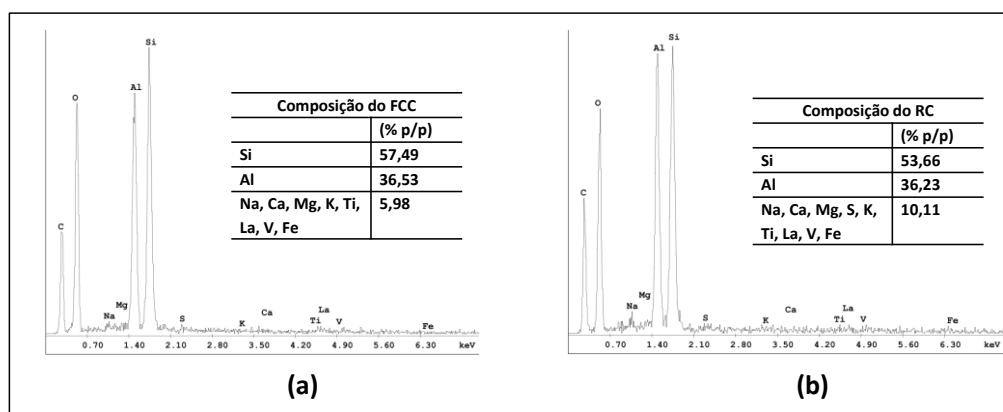


Figura 5.7. Análise química elementar obtida por EDS de FCC (a) e RC (b).

A Tabela 5.3 mostra os resultados das análises semiquantitativas por fluorescência de raios X para o catalisador original e resíduo. Os resultados evidenciaram para o FCC, bem como para o RC, alta ocorrência para os elementos Si, Al e O, e a presença de Fe,

La, em baixa ocorrência, além de traços de outros elementos, dentre eles, S, K, Ca e Ti, em conformidade com os resultados reportados por RODRIGUEZ *et al.* (2013).

Tabela 5.3. Análise semiquantitativa por FRX.

Ocorrência	FCC	RC
Alta	Si, Al, O	Si, Al, O
Baixa	Fe, La	Ni, Fe, La
Traços	Na, Mg, K, Ca, Ti	S, K, Ca, Ti

5.3.2. MEV/EDS da Espuma de Poliuretano e Compósitos

As imagens da espuma de poliuretano e compósitos apresentados na Figura 5.8, correspondentes a PUF (a), PUF15 (b), PUF25 (c), PUF50 (d), PUF80 (e) e PUF90 (f), com aumento de 100X mostram estruturas irregulares e poros em diferentes tamanhos. É possível observar interconectividade entre os poros o que fornece à espuma uma alta capacidade de transporte de massa, fazendo que o fluido tenha um grande contato com o adsorvente, o que facilita o processo de remoção dos contaminantes. As imagens estão de acordo com as estudadas e analisadas por SANT'ANNA (2008); LI *et al.* (2012), KESHAVARZ *et al.* (2015) e NIKKHAH *et al.* (2015). A adição de resíduo na estrutura da espuma de poliuretano conduz a mudança na forma dos poros e a tendência a formar estruturas celulares menos homogêneas e mais deformadas, conforme pode ser bem evidenciado nas imagens das Figuras 5.8 (e), (f) referentes aos compósitos PUF80 e PUF90, respectivamente. Quando o RC é adicionado à mistura no poliuretano precursor, a viscosidade do sistema aumenta, conduzindo a uma redução geral das bolhas e à formação de estruturas mais irregulares e rugosas. Portanto, o resíduo inorgânico modifica não somente o tamanho dos poros, mas também a sua estrutura morfológica. MOSIEWICKI *et al.* (2009) descreveram que a adição de cargas às formulações do poliuretano aumenta a viscosidade da mistura. SHIMIZU *et al.* (1997) e THIRUMAL *et al.* (2010) reportaram que a adição de material inorgânico nas formulações da espuma de poliuretano tem influência direta sobre o tamanho e a forma de suas células, bem como sobre a densidade dos compósitos resultantes e o aparecimento de poros em suas estruturas tridimensionais.

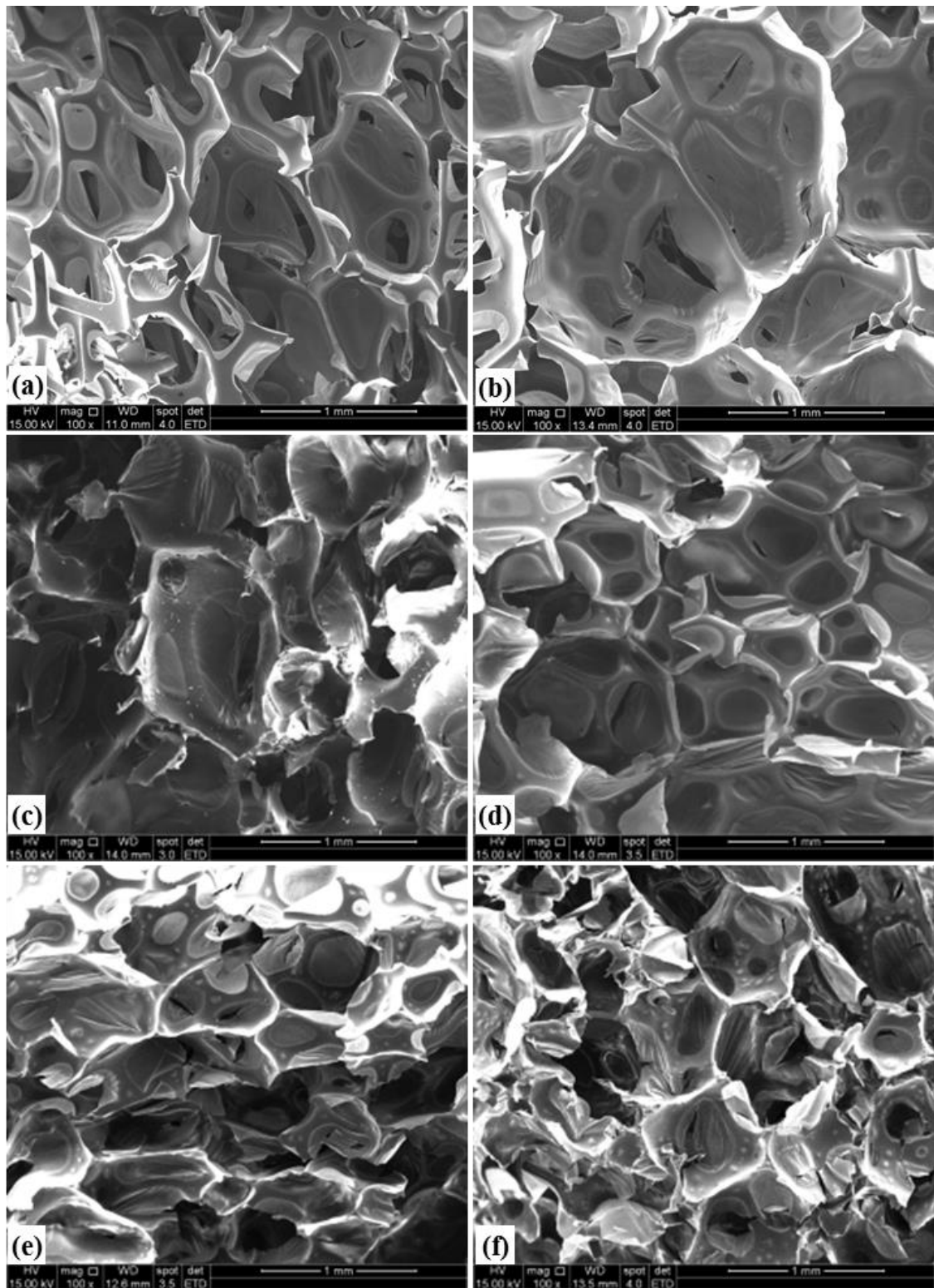
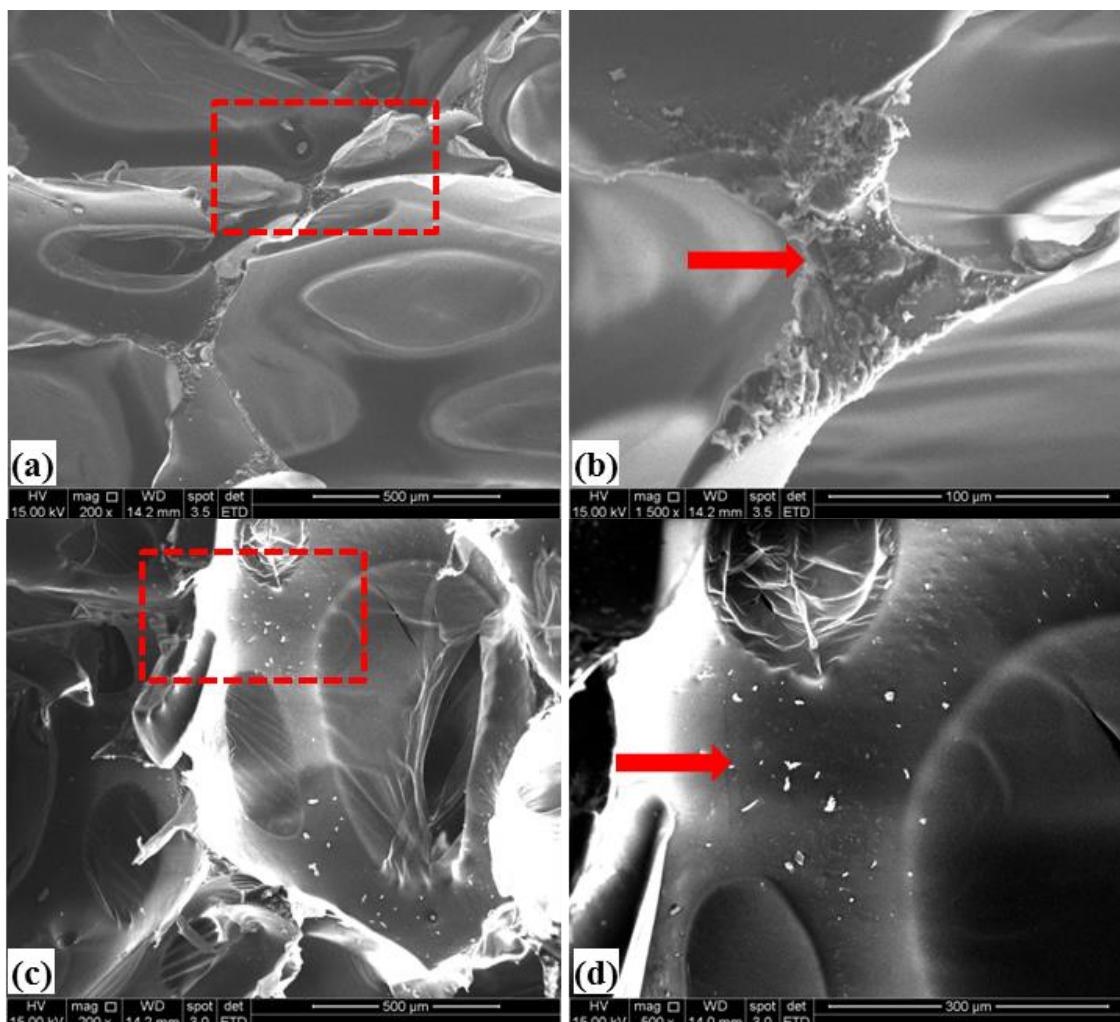


Figura 5.8. Imagens obtidas por MEV da espuma PUF (a) e compósitos PUF15 (b), PUF25 (c), PUF50 (d), PUF80 (e) e PUF90 (f).

As imagens da Figura 5.9 mostram que RC se distribuiu com considerável homogeneidade na matriz polimérica tanto nas junções entre os poros, PUF15 (a) e (b), aumentos de 200 e 1500X, quanto entre as paredes do polímero, PUF25 (c) e (d), PUF50 (e) e (f), PUF80 (g) e (h) e PUF90 (i), (j), com aumentos de 200 e 500X, o que confirma a boa interação das partículas inorgânicas com o poliuretano. Esta uniformidade de RC atesta os valores encontrados para os resíduos gerados na termogravimetria após 600 °C, que aumentam à medida que a quantidade de carga vai aumentando na matriz polimérica, indicando uma distribuição homogênea do mesmo, conforme mencionado na Tabela 5.2, já referenciada no texto.



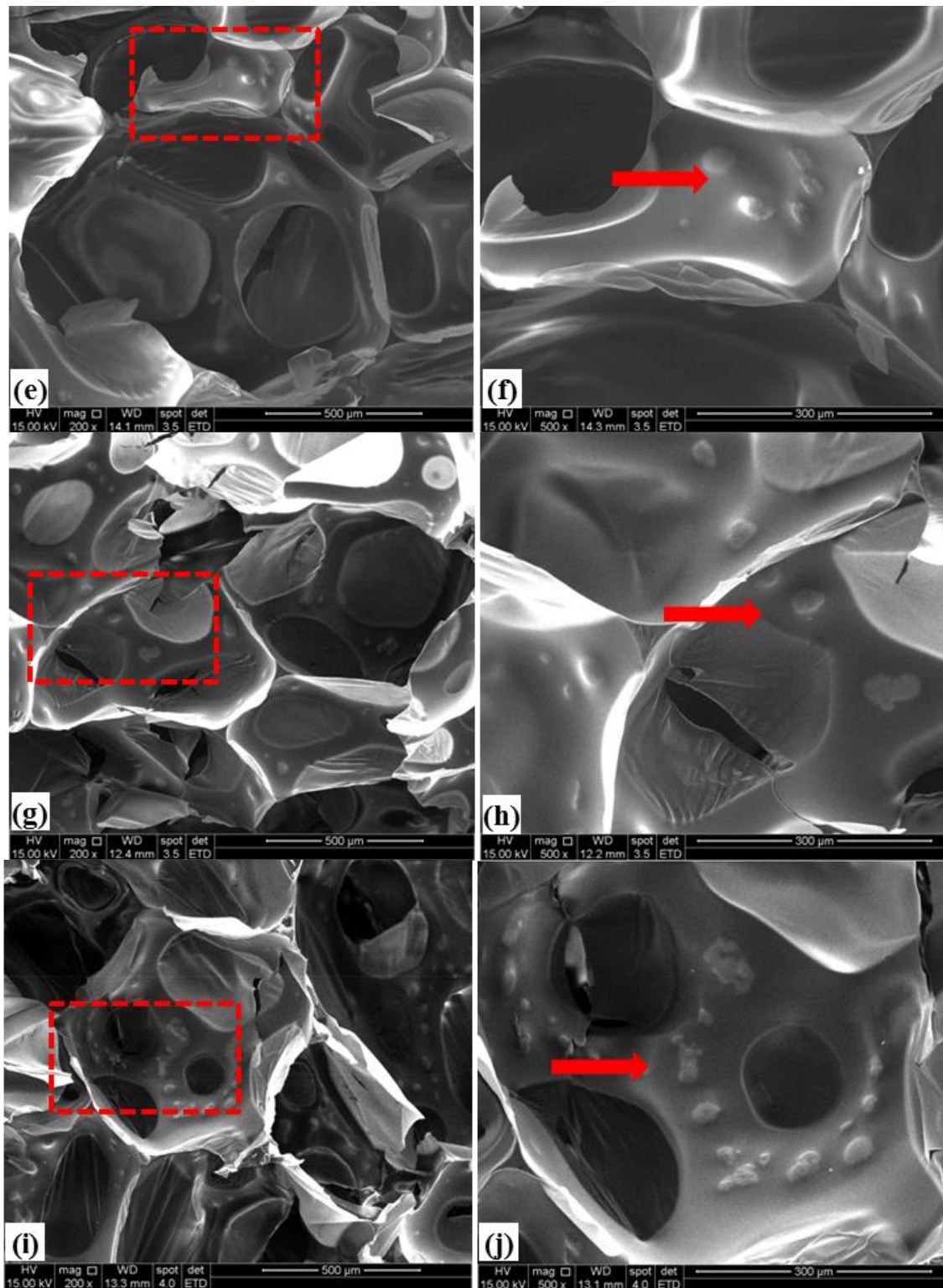


Figura 5.9. Imagens obtidas por MEV da carga na matriz polimérica dos compósitos PUF15 (a, b), PUF25 (c, d), PUF50 (e, f), PUF80 (g, h) e PUF90 (i, j).

Os espectros semiquantitativos e pontuais obtidos por EDS, Figuras 5.10, 5.11 e 5.12, apontam a presença dos elementos O e C na espuma de poliuretano e O, C, Si e Al na matriz polimérica dos compósitos PUF15 e PUF80, confirmando a presença do resíduo inorgânico RC na espuma. O aumento da porcentagem do resíduo de catalisador no polímero de PUF15 para PUF80 conduz a uma maior porcentagem em peso de Si e Al, observado nos resultados da análise química semiquantitativa por EDS.

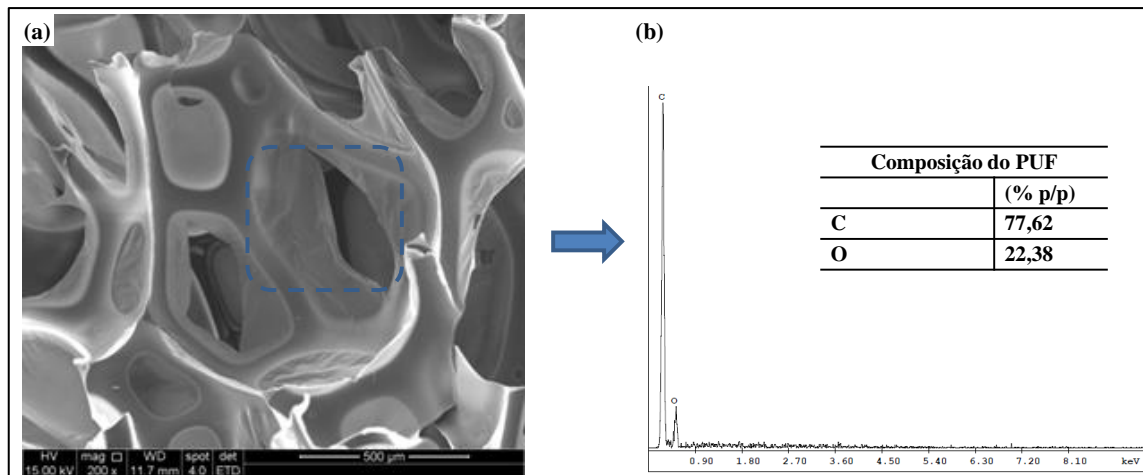


Figura 5.10. Imagens obtidas por MEV da matriz polimérica PUF (a) e análise química elemental qualitativa obtida por EDS (b).

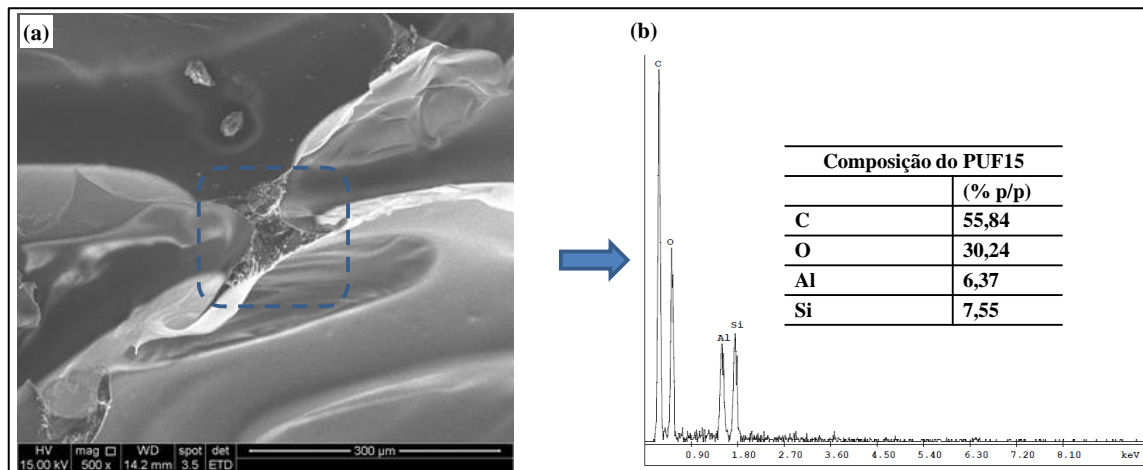


Figura 5.11. Imagens obtidas por MEV da carga na matriz polimérica do compósito PUF15 (a) e análise química elemental qualitativa obtida por EDS (b).

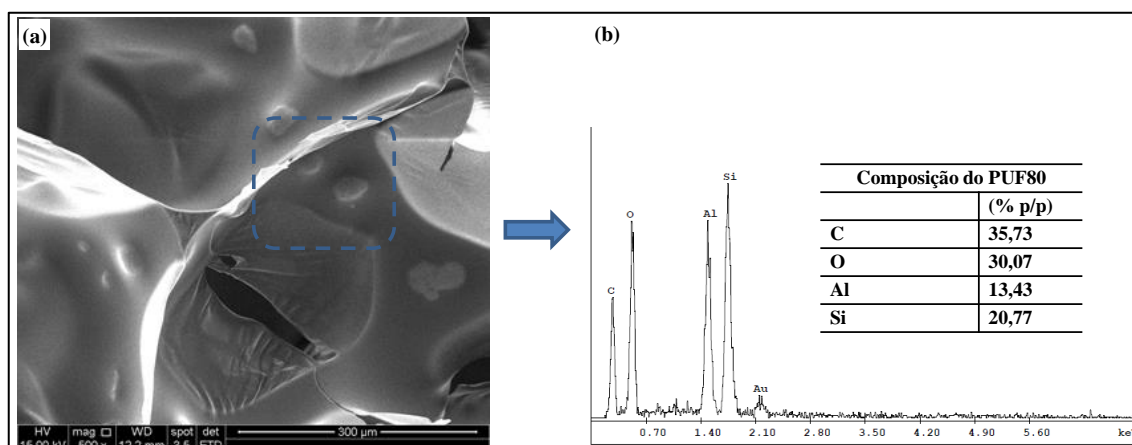


Figura 5.12. Imagens obtidas por MEV da carga na matriz polimérica do compósito PUF80 (a) e análise química elementar qualitativa obtida por EDS (b).

5.4. Microtomografia de Raios X

As imagens das estruturas tridimensionais obtidas por microtomografia e os histogramas de distribuição de tamanho de poro e vistas 3D reconstruídas para PUF, PUF15, PUF50 e PUF80 são mostrados na Figura 5.13. Confirmou-se uma alta porosidade e interconectividade entre os poros nas espumas sintetizadas, o que pode favorecer o processo de adsorção da atrazina. A percentagem de porosidade total para PUF foi de 94,1%, com um tamanho médio de poro de 527,00 μm e a PUF15 apresentou 90,4% de porosidade total com 430 μm de tamanho médio de poro. A amostra de PUF50 mostrou 93,83% de porosidade total e 293,78 μm de tamanho médio de poro, enquanto a de PUF80 apresentou porosidade total de 78,56% e 126,33 μm . As mesmas percentagens de porosidade aberta total foram encontradas para a espuma e os compósitos, confirmando então uma elevada interconectividade. Os histogramas de distribuição de tamanho de poro mostram que, para espuma de PUF, a maioria dos poros está entre 400 e 600 μm , entre 300 a 450 para PUF15, de 250 a 350 μm para PUF50 e de 100 a 150 μm para PUF80. Portanto, concentrações mais elevadas do material de preenchimento inorgânico (RC) conduziram a uma redução do tamanho médio dos poros das espumas desenvolvidas, como possível consequência do aumento da viscosidade devido à presença de RC durante a formação de espuma. A tendência da diminuição do tamanho médio dos poros com o aumento da quantidade de resíduo nos polímeros foi observada também nas imagens MEV de morfologia dos compósitos.

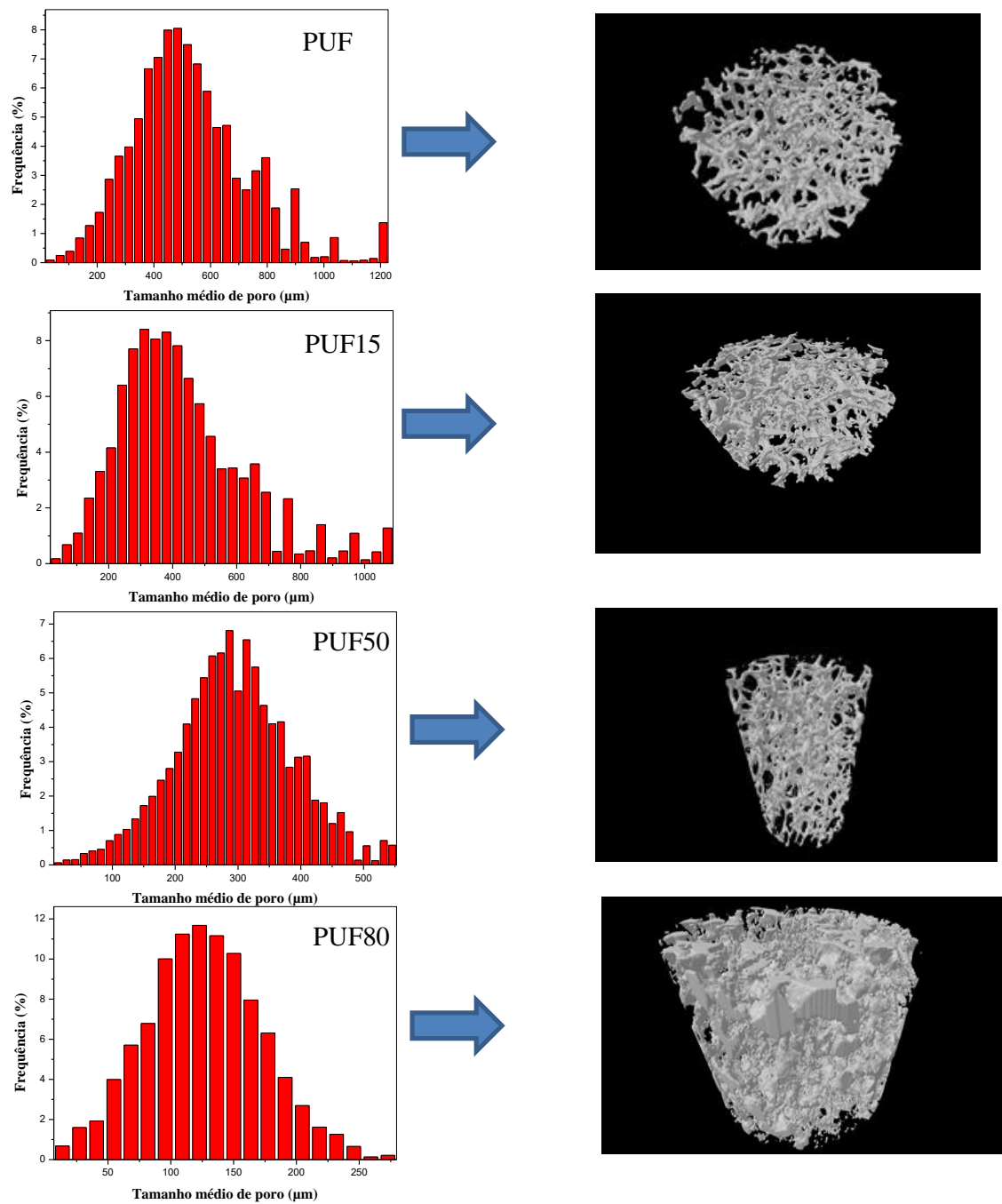


Figura 5.13. Distribuição de tamanho de poro por micro-CT da espuma PUF, compósitos PUF15, PUF50 e PUF80.

5.5. Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)

A Figura 5.14 mostra os espectros de infravermelho das amostras RC (a) e RC quimicamente funcionalizadas, RCF10 (b), RCF5 (c) e RCF2 (d). A banda entre 3700 – 3200 cm^{-1} é atribuída ao estiramento de OH da água de hidratação, como também pode estar associada às condensações incompletas de Si-OH do APTES, que foi formado durante a hidrólise e desenvolvimento de ligações de hidrogênio entre o grupo amina e os silanóis disponíveis na superfície do material (CHIANG *et al.*, 1981 *apud* MARQUES, 2012). A banda entre 3600 – 3300 cm^{-1} é atribuída a vibrações de estiramento de grupos NH_2 . Na região de 2950 cm^{-1} é possível observar as bandas de estiramento assimétrico dos grupos $-\text{CH}_2$ e de estiramento simétrico em 2860 cm^{-1} , principalmente relacionados aos espaçadores propil introduzidos pela funcionalização orgânica da superfície do material (XU *et al.*, 1998 *apud* MARQUES, 2012). Uma banda a 1750 cm^{-1} e outra a 1300 cm^{-1} , correspondentes ao aminosilano, são atribuídas ao modo de vibração de deformação angular de N-H das aminas primárias e nas regiões de 1074 cm^{-1} ao Si-O(Al)-O. Abaixo de 1000 cm^{-1} as vibrações presentes estão associadas às estruturas dos silicatos e aluminos-silicatos do material inorgânico, como a banda a 828 cm^{-1} , correspondente ao estiramento tetraédrico Si-O e a banda a 470 cm^{-1} , correspondente ao grupo Si-O-Si (PAYA *et al.*, 2003; GARCÉS *et al.*, 2011; RODRIGUEZ *et al.* 2013).

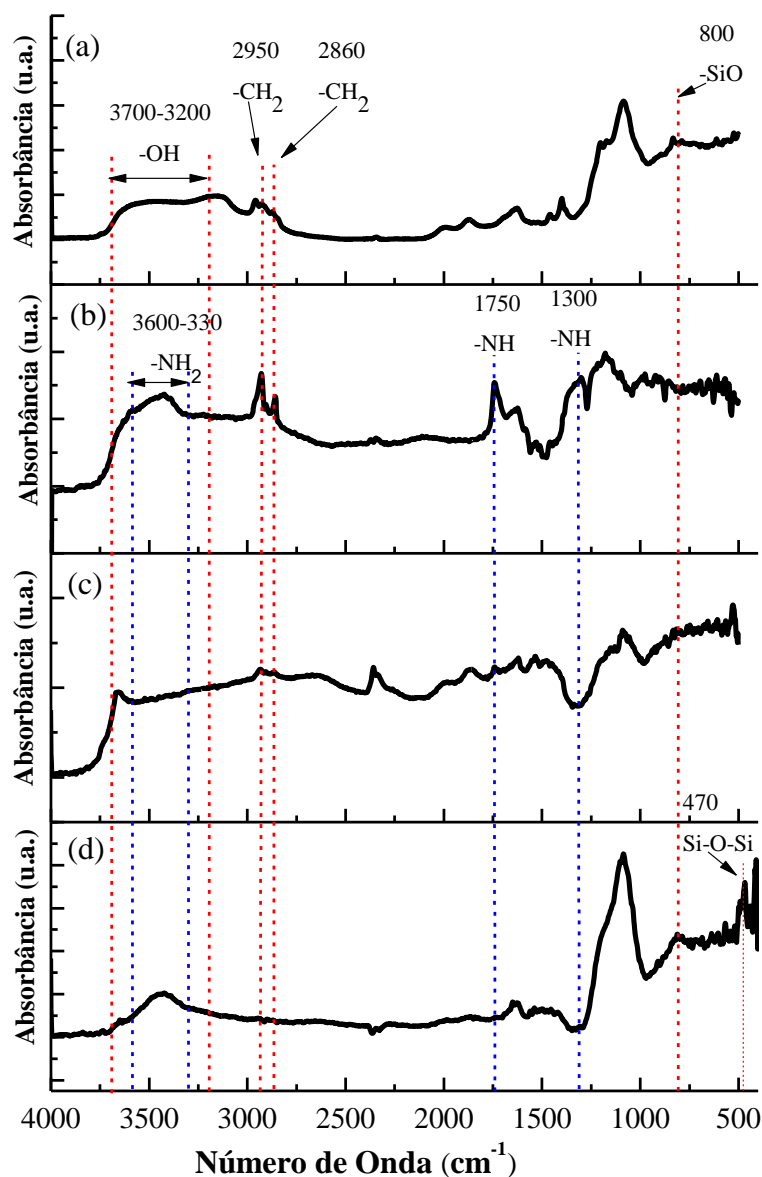


Figura 5.14. Espectros de infravermelho de RC (a), RCF10 (b), RCF5 (c), RCF2 (d).

Os espectros de infravermelho obtidos para a espuma e compósitos de poliuretano sintetizados, bem como de RC já citado acima, estão mostrados na Figura 5.15. Nos espectros é observada a banda na região próxima a 3300 cm⁻¹ atribuída às vibrações de estiramento dos grupos N-H. Os grupos N-H dos materiais de poliuretano sintetizados fazem ligação de hidrogênio (AYRES, 2006; SCHUUR *et al.*, 2006). AYRES (2006) cita que os poliuretanos são capazes de formar ligações de hidrogênio nas quais o grupo

N-H da ligação uretano é o doador de prótons. Nas regiões de 2930 e 2857 cm^{-1} , são mostradas as vibrações de estiramento assimétricas e simétricas de C-H, respectivamente (HSIEH *et al.*, 2009; PINTO, 2011a). Entre 2300 e 2230 cm^{-1} , a banda é característica da vibração de estiramento de grupos NCO residuais. Uma banda larga de absorção variando de 1720 cm^{-1} a 1650 cm^{-1} corresponde à carbonila do poliéster do biopol 411 usado na síntese das amostras e à vibração de estiramento da carbonila do uretano e ureia (C=O) (SCHUUR *et al.*, 2006; HSIEH *et al.*, 2009; PINTO, 2011b). Observa-se a banda em 1600 cm^{-1} referente à vibração de estiramento da amida secundária. Na região de 1528 cm^{-1} , pode-se observar a banda correspondente ao estiramento C-N e à deformação N-H. Na região de 1047 cm^{-1} , é possível observar a banda correspondente ao estiramento de C-O-C do poliéter alifático PPG 2000. O espectro infravermelho obtido para o RC é mostrado com mais detalhe e podem-se perceber, nas regiões abaixo de 1100 cm^{-1} , as vibrações associadas às estruturas dos silicatos e aluminosilicatos do material inorgânico (RC): 1150 cm^{-1} devido ao estiramento Si-O; 1074 cm^{-1} devido ao estiramento Si-O (Al) -O e 828 cm^{-1} devido ao estiramento tetraédrico Si-O. Não foram observadas alterações significativas nos compósitos em comparação à espuma pura (PUF). Os espectros mostram que as características de estrutura química das espumas de poliuretano foram preservadas após a adição de RC em todas as porcentagens em peso. A Tabela 5.4 mostra as principais regiões de absorção no Infravermelho (IV) para os diferentes grupos vibracionais que estão em conformidade com o estudo reportado.

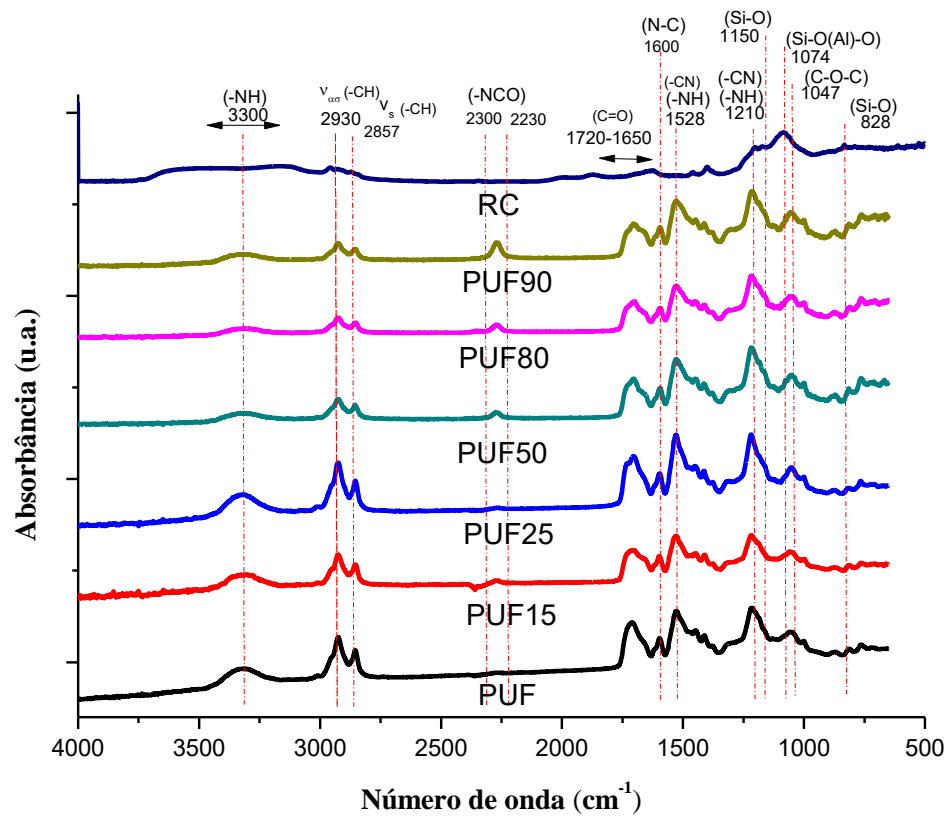


Figura 5.15. Espectros de FTIR da espuma de poliuretano (PUF), compósitos PUF15, PUF25, PUF50, PUF80 e PUF90 e RC.

Tabela 5.4. Principais bandas de absorções na região do IV observadas em RC e espumas de poliuretano.

Grupo vibracional	Faixa de absorção (cm⁻¹)	Referências
Estiramento O-H	3700-3200	MARQUES (2012).
Estiramento N-H	3500-3200	AYRES <i>et al.</i> (2007); MOAWED <i>et al.</i> (2015).
Estiramento alifáticos C-H (CH ₂ e CH ₃)	2925-2850	PACEWSKA <i>et al.</i> , (2000); PAYÁ <i>et al.</i> (2003); GARCÉS <i>et al.</i> (2011); PINTO <i>et al.</i> (2011).
Estiramento N=C=O	2270	AYRES <i>et al.</i> (2007); MOAWED <i>et al.</i> (2015).
Estiramento N-H	1750-1300	MARQUES (2012).
Estiramento C=O (ésteres, domínios rígidos)	1715	UGARTE <i>et al.</i> (2014); MOAWED <i>et al.</i> (2015); SANTOS <i>et al.</i> (2016).
Estiramento N-C (grupo uretano)	1600	AYRES <i>et al.</i> (2007); MOAWED <i>et al.</i> (2015); SANTOS <i>et al.</i> (2016);
Amide II	1540	
Deformação N-H	1510	
Deformação C-O e C-O-C	1215-1050	
Deformação Si-O (Al)	1070	PACEWSKA <i>et al.</i> (2000); PAYÁ <i>et al.</i> (2003); GARCÉS <i>et al.</i> (2011); PINTO <i>et al.</i> (2011).
Deformação C-H (grupos aromáticos); Si-O	810-600	
Deformação Si-OH	550	
Deformação Si-O-Si	470	

5.6. Caracterização dos Materiais por Difração de Raios X

Na Figura 5.16 está representado o resultado do padrão de difração de raios X obtido para RC e é possível identificar a fase cristalina da faujasita (F), $(La)_{1,3}Al_4Si_{12}O_{32}$, (BENNET, 1968; GARCÉS *et al.*, 2011; PEDROSO, 2012), confirmada pela presença de picos de intensidade mais elevadas. Foi observada também a presença de picos intensos referentes aos ângulos 46° e 67° . Pequenas reflexões podem ser atribuídas à presença de cristobalita, mullita e quartzo (GARCÉS *et al.*, 2011). Estas fases foram relacionadas anteriormente em análises de DRX de outros resíduos de catalisadores baseados em faujasita (PAYÁ *et al.*, 2001; CHEN *et al.*, 2004). O resíduo apresenta também teores de fases de aluminosilicatos amorfos como uma consequência da modificação da estrutura cristalina da zeólita presente no catalisador de origem após o processo de craqueamento. Alguns óxidos de lantânio (La_2O_3) e titânio (TiO_2) podem ser formados durante o craqueamento catalítico, já identificados no estudo de EDS. A queda da atividade catalítica e a redução da cristalinidade do catalisador de origem (FCC) são consequências provocadas, provavelmente, pelo colapso da estrutura da zeólita (GARCÉS *et al.*, 2011). Os resultados apresentam-se também em conformidade com as fases mineralógicas encontradas por PAYÁ *et al.* (2001) e CHEN *et al.* (2004).

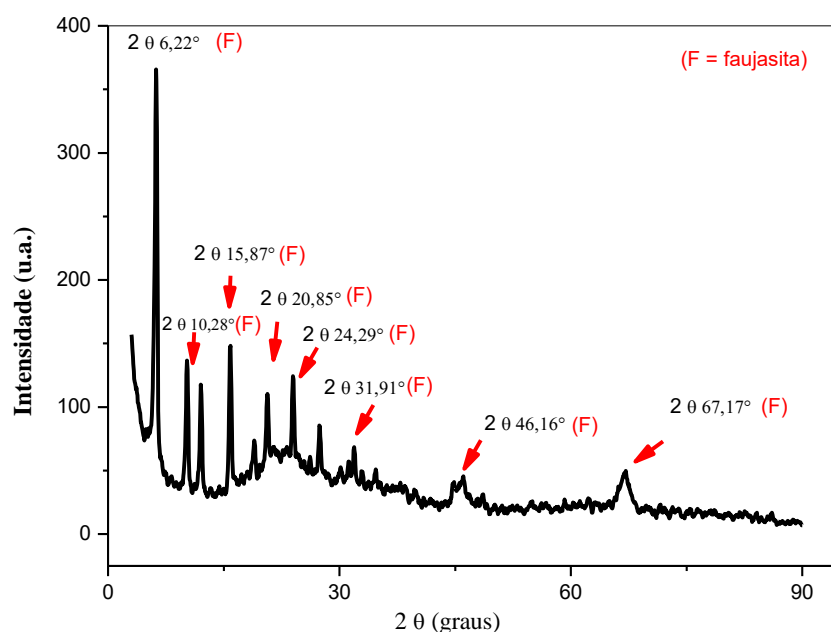


Figura 5.16. Difratogramas do resíduo de catalisador (RC).

O difratograma para os compósitos desenvolvidos foi realizado com o intuito de identificar o efeito de RC na estrutura do poliuretano e caracterizar as fases cristalinas e amorfas presentes nos materiais. Os resultados de DRX da espuma e compósitos comparados ao RC estão apresentados na Figura 5.17. Os difratogramas sugerem estruturas amorfas, uma vez que não se observam picos de difração nítidos, com exceção do PUF80, no qual alguns picos em função da elevada quantidade de RC incorporada no poliuretano podem ser vistos. Na espuma PUF e compósitos PUF15, PUF25 e PUF50, pode ser observada uma ampla banda de difração em torno de $2\theta = 20,6^\circ$, confirmando o caráter predominantemente amorfo dos polímeros sintetizados, o que é frequentemente visto em outros poliuretanos (SADEGHI *et al.*, 2011; MOAWED *et al.*, 2016). Sendo assim, é provável que o resíduo não tenha afetado a estrutura amorfa do poliuretano preparado. O poliéster Biopol 411 utilizado na fabricação das espumas é um polioliol (294 mgKOH/g) com baixa massa molar (515 g/mol) e um grande número de sítios reativos que podem promover a formação de ligações cruzadas, as quais restringem a mobilidade das cadeias e a capacidade de cristalização. No composto PUF80, conforme pode ser evidenciado com mais detalhe na Figura 5.17, além da fase amorfa, uma fase cristalina pode ser observada pelos picos $2\theta = 6,20^\circ$, $2\theta = 20,85^\circ$, $2\theta = 23,98^\circ$ e $2\theta = 32,08^\circ$, similar aos picos de RC.

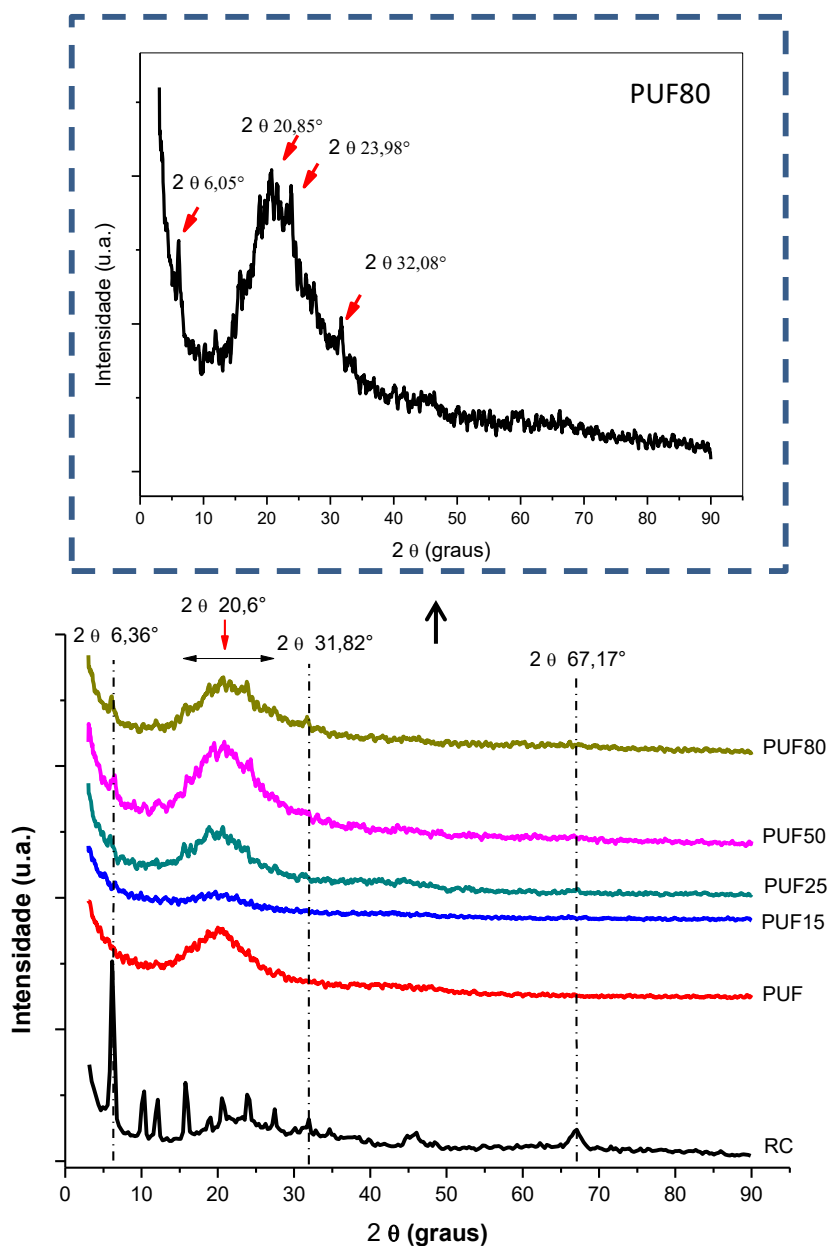


Figura 5.17. Difratogramas de raios X da espuma de poliuretano e compósitos e ampliação do difratograma de PUF80.

5.7. Determinação do Ponto Isoelétrico da Espuma e Resíduo

O ponto de carga (pH_{PCZ}) determina o pH no qual a carga total da superfície do material adsorvente é zero, ou seja, carga neutra (IBRAHIM *et al.*, 2010). Para valores de $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$ a carga na superfície do adsorvente é predominantemente positiva e para

valores de $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$ é negativa (NETA, 2011; MOAWED *et al.*, 2014). Portanto, quando há um aumento de pH, acima do valor do ponto de carga zero ou ponto isoelétrico, há também aumento do número de sítios negativos, ocorrendo uma desprotonação da superfície do sólido. Por outro lado, uma diminuição do pH aumenta o número de sítios positivos, acontecendo uma protonação na superfície. Sendo assim, a carga da superfície do material é relevante para o processo de adsorção dos contaminantes orgânicos, levando-se em conta, dentre outros fatores, que a atração eletrostática entre o adsorvente e o adsorvato pode contribuir de forma significativa no processo. Desse modo, contaminantes de natureza aniônica serão preferencialmente adsorvidos em valores de pH menores que o valor de pH_{PCZ} e os de natureza catiônica são preferencialmente adsorvidos em valores de pH maiores que o valor de pH_{PCZ} .

A Figura 5.18 mostra as curvas de ponto isoelétrico para o poliuretano e o resíduo. O PUF apresentou um pH_{PCZ} igual a 6,05, em conformidade com estudos realizados por MOAWED *et al.* (2015) e NETA (2011). Sendo assim, é provável que a superfície da espuma esteja carregada positivamente em valores de pHs menores que 6,05 e negativamente acima desse valor. O pH_{PCZ} para RC foi igual a 2,55 e, portanto, a superfície do resíduo é carregada positivamente em $\text{pH} < 2,55$ e negativamente em $\text{pH} > 2,55$. As cargas superficiais do poliuretano podem ser geradas pela protonação/desprotonação de grupos NH em ligações de uretano e ureia.

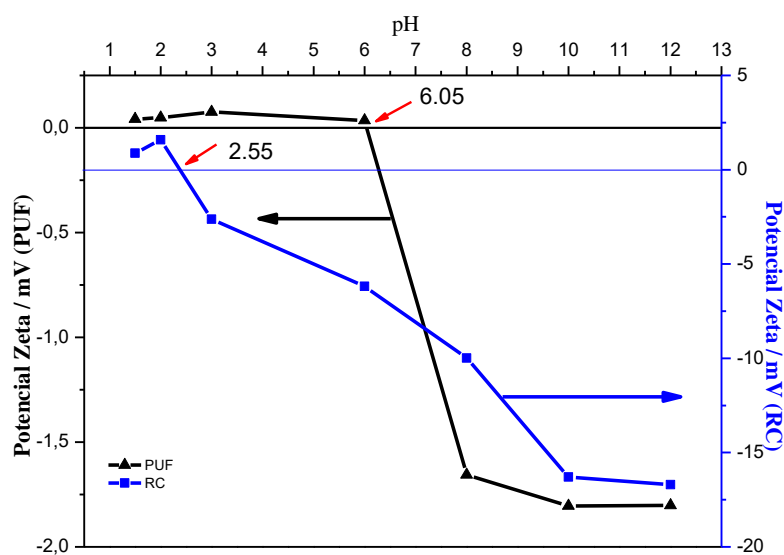


Figura 5.18. Medidas de ponto isoelétrico para PUF e RC.

5.8. Estudo do Ângulo de Contato dos Materiais

5.8.1. Medições do Ângulo de Contato para o Material Particulado

As Figuras 5.19 (a) e 5.19 (b) representam imagens típicas capturadas para a avaliação do ângulo de contato antes e após a modificação química das superfícies com APTES, dos materiais pastilhados FCC e RC. Observa-se que não foi possível medir o ângulo de contato, pois a gota de água deionizada penetrou nos poros do material, impossibilitando a medição. Não foi possível também medir o ângulo de contato no material particulado.

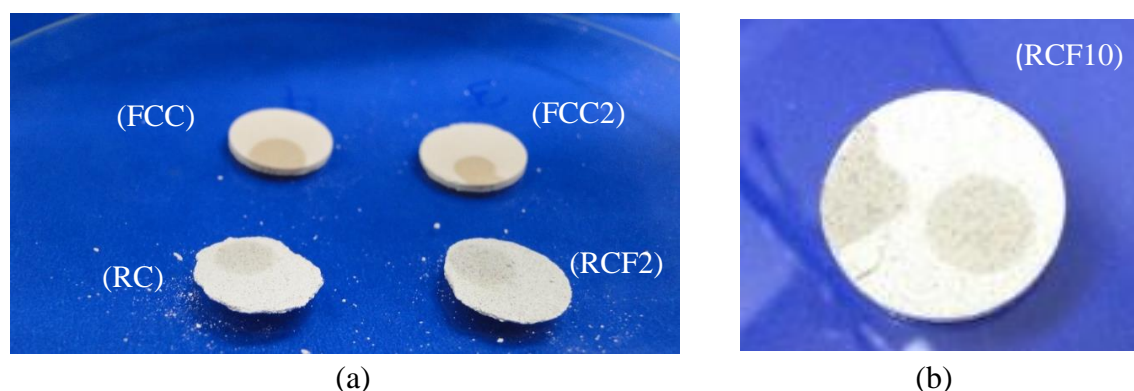


Figura 5.19. Imagens fotográficas da gota de água sobre as pastilhas do catalisador original (FCC) e funcionalizada com APTES 2%v/v (FCC2), do resíduo de catalisador original (RC), funcionalizada com APTES 2%v/v (RCF2) e com 10% (RCF10).

Levando-se em conta a similaridade da lâmina de vidro com o objeto de estudo deste trabalho, foi realizado o mesmo procedimento de funcionalização química da superfície vítrea com APTES 2% para atestar a metodologia. Pode ser observado, por meio da Figura 5.20 (b), que a gota não se espalhou e o ângulo obtido foi de $(68 \pm 7)^\circ$, o que constatou o caráter hidrofóbico da superfície modificada com APTES 2%. A Figura 5.20 (a) já mostra que a gota DI espalhou sobre a superfície do suporte vítreo, caracterizando um material hidrofílico. O valor obtido está em conformidade com a literatura (MARQUES, 2012). As imagens (c) e (d) correspondem às análises de

microscopia eletrônica de varredura da placa de vidro não funcionalizada e funcionalizada, respectivamente.

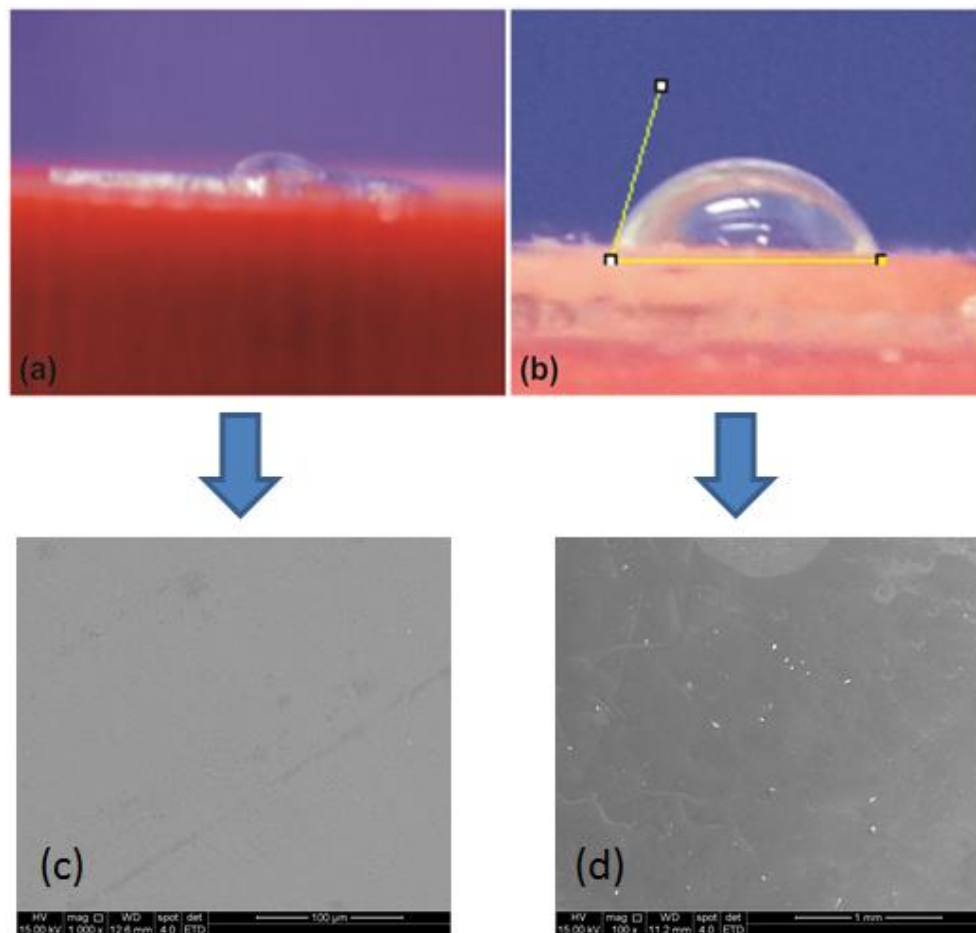


Figura 5.20. Ângulo de contato da placa de vidro antes (a) e após funcionalização (b) com APTES 2% e imagens obtidas por MEV com aumento de 100X para a placa antes (c) e após funcionalização (d).

5.8.2. *Medições do Ângulo de Contato para a Espuma PUF e Compósitos*

As medidas de ângulo de contato foram realizadas para avaliar o comportamento hidrofóbico-hidrofílico da espuma de poliuretano com as diferentes concentrações de resíduo. A Figura 5.21 mostra que todos os materiais estudados apresentaram caráter hidrofóbico, com ângulos de contato maiores que 80° . Como será discutido a seguir, a característica não-polar das espumas e compósitos sintetizados favoreceu a adsorção do

herbicida atrazina, por meio das interações van der Waals e hidrofóbicas. Alguns estudos mostraram que o aumento da hidrofobicidade na superfície do material aumenta a capacidade de adsorção dos compostos orgânicos (LI *et al.*, 2015b; NIKKHAH *et al.*, 2015; KESHAVARZ *et al.*, 2016). A adição de pequenas quantidades de RC na matriz polimérica, correspondentes aos compósitos PUF15 e PUF25, reduziu de forma pouco acentuada os valores de ângulo de contato, comparados ao PUF. Ao aumentar a porcentagem de RC na espuma, equivalente a PUF50, PUF80 e PUF90, houve um aumento acentuado do ângulo de contato, proporcionando, portanto, um aumento na hidrofobicidade dos materiais. Os compósitos PUF50 e PUF80 apresentaram maiores valores de ângulos de contato ($127,4 \pm 9,6^\circ$) e ($126,3 \pm 1,98^\circ$), respectivamente, em comparação aos outros adsorventes sintetizados no estudo e esses valores podem ser parcialmente responsáveis pelo melhor desempenho para adsorção de atrazina apresentado por PUF80, como será discutido mais adiante. É provável que a adição do resíduo na espuma polimérica contribua para aumentar a rugosidade, o que pode favorecer o caráter hidrofóbico do compósito de acordo com o regime de Cassie-Baxter, quando parte da gota do líquido está em contato com a superfície do material e outra parte com o ar (BANERJEE *et al.*, 2008; GRUNDKE, 2014). A hidrofobicidade do material é aumentada quando a energia superficial é reduzida (NAKAJIMA *et al.*, 2001).

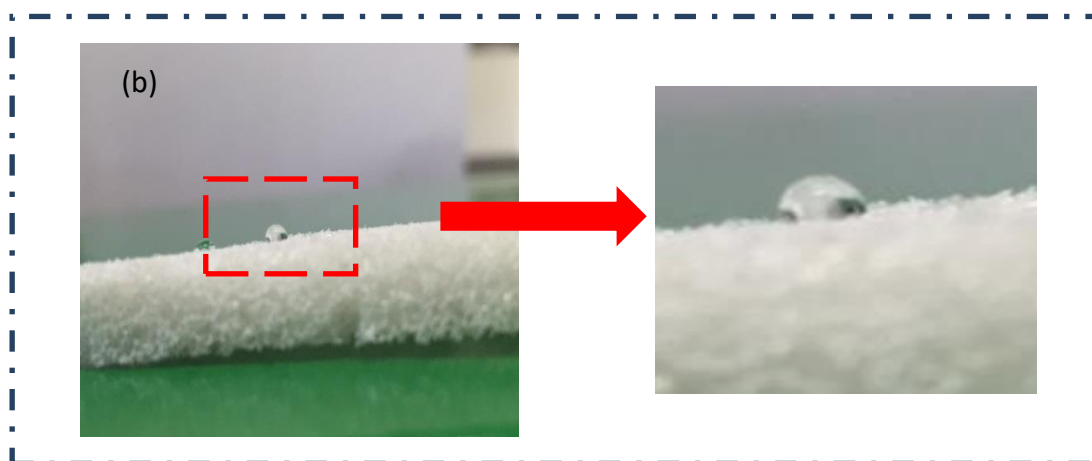
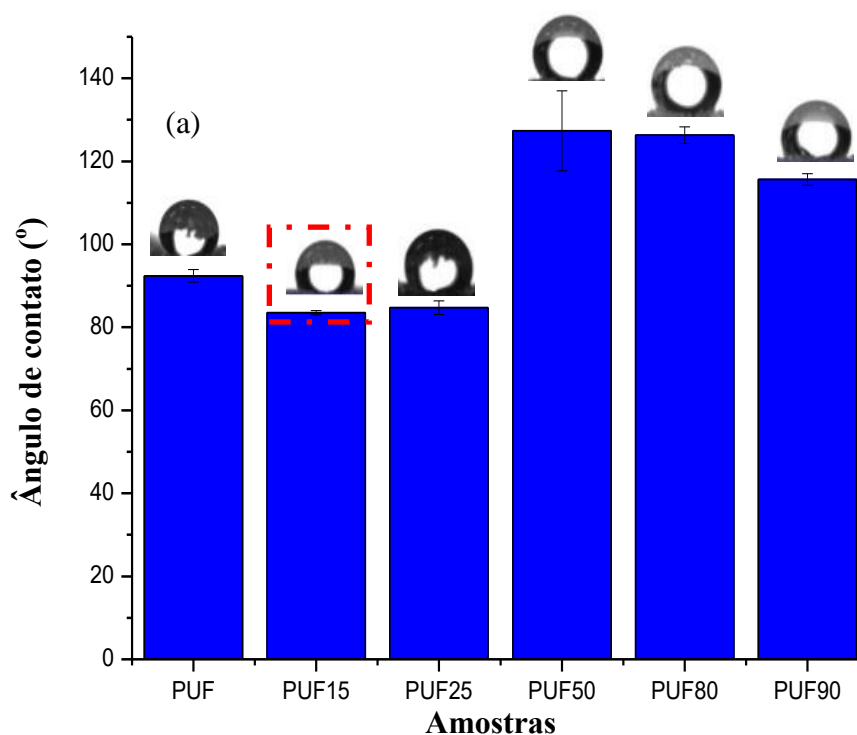


Figura 5.21. Imagens do ângulo de contato (usando gotas de água deionizada) obtidas para PUF (a) e compósitos e fotografia de PUF15 (b).

5.9. Avaliação da Modificação Química do RC para Estudo da Adsorção

A Figura 5.22 ilustra um sistema bifásico, óleo e água, onde foram adicionadas, em cada recipiente, pequenas quantidades (0,30 g) de amostras do material particulado de RC e RC funcionalizados (APTES 2% e APTES 10%). É possível observar por meio das imagens que o RC funcionalizado com APTES 2% e APTES 10% interagiram com

o óleo de girassol, Figuras 5.22 (a) e (d). Já o RC sem modificação, caráter mais hidrofílico, interagiu com a água, conforme pode ser observado na Figura 5.22 (b) e (c).

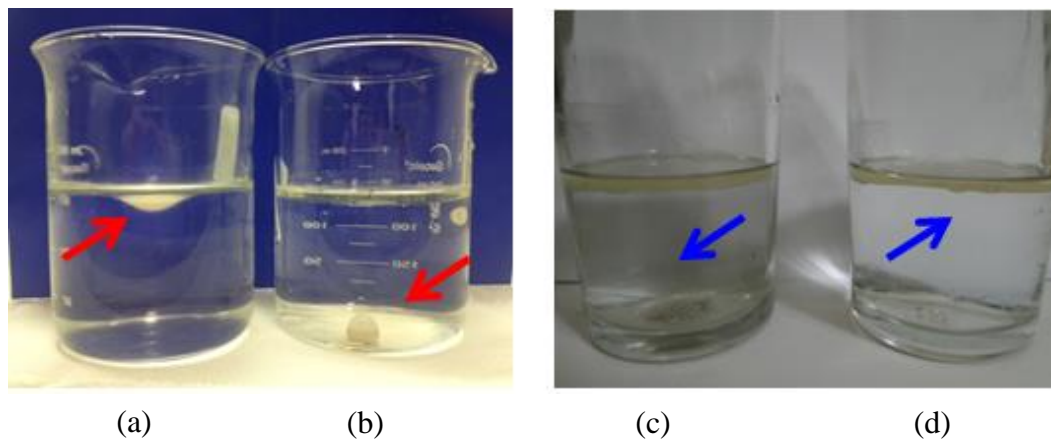


Figura 5.22. Sistema óleo de girassol/água com RC funcionalizado APTES 2% (a) e não funcionalizado (b), (c) e funcionalizado APTES 10% (d).

É possível observar ainda para o material pastilhado a interação da pastilha de RC com a água, Figura 5.23 (a) e a pastilha de RC funcionalizada com APTES 2%, com o óleo de girassol, Figura 5.23 (b). A massa inicial da amostra era de $0,1648 \pm 0,0001$ g e após a adsorção a massa final da amostra foi de $0,2058 \pm 0,0001$ g, tendo ocorrido, portanto, adsorção em torno de 24%. A Figura 5.23 (c) mostra a análise térmica do material funcionalizado com APTES 2% que foi impregnado com óleo, após o processo de adsorção. A perda de massa acentuada, relacionada ao óleo de girassol, ocorre em torno de 23%, de 200 a 600 °C, em conformidade com os resultados experimentais anteriores. Portanto, a modificação química com organossilanos com grupo funcional amina evidenciou a alteração da superfície para um comportamento hidrofóbico compatível com adsorventes de moléculas orgânicas e óleos.

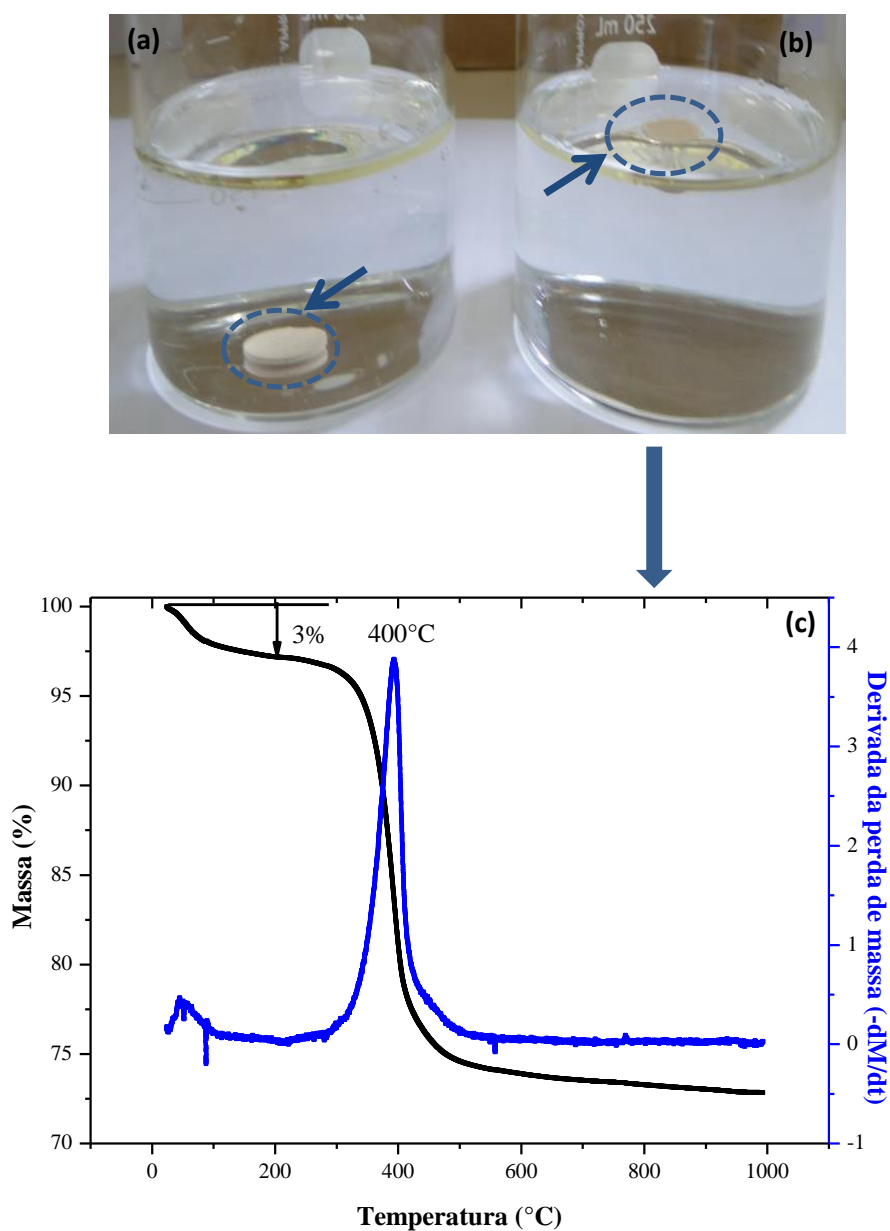


Figura 5.23. Sistema óleo de girassol/água: RC pastilhado (a) e RC pastilhado funcionalizado com APTES 2% (v/v) (b), análise de termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG) da amostra de RC funcionalizada com APTES 2% e impregnada com óleo de girassol (c) sob atmosfera de N_2 , razão de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até $800\text{ }^\circ\text{C}$, vazão de gás 30 mL min^{-1} .

5.10. Ensaios de Adsorção das Espumas de Poliuretano, Compósitos e RC com os Contaminantes Orgânicos

5.10.1. Determinação Espectrométrica do Clorobenzeno

A Figura 5.24 mostra o espectro de absorção do clorobenzeno nas soluções com diferentes concentrações, variando de 100-1000 ppm. Optou-se por trabalhar com o valor de absorbância máximo no comprimento de onda igual a 263,60 nm, em conformidade com TRISTÃO (2010).

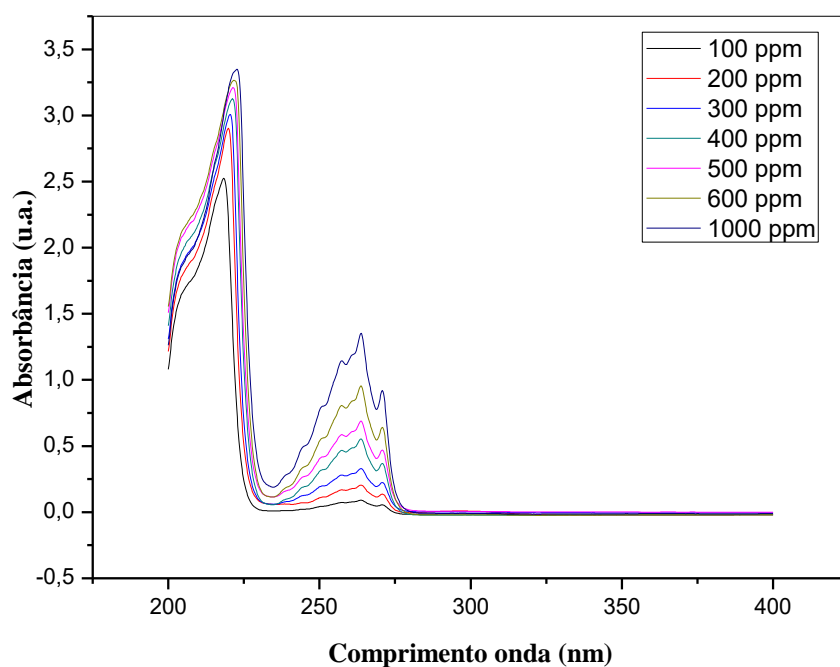


Figura 5.24. Espectro de absorção de diferentes concentrações do clorobenzeno.

5.10.2. Influência da Concentração Inicial do Clorobenzeno em Solução e Composição dos Materiais Preparados

É possível que nos ensaios com o clorobenzeno tenha ocorrido processo de absorção e o estudo da concentração inicial do CLZ, Figura 5.25, mostra que em concentrações de equilíbrio até próximo de 100 ppm, há uma acentuada porcentagem de remoção do contaminante e a isoterma se comporta de maneira semelhante para todos os materiais

estudados. No intervalo entre, aproximadamente, 100 e 250 ppm há uma tendência à saturação do sistema e observa-se pequenas variações no comportamento da capacidade de remoção dos materiais. Entretanto, a partir desta concentração a sorção do CLZ aumenta consideravelmente. O compósito PUF15 apresentou, em todas as concentrações estudadas, maior capacidade de remoção do CLZ em função da massa total do material, comparada ao PUF, RC e RCF2. Para a concentração próxima a 500 ppm, PUF15 apresentou valor elevado de remoção ($95,5 \text{ mg g}^{-1}$), correspondente a 29,41%. O RC também demonstra potencial no uso como sorvente do CLZ, removendo 89 mg g^{-1} (29,15%) e em seguida a espuma PUF ($80,38 \text{ mg g}^{-1}$; 25,91%) e RCF ($78,47 \text{ mg g}^{-1}$; 26,43%). Embora a amostra RCF2 tenha um caráter mais apolar comparada à RC, a remoção do clorobenzeno, que tem baixa polaridade, foi menor. Esse resultado confirma que os materiais desenvolvidos podem ser aplicados com sucesso para a remoção do orgânico, uma vez que conseguem remover quantidades muito elevadas do clorobenzeno, comparado aos outros materiais estudados por TRISTÃO (2010).

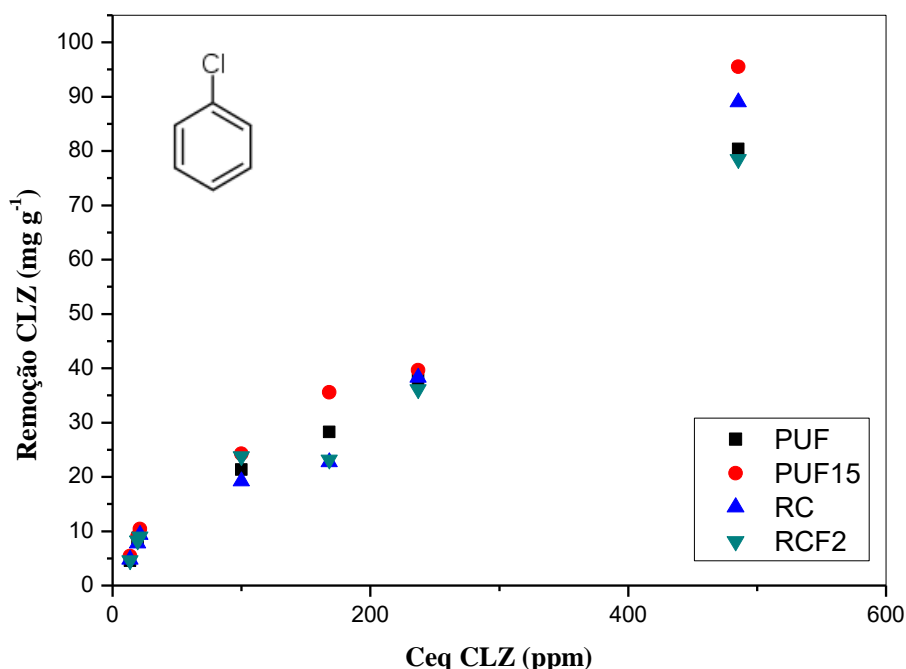


Figura 5.25. Influência da concentração inicial na remoção do clorobenzeno pelas espumas PUF, PUF15, RC e RCF2 à temperatura ambiente e pH natural (6,4).

5.10.3. Influência do Tempo de Contato entre Espumas de Poliuretano e Compósitos com Soluções do Clorobenzeno nos Processos de Sorção

A influência do tempo de contato entre os materiais PUF, PUF15, RC, RCF2 e o clorobenzeno foi estudada em concentração de 500 ppm e pH natural (6,4) por 32h. A Figura 5.26 mostra que a capacidade de remoção do clorobenzeno vai aumentando gradualmente com o tempo até 9h, em condições similares para todas as amostras, com valores de 104,96 mg g⁻¹ (PUF), 95,93 mg g⁻¹ (PUF15), 107,25 mg g⁻¹ (RC) e 105,59 mg g⁻¹ (RCF2). Após este período de 9h o sistema tende a um processo de saturação e entre 24h e 32h a taxa de remoção não apresentou variação significativa, com valores de remoção em torno de 100 mg g⁻¹ para todos os materiais sugerindo, portanto, que o sistema tenha alcançado o equilíbrio.

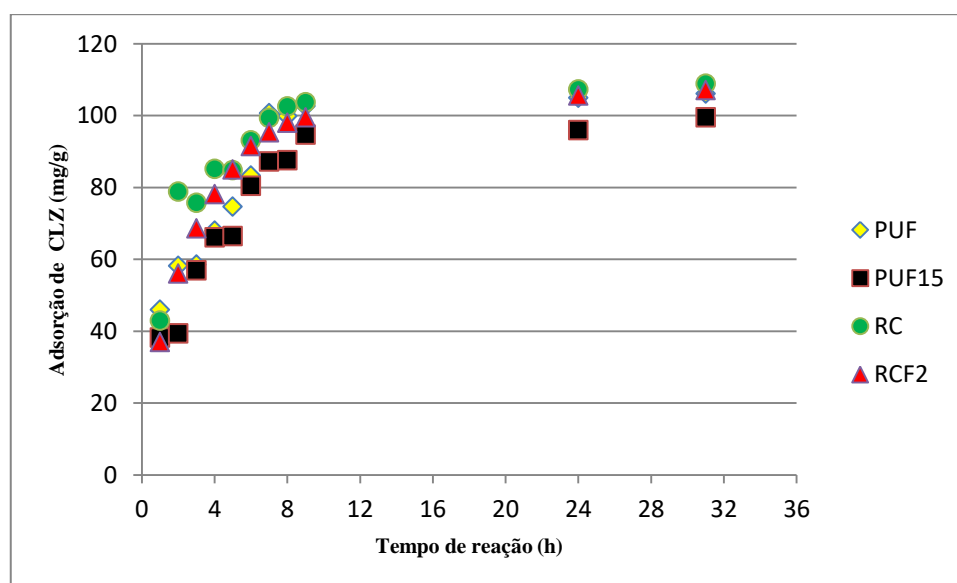


Figura 5.26. Tempo de contato para a remoção do clorobenzeno (pH natural, 500 ppm).

5.10.4. Determinação Espectrométrica e FTIR da Atrazina

A Figura 5.27 mostra o espectro de absorção da atrazina nas soluções com concentrações variando de 1 a 20 ppm, analisadas entre 190 e 400 nm. O valor de absorbância máximo foi no comprimento de onda igual a 222 nm, em conformidade com JAMIL *et al.* (2011), PEREIRA (2011) e HERNANDEZ *et al.* (2005). Pode-se

observar a curva de calibração da atrazina, Figura 5.28, com coeficiente de correlação $R^2 = 0,9968$, demonstrando a eficiência da técnica para a detecção quantitativa da ATZ em soluções aquosas, o que pode confirmar as concentrações das soluções produzidas.

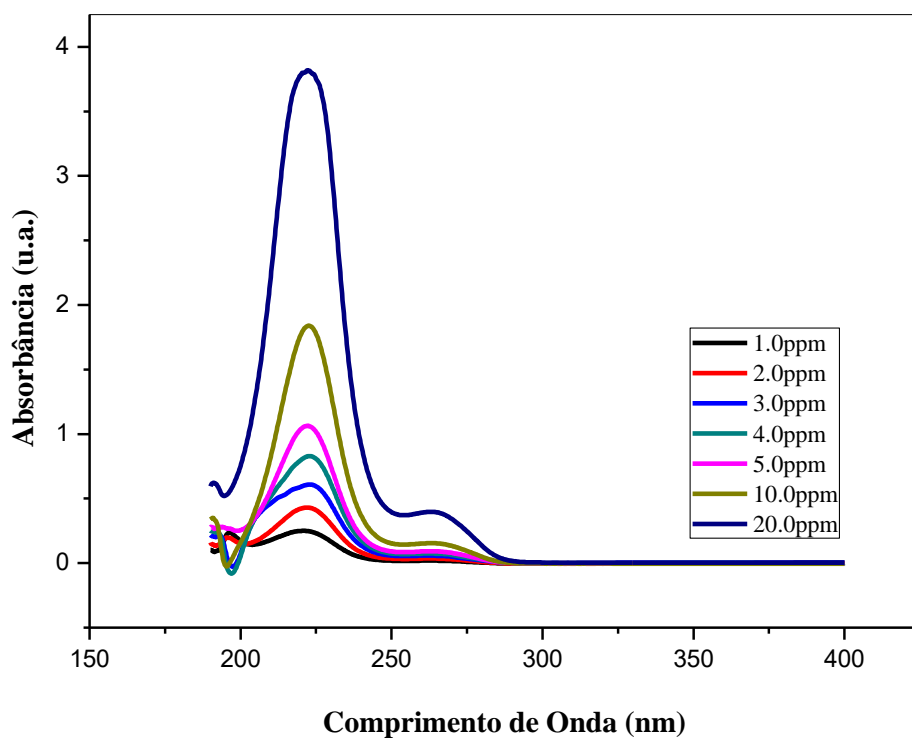


Figura 5.27. Espectros de absorção UV-visível da atrazina.

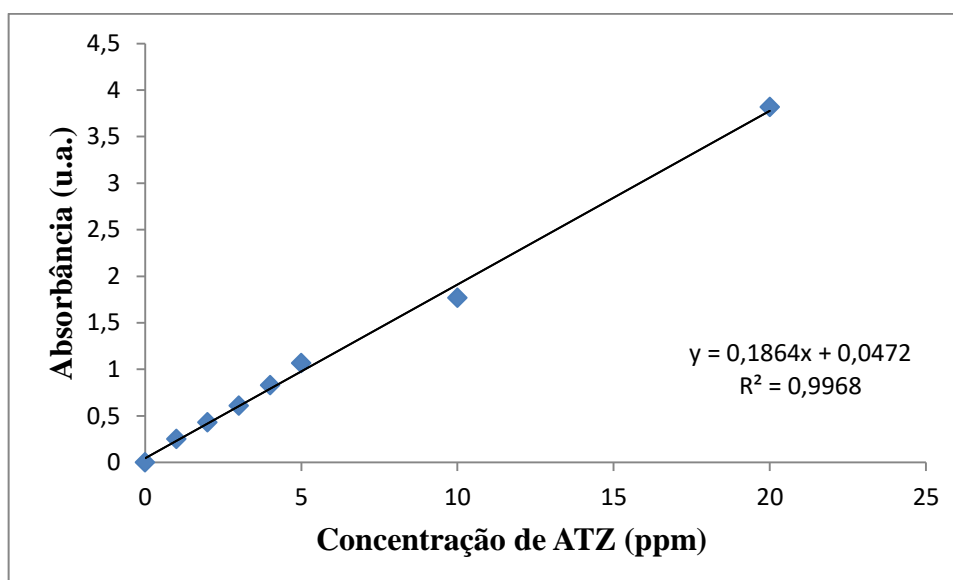


Figura 5.28. Curva de calibração para atrazina utilizando UV-Vis.

A Figura 5.29 mostra o espectro de infravermelho da atrazina com as principais bandas de absorção identificadas. As bandas de 3250 cm^{-1} e 3112 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento de N-H e na região de 2967 cm^{-1} observam-se as bandas de estiramento de C-H. Uma banda a 1550 cm^{-1} está associada ao grupo triazina, estiramento C=N; 1394 e 1335 cm^{-1} à deformação C-H, 1157 cm^{-1} ao estiramento C=N, 1060 cm^{-1} ao estiramento do cloro ligado ao anel aromático C-Cl, 813 cm^{-1} ao estiramento N-H e 723 cm^{-1} ao C-H dos anéis aromáticos (AVILA, 2009; KOLEKAR *et al.*, 2013; KUMAR *et al.*, 2015). A Tabela 5.5 mostra as principais regiões de absorção do infravermelho e as correspondentes atribuições relacionadas à atrazina.

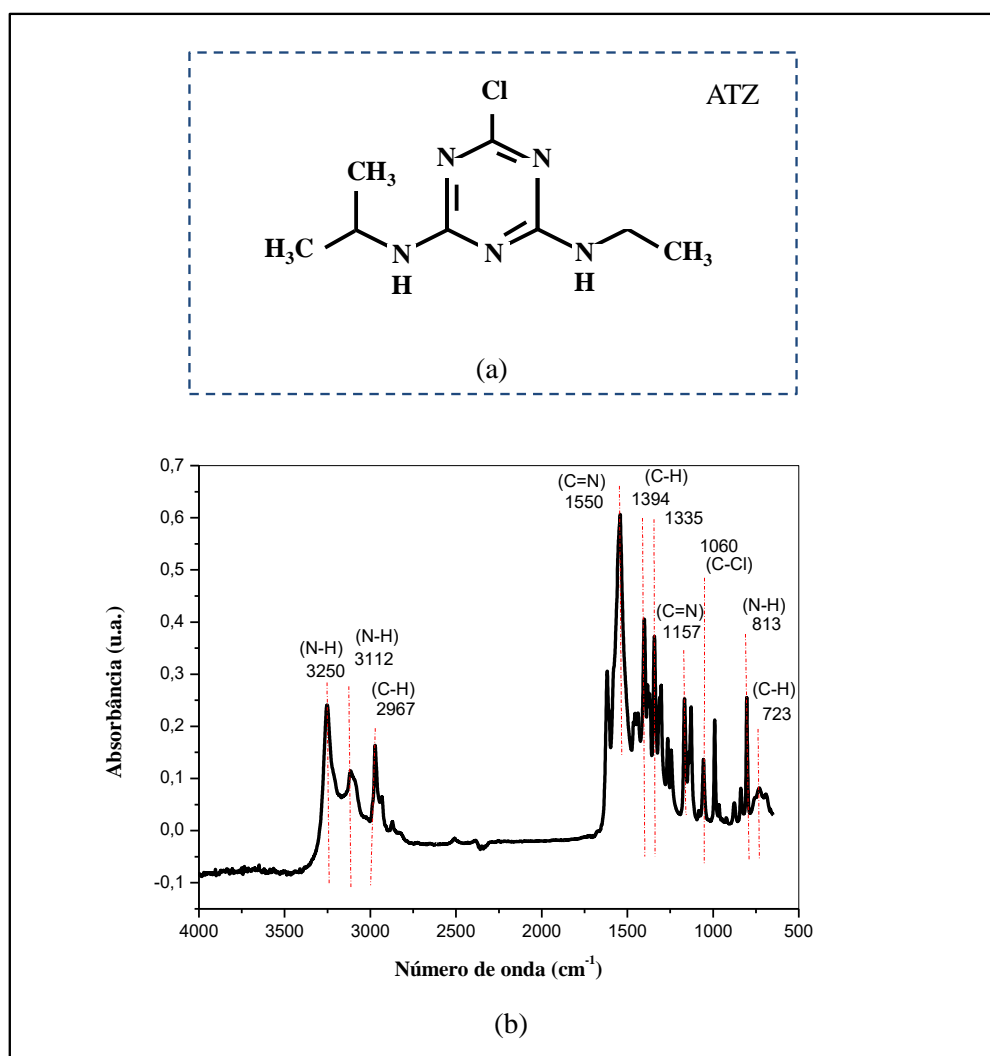


Figura 5.29. Espectro de Infravermelho da atrazina.

Tabela 5.5. Principais bandas de absorções na região do IV observadas no herbicida atrazina.

Grupo vibracional	Faixa de absorção (cm⁻¹)	Referências
Estiramento N-H	3250; 3180	AVILA (2009); KOLEKAR <i>et al.</i> (2013); KUMAR <i>et al.</i> (2015).
Estiramento C-H	2967	
Estiramento C=O	1550	
Deformação C-H	1394; 1335	
Estiramento C-N	1157	
Estiramento do cloro ligado ao anel aromático	1060	
Estiramento N-H fora do plano	813	
Estiramento C-H dos anéis aromáticos	723	

5.10.5. Fatores que Afetam a Capacidade de Adsorção dos Materiais em Estudo com o Contaminante Atrazina

5.10.5.1 Influência da Concentração Inicial de Atrazina e Composição dos Adsorventes

Os resultados relacionados à influência da concentração inicial de atrazina (2, 10 e 20 ppm) em solução a pH = 2,0 na adsorção deste contaminante típico pelos materiais investigados são mostrados na Figura 5.30 e revelam que a adsorção de atrazina em espuma PUF pura e compósitos é maior na concentração inicial de 10 ppm em relação às outras concentrações iniciais de atrazina investigadas (2 e 20 ppm). Para todas as concentrações iniciais dessa substância, pode-se notar um aumento na capacidade de adsorção dos materiais em função do conteúdo de RC, como consequência da sua presença em maior concentração, que possui capacidade superior de adsorver atrazina

do que o PUF puro. Valores de eficiência de remoção de atrazina maiores que 24% foram observados para espumas PUF com cargas de RC. Este resultado mostra que PUF, compósitos e RC são adsorventes adequados para a remoção de pesticidas de atrazina em solução aquosa. Os compósitos com maiores quantidades de resíduo, PUF50, PUF80 e PUF90 apresentaram maiores porcentagens de remoção do herbicida para as concentrações de 10 e 20 ppm. Portanto, para materiais com maiores concentrações de RC, a eficiência de adsorção de atrazina alcançou resultados melhores comparados ao RC puro para concentrações iniciais de atrazina iguais a concentrações mais elevadas. O adsorvente PUF80 apresentou maiores porcentagens de remoção nas concentrações de 10ppm (21,01%) e 20 ppm (15,28%). O compósito PUF90 evidenciou menor porcentagem de adsorção comparada ao PUF80, podendo estar relacionado com possível aglomeração das partículas com as altas concentrações de RC. Por outro lado, quando se utilizou baixa concentração inicial de atrazina (2 ppm), a eficiência de adsorção foi muito maior para RC (21,76%) do que para outras amostras, o que pode estar relacionado ao seu tamanho de poro, com um valor médio de (4,2 nm) muito menor em comparação à espuma e os compósitos de poliuretano sintetizados. Existe possivelmente uma tendência para a saturação dos poros do RC quando em contato com uma solução de concentração inicial mais elevada de atrazina, tornando assim mais difícil a difusão do herbicida nos poros do adsorvente. Portanto, uma alta concentração inicial do contaminante nos sítios ativos positivos presentes na superfície do resíduo não contribui para o processo de adsorção, resultando em baixa porcentagem de remoção. A capacidade de adsorção depende também do tamanho da molécula de ATZ. O herbicida trabalhado possui tamanho molecular significativamente menor (0,96 nm) (JAMIL *et al.*, 2011) comparado ao tamanho do poro do RC e dos outros adsorventes.

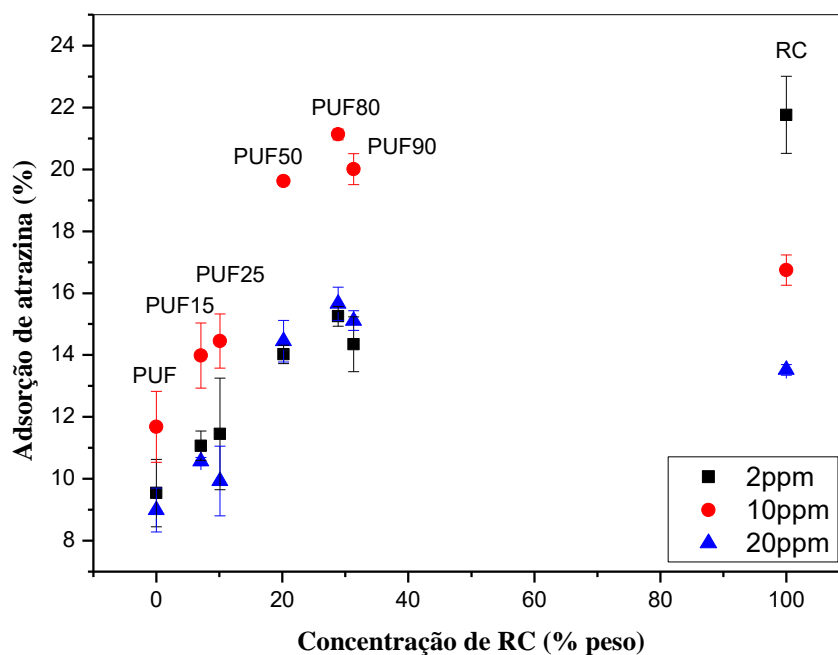


Figura 5.30. Efeito da concentração inicial na adsorção da atrazina pela espuma de poliuretano puro (PUF), compostos e RC à temperatura ambiente e pH = 2,0.

5.10.5.2 Influência do pH na Eficiência de Adsorção da Atrazina

A concentração de íons de hidrogênio desempenha um papel importante no processo de remoção de herbicidas (MOAWED *et al.*, 2014). A adsorção dos íons na superfície do adsorvente é influenciada, principalmente, pela carga na sua superfície, que por sua vez é influenciada pelo pH da solução (SINGH *et al.*, 2009). Todos as soluções apresentaram valores de pH constantes após o processo de agitação. A remoção da atrazina, em soluções de concentrações de 2, 10 e 20 ppm, nos diferentes valores de pH estudados (2,0, natural (5,8) e 10,0), resultou maior em pH mais baixo, como pode ser observado na Figura 5.31. A superfície dos materiais investigados carregada positivamente no sistema de baixos pHs aumentou a interação com a atrazina, que é um herbicida com caráter, predominantemente, básico $pK_a=1,7$ (SHIRMARDI *et al.*, 2016). Este resultado pode estar relacionado às alterações nas cargas superficiais dos adsorventes em estudo e à ionização de átomos ou grupos de moléculas, facilitando assim os mecanismos de adsorção. Portanto, com baixo pH, é provável que ocorra ionização de átomos de

nitrogênio, cloro e/ou grupos NH da molécula da atrazina, o que faz surgirem cargas que podem ser prontamente utilizadas para melhorar as interações eletrostáticas entre o herbicida e os materiais estudados. Com a diminuição do pH da solução, o número de sítios ativos de carga positiva aumenta na superfície do adsorvente (pH do meio < pH_{PCZ} do adsorvente), resultando em um aumento de interação para as moléculas de atrazina. Nos sistemas com pH mais elevados, as cargas negativas, tanto na atrazina como nas espumas fundamentadas em PUF, restringiriam as interações eletrostáticas e reduziriam a adsorção. NETA (2011) estudou processos de adsorção com espumas de poliuretano e contaminantes orgânicos com grupos negativamente carregados e constatou que a maior interação ocorreu também no pH em torno de 2.

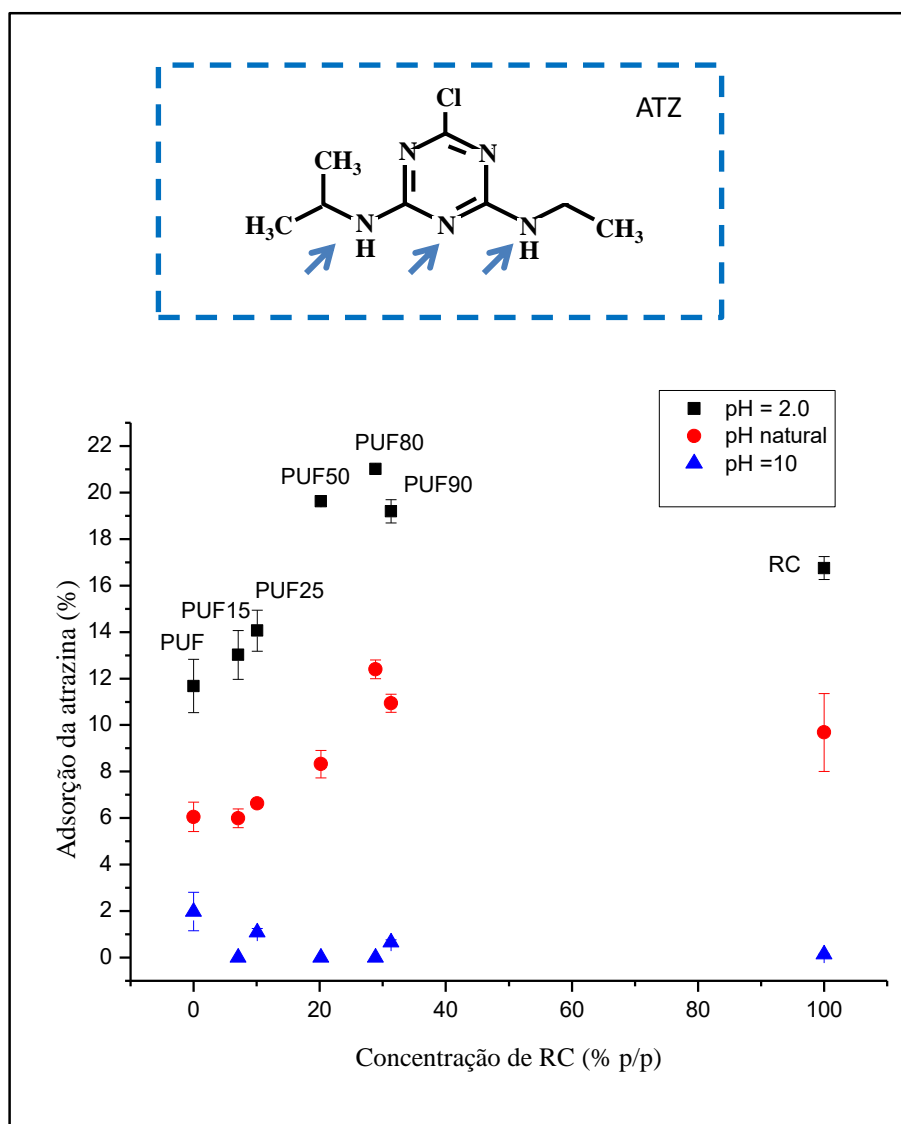


Figura 5.31. Efeito do pH na remoção da atrazina em concentração de 10 ppm.

5.10.6. *Influência do Método de Preparação de PUF50 na Adsorção do Herbicida Atrazina*

Um compósito particular, PUF50D, foi desenvolvido com a mesma quantidade planejada de RC utilizada para preparar o PUF50, porém usando o resíduo disperso durante a expansão da espuma, conforme já relatado anteriormente, com objetivo de gerar amostras com elevados teores de RC concentrados na superfície do material polimérico. Nas Figuras 5.32, estão dispostas imagens fotográficas de PUF50D (a), (b), (c) e obtidas por MEV (d), é possível observar que a matriz do polímero suportou as partículas do RC e que o processo de preparação foi capaz de concentrar fortemente o RC na superfície da espuma de poliuretano, favorecendo, portanto, a adsorção de atrazina.

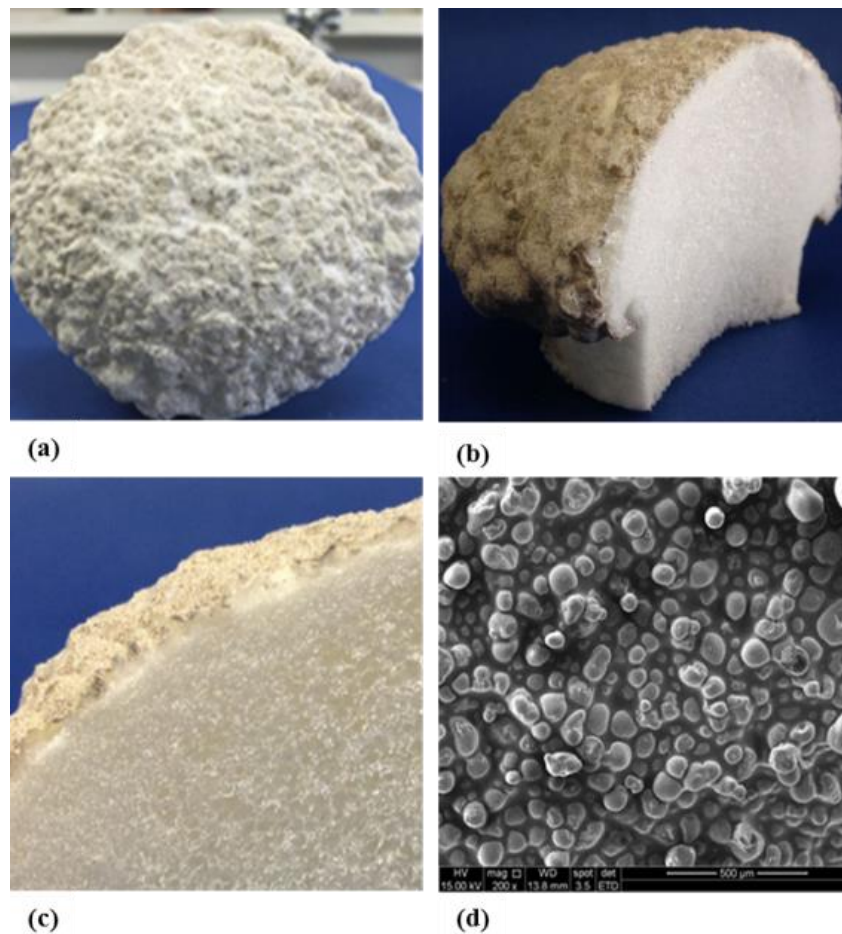


Figura 5.32. Imagens fotográficas de PUF50 com RC disperso durante a expansão da espuma (a) e sua seção transversal (b) e (c). Imagem MEV da mesma amostra (d).

A Figura 5.33 mostra as imagens de MEV (a), análise química semiquantitativa por EDS (%p/p), (b) e microtomografia (c) do compósito PUF50D. O resultado de EDS mostra os elementos predominantes C, O, além de quantidades mais elevadas de Si e Al, comparadas aos compósitos PUF15 e PUF80, reportados anteriormente nesse estudo. Este compósito, especialmente preparado, apresentou maior remoção (24,93%) em 10 ppm do herbicida atrazina, comparado ao sintetizado de forma convencional por agitação mecânica (19,62%) e o pH baixo foi o que melhor favoreceu a remoção. Em pH elevado, não houve adsorção do herbicida, possivelmente devido a natureza aniônica da atrazina e consequente repulsão entre as cargas. O aumento da remoção de ATZ pelo PUF50 com RC concentrado na superfície da espuma (PUF50D) é, provavelmente, em função do aumento da área de contato entre atrazina e RC. O resíduo tem uma área superficial elevada e baixa hidrofiliicidade, contribuindo assim para que as moléculas de ATZ possam interagir com superfície do compósito e aumentar a capacidade de adsorção.

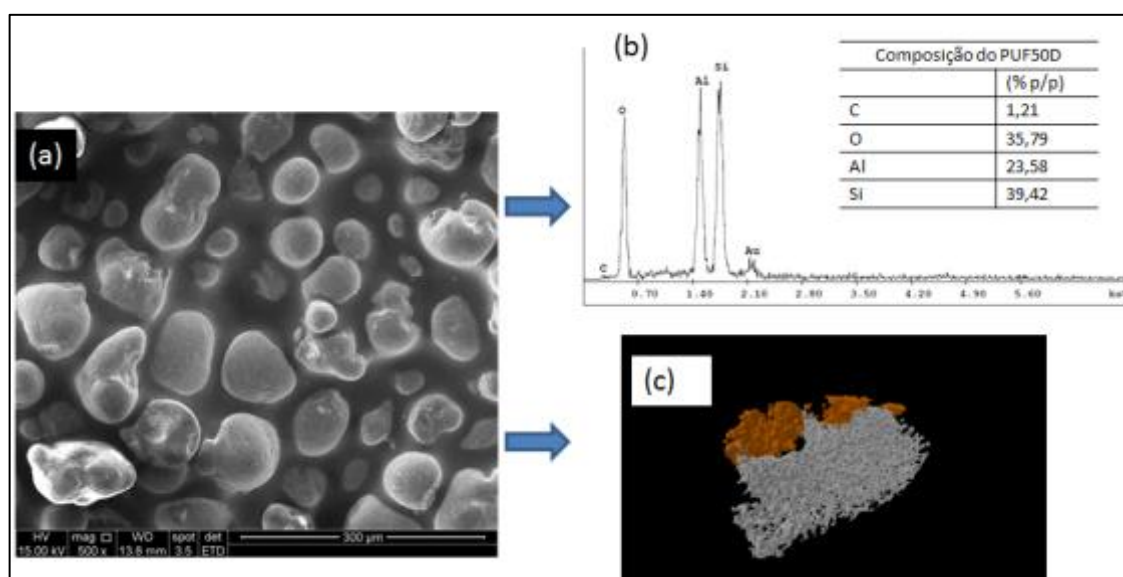


Figura 5.33. Imagem MEV da amostra PUF50D 500X (a), EDS (b), Imagem de microtomografia (c).

O espectro de infravermelho, Figura 5.34, mostra que as intensidades das bandas relativas ao poliuretano do compósito PUF50D são menores, comparadas ao poliuretano puro e PUF50, confirmando o recobrimento da superfície com RC. Na região em torno de $1170 - 980 \text{ cm}^{-1}$ prevalece o sinal do resíduo inorgânico, similar ao espectro de RC,

merecendo destaque as vibrações presentes associadas às estruturas dos silicatos e aluminos-silicatos do resíduo, conforme já reportado antes.

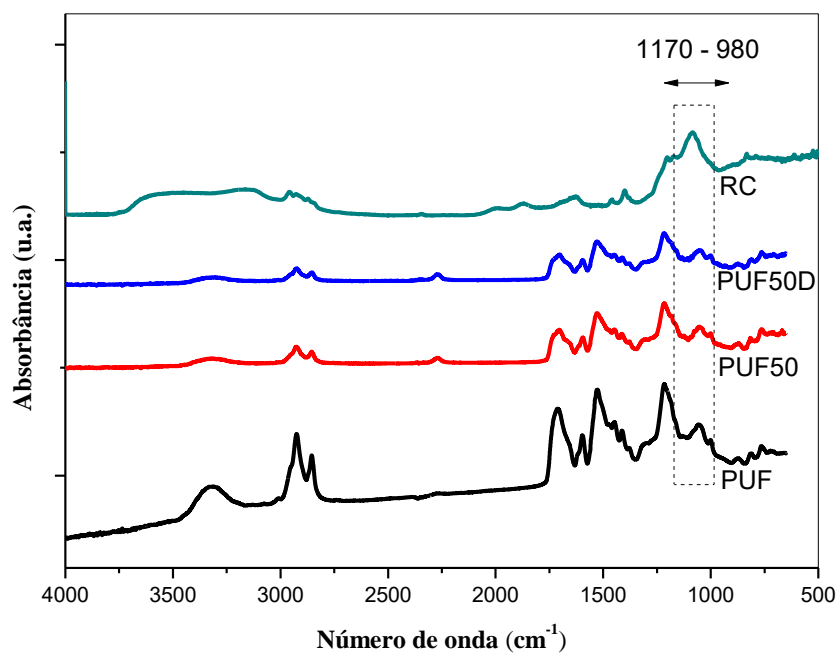


Figura 5.34. Espectros de Infravermelho de PUF, PUF50, PUF50D e RC.

A curva TG/DTG, Figura 5.35, obtida para o compósito PUF50D, exibiu degradação térmica em três estágios, como já era esperado e de forma similar ao compósito PUF50 citado anteriormente (Figura 5.3), sendo a primeira em torno de 289 °C (segmento rígido do poliuretano, correspondente ao uretano e uréia), a segunda próximo de 385 °C (segmento flexível do PUF, associado ao poliol PPG 2000) e a terceira em torno de 457 °C (segmento flexível relacionado ao poliéster Biopol 411). O resultado da TG obtido da massa remanescente após 600 °C foi de 27,05%.

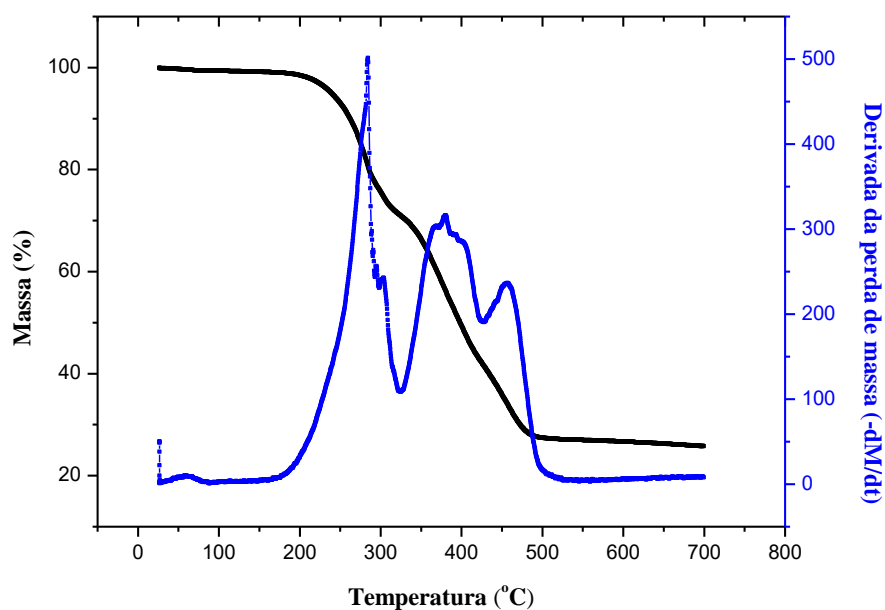


Figura 5.35. Análise termogravimétrica (TG/DTG) obtida de PUF com RC disperso (PUF50D) durante a expansão da espuma.

A curva DRX de PUF50D mostra uma ampla banda de difração na região de $2\theta=20,6^\circ$, confirmando o caráter predominantemente amorfo do polímero, Figura 5.36. É possível observar ainda a presença da fase cristalina da faujasita, $(La)_{1,3}Al_4Si_{12}O_{32}$, confirmada pela presença de picos de intensidades mais elevadas, conforme já mencionado nos estudos anteriores sobre o resíduo (BENNET, 1968; GARCÉS *et al.*, 2011).

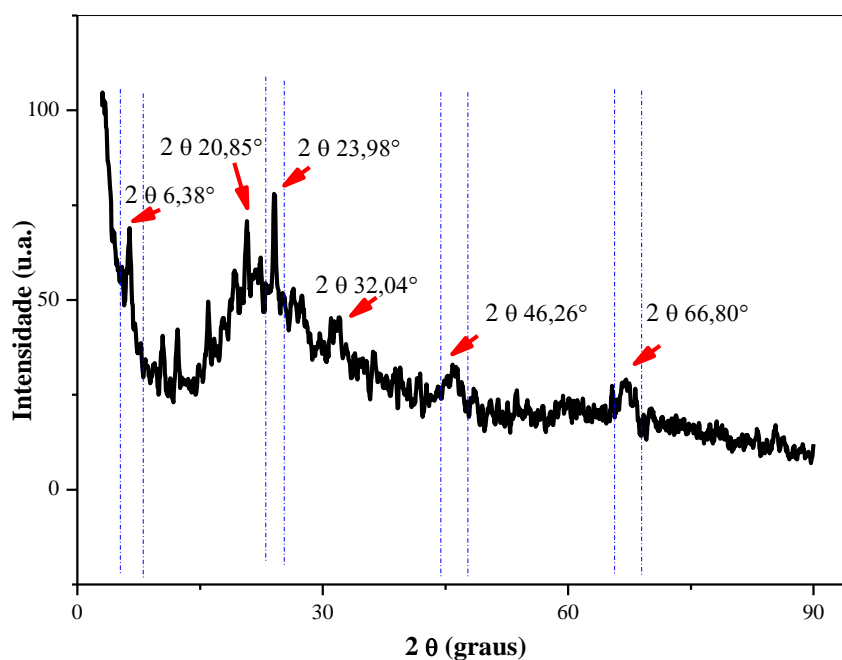


Figura 5.36. DRX de PUF50 com RC disperso durante a expansão da espuma.

5.10.7. *Influência do Tempo de Contato na Eficiência da Adsorção*

A Figura 5.37 ilustra como o tempo de contato dos materiais preparados afeta a eficiência na remoção da atrazina. Os experimentos cinéticos foram realizados durante 48h em um sistema com pH igual a 2 e concentração de 10 ppm. Observa-se que a capacidade de adsorção aumenta rapidamente durante as primeiras 7 horas de contato e, a partir desse momento, a remoção de ATZ continua a crescer de forma menos acentuada em direção à saturação, com valores de adsorção mais elevados, variando de 25,12% (PUF80) a 27,99% (RC) no tempo máximo estudado de 48 horas. A adsorção rápida inicial é provavelmente devida à adsorção química em locais prontamente disponíveis das espumas e RC, enquanto a adsorção mais lenta é possivelmente atribuída à migração e difusão de moléculas de atrazina dentro da porosidade aberta das espumas, compósitos e RC.

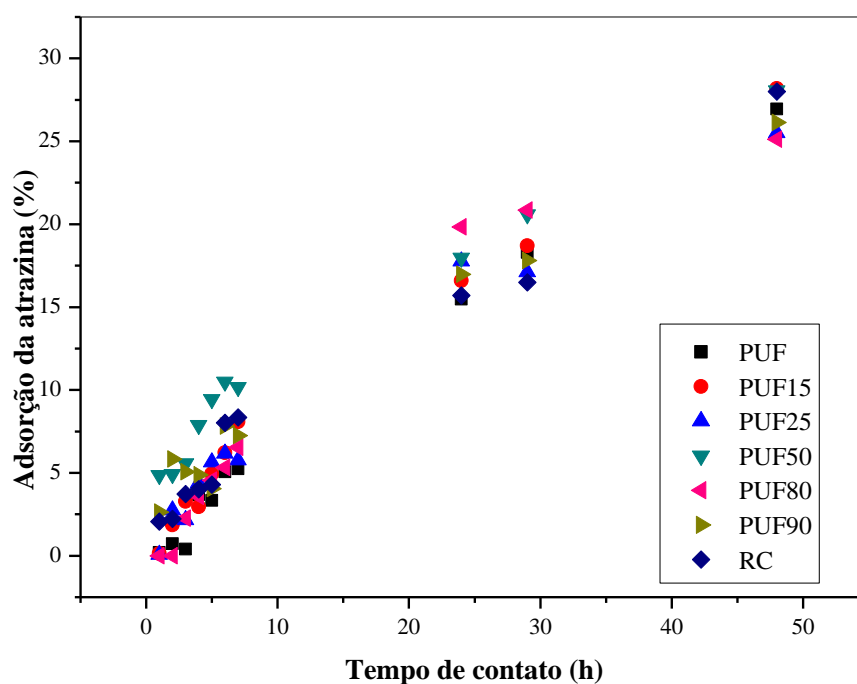


Figura 5.37. Tempo de contato (h) para remoção da atrazina (10 ppm; pH=2,0).

5.10.8. Isotermas de Adsorção

Os valores dos coeficientes de determinação (R^2) das isotermas mostram que o modelo de Freundlich ($R^2 = 0,9406$) descreve melhor os dados de adsorção comparado ao modelo de Langmuir ($R^2 = 0,8811$) para a amostra estudada (PUF80), com valor da constante (n) > 1 , representando uma condição favorável de adsorção. Esses resultados sugerem que o modelo de Freundlich poderia descrever as isotermas de adsorção que caracterizam a estrutura de superfície heterogênea do compósito de poliuretano PUF80. O resultado da isoterma desse estudo está em conformidade com a literatura (MOAWED *et al*, 2015). O valor de $R_L = 1,1867$ indica que a adsorção é desfavorável ($R_L > 1$) para a isoterma de Langmuir na faixa de concentração e pH estudados. A Figura 5.38 mostra as curvas dos dados experimentais e os dados calculados pelos modelos de Langmuir e Freundlich. A curvatura dos dados experimentais apresentou mais concordância com o modelo de Freundlich confirmando a análise do coeficiente de

correlação mencionada anteriormente. Os parâmetros obtidos por meio dos ajustes empregando os modelos de Langmuir e Freundlich estão dispostos na Tabela 5.6.

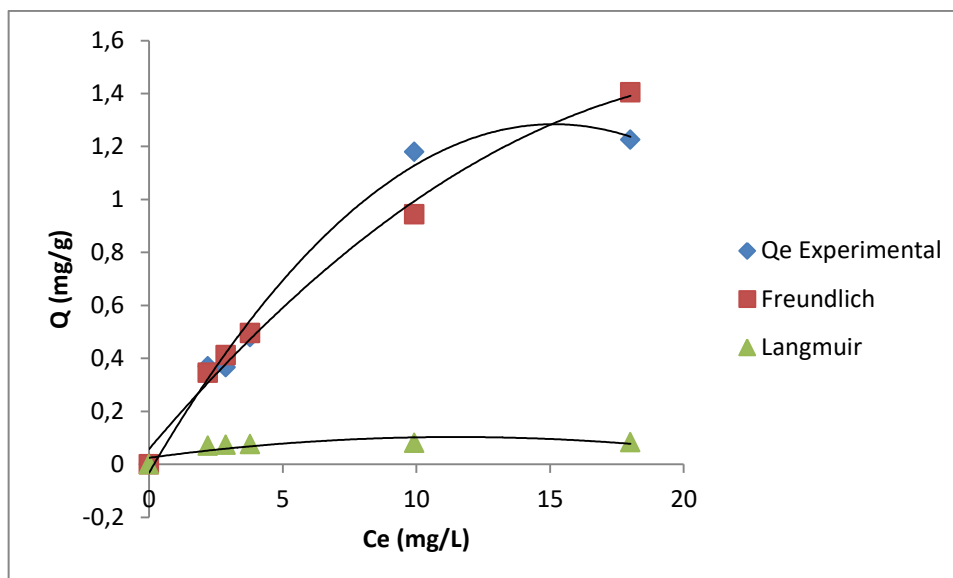


Figura 5.38. Isotermas de adsorção para o contaminante atrazina ajustadas pelos modelos de Langmuir e Freundlich (0,030 g de adsorvente PUF80, pH = 2,0; tempo de agitação 24h, 25 °C).

Tabela 5.6. Parâmetros ajustados a partir dos modelos de Langmuir e Freundlich para a atrazina usando o compósito PUF80 como adsorvente.

	Langmuir			Freundlich		
	K_L (L mg ⁻¹)	R_L	R^2	K_F	n	R^2
PUF80	0,0849	1,1867	0,8811	0,20413	1,4993	0,9406

5.10.9. Cinética de Adsorção

Os modelos utilizados neste estudo foram pseudoprimeira-ordem e pseudossegunda-ordem e a avaliação quantitativa dos modelos foi realizada pela comparação dos coeficientes de determinação (R^2) e pelos q_e calculados ($q_{e,calc}$) vs o q_e obtido experimentalmente ($q_{e,exp}$). A Tabela 5.7 mostra os parâmetros cinéticos do processo de adsorção da atrazina pelo compósito PUF80 (30 mg), os quais foram obtidos pelas regressões. Os ensaios cinéticos foram realizados em um sistema com pH igual a 2 e

concentração inicial de 10 ppm, por 48 horas, à temperatura ambiente (25 °C). Os resultados mostraram que o valor experimental ($q_{e,exp}$) do modelo de pseudoprimeira-ordem apresenta melhor concordância com o valor teórico calculado ($q_{e,calc}$), contrariando MOAWED *et al.* (2015). Esse resultado mostra que é possível determinar a concentração da atrazina em qualquer tempo trabalhado, admitindo-se que a concentração do adsorvente seja constante (ATKINS & PAULA, 2006). O valor do coeficiente de correlação para a pseudoprimeira-ordem foi muito superior ($R^2 = 0,9964$), comparado à pseudossegunda-ordem ($R^2 = 0,4686$), também observado na Figura 5.39. No gráfico representado pela Figura 5.40 é possível verificar que a quantidade de adsorção da atrazina ($mg\ g^{-1}$) tende ao equilíbrio com o tempo, conforme a Figura 5.37 já havia mostrado.

Tabela 5.7. Avaliação do modelo cinético de pseudoprimeira-ordem e pseudossegunda-ordem para a adsorção de atrazina pelo compósito PUF80 em diferentes concentrações.

Pseudoprimeira-ordem				Pseudossegunda-ordem		
$q_{e,exp}$ ($mg\ g^{-1}$)	$q_{e,calc}$ ($mg\ g^{-1}$)	K_1 (min^{-1})	R^2	$q_{e,calc}$ ($mg\ g^{-1}$)	K_2 ($g\ mg^{-1}\ min^{-1}$)	R^2
1,88	1,67	0,001152	0,9964	21,98	$3,1938 \times 10^{-6}$	0,4686

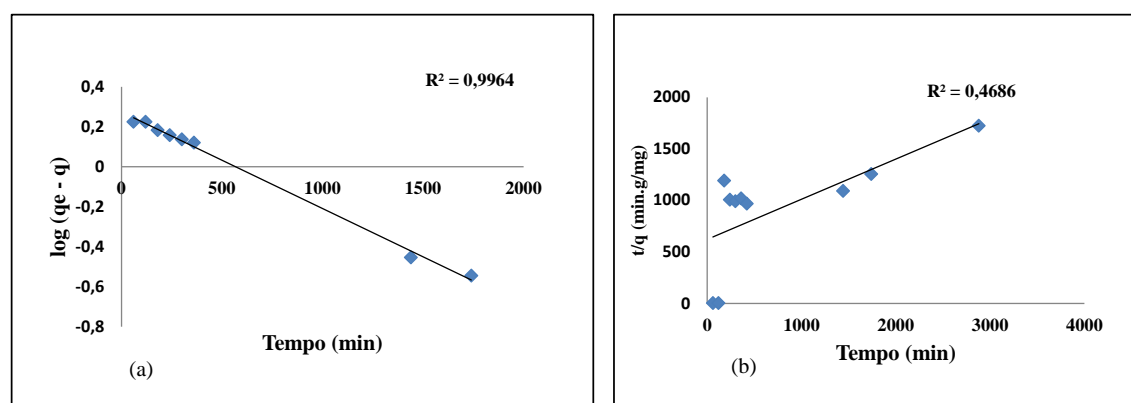


Figura 5.39. Ajuste empregando o modelo de pseudoprimeira-ordem (a) e pseudossegunda-ordem (b) para adsorção da atrazina pelo compósito PUF80 de poliuretano. ($C_o = 10\ mg\ L^{-1}$, tempo de agitação = 2.880 min, 0,030 g de adsorvente a 25 °C).

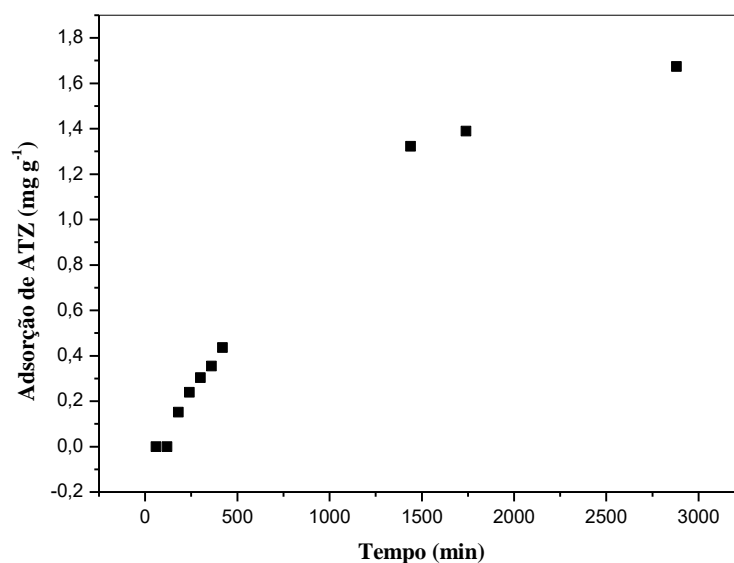


Figura 5.40. Quantidade de adsorção da atrazina em relação ao tempo de contato do adsorvato e adsorvente (PUF80).

5.10.10. Adsorção de Atrazina na Presença de Pectina (PECT)

Uma característica importante e desejável dos adsorventes para pesticidas é a capacidade de remover o contaminante investigado no sistema com a presença de outras moléculas. Neste contexto, estudou-se a capacidade de adsorção da espuma de poliuretano e compósitos em solução contendo tanto atrazina quanto pectina, essa frequentemente presente em frutos. A pectina é um polissacarídeo em que as moléculas são constituídas por uma cadeia principal linear de unidades repetidas de (1→4)- α -D-ácido galacturônico, Figura 5.41, sendo que parte dessas unidades apresenta-se esterificada, com grupos metílicos, formando o ácido poligalacturônico (ANDRADE, 2010).

A Figura 5.42 mostra o espectro de absorção da pectina nas soluções de metanol e água, com diferentes concentrações, 3-500 ppm de pectina, analisadas entre 190 e 400 nm, com absorbância máxima no comprimento de onda igual a 195 nm, diferente da absorção máxima da atrazina (222 nm).

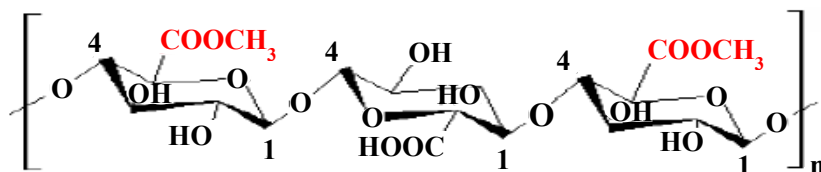


Figura 5.41. Representação da cadeia linear de (1→4)- α -D-ácido galacturônico.

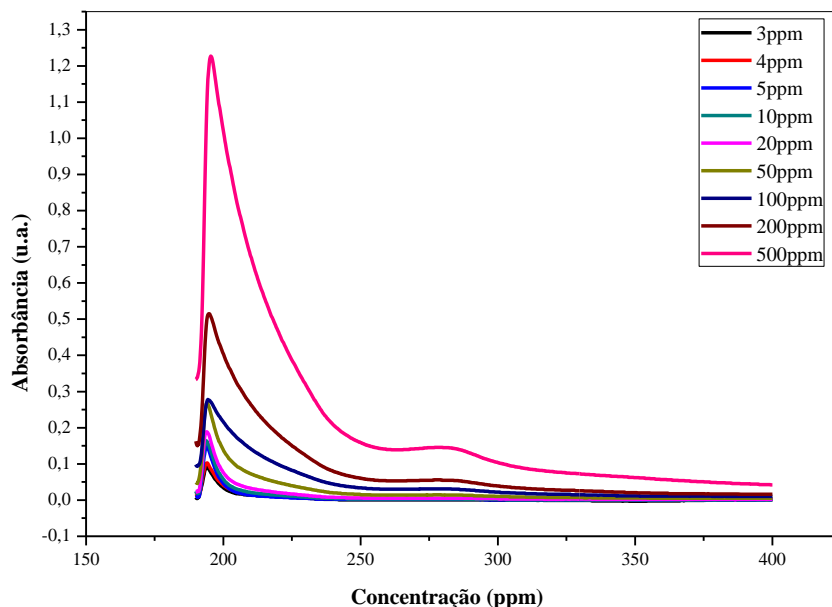


Figura 5.42. Espectros de absorção UV-visível da pectina de maçã.

Os resultados de adsorção mostram que, em solução contendo atrazina e pectina, o contaminante pode ser removido com sucesso, Figura 5.43. Além disso, os resultados mostraram que as espumas de poliuretano e compósitos são eficazes na remoção da atrazina, mesmo em solução com altas concentrações de pectina, como uma que contenha 10 ppm de atrazina e 100 ppm de pectina. O compósito PUF80 mostrou melhor porcentagem de remoção do herbicida (17,13%) comparada ao poliuretano puro PUF (13,49%). O resíduo RC também apresentou elevada remoção (22,06%). Este resultado mostra que a pectina não alterou a capacidade dos materiais sintetizados de interagirem com a atrazina. Portanto, os sorventes sintetizados são adequados para adsorção de ATZ em soluções aquosas e também sugerem adequação para amostras de alimentos.

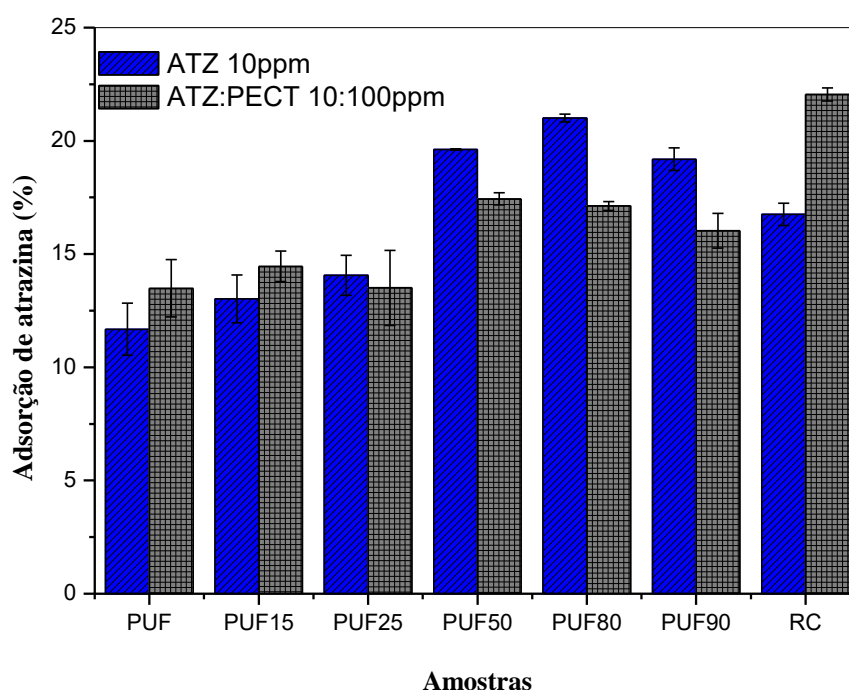


Figura 5.43. Porcentagem de remoção de atrazina em solução contendo ATZ 10 ppm e ATZ:PECT 10:100 ppm em $\text{pH} = 2,0$.

5.11. Dessorção da Atrazina

Uma propriedade fundamental dos adsorventes é a possibilidade de recuperar a espécie adsorvida, além de regenerar os sistemas para serem utilizados novamente. Os estudos de dessorção ajudam a complementar o mecanismo de adsorção dos contaminantes pelos adsorventes e a regeneração do adsorvente pode tornar o processo mais econômico e viável. As amostras contendo atrazina (após adsorção em $\text{pH} = 2,0$) foram imersas em soluções de metanol:água (1:1 v/v) com diferentes valores de pH isentas de atrazina, para verificar a possibilidade de aproveitar as alterações nas cargas superficiais dos materiais preparados em função do pH para favorecer a dessorção da atrazina. Os resultados revelam que a dessorção de atrazina a partir de espumas de poliuretano, compósitos e RC foi dependente do pH. A dessorção da atrazina foi, geralmente, mais eficaz quando foram utilizadas soluções de pH elevado, Figura 5.44. De acordo com os resultados previamente discutidos, a superfície das espumas fica negativamente

carregada em pH 10,0 e, sendo assim, existe pouca ou nenhuma interação com a atrazina, o que favorece a dessorção deste herbicida a partir das espumas a pH=10. Este resultado indica que os materiais preparados poderiam ser utilizados para remover a atrazina de soluções aquosas, particularmente em baixos valores de pH. A atrazina poderia, então, ser removida destes adsorventes carregados por imersão em soluções aquosas em pH elevado. Os adsorventes poderiam ser regenerados e utilizados novamente em um processo de separação envolvendo atrazina, o que favoreceria a redução de custos relacionados ao uso dos materiais em grande escala.

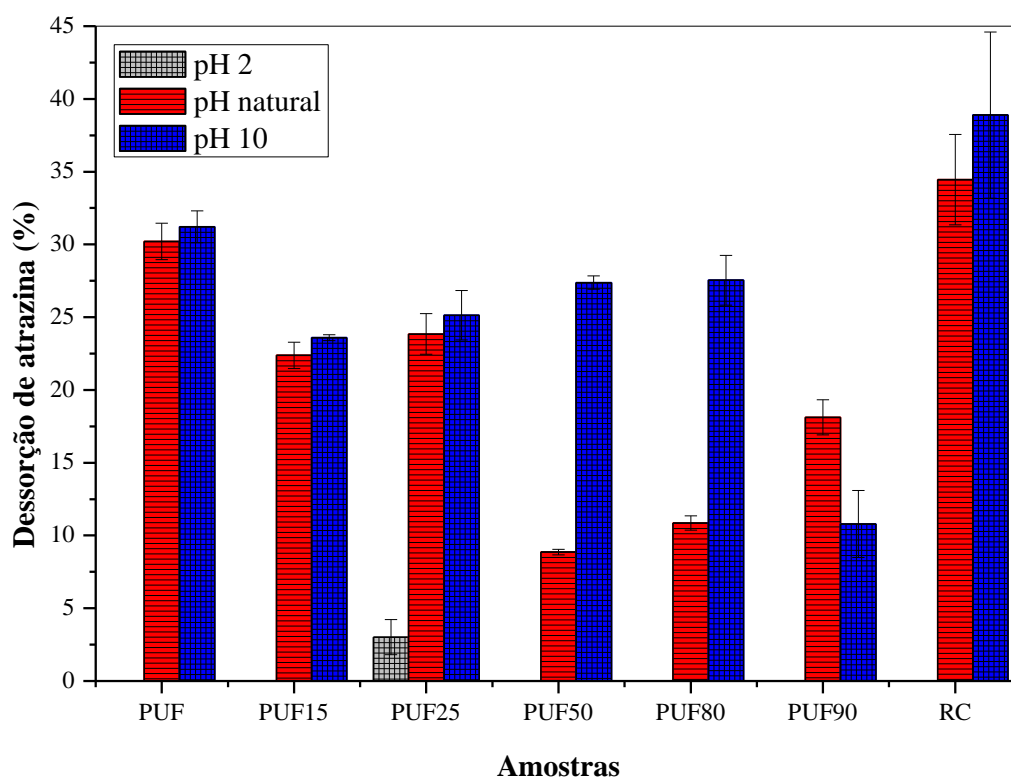


Figura 5.44. Dessorção de atrazina (%) em PUF, compósitos e RC.

5.12. Ensaios com Pesticida Trifluralin

Foi investigada a capacidade de adsorção do compósito de poliuretano PUF80 e RC em soluções aquosas contendo o pesticida trifluralin. A molécula do trifluralin apresenta absorvância máxima no espectro UV-Vis no comprimento de onda igual a 273,80 nm. Na Figura 5.45 pode-se observar a fórmula estrutural (a) e a curva de calibração (b) do

TFL que apresentou $R^2 = 0,99991$, demonstrando a eficiência da técnica para a detecção quantitativa do TFL em soluções aquosas.

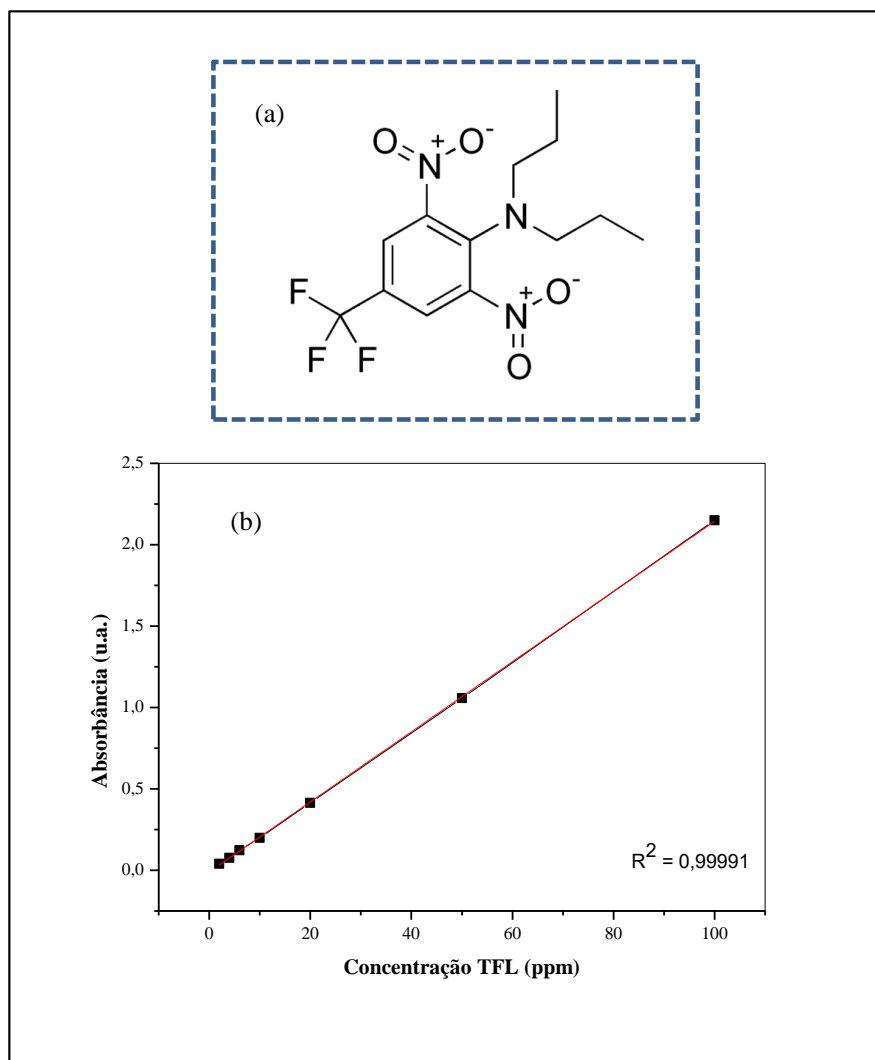


Figura 5.45. Fórmula estrutural (a) e curva de calibração do herbicida trifluralin (b).

O compósito e o material particulado apresentaram eficientes remoções de trifluralin (20 ppm) em pHs = 2,0, com valores de adsorção do contaminante de 89,6% (12,73 mg g⁻¹) para RC e 39,19% (5,32 mg g⁻¹) para PUF80. Já em soluções com concentrações de 50 ppm de TFL, foi possível obter remoções ainda mais elevadas, de 95,24% (34,35 mg g⁻¹) para o RC e 51,48% (20,68 mg g⁻¹) para PUF80. Apesar do resíduo puro (RC) apresentar maior eficiência de adsorção comparado ao PUF80, o compósito ainda é considerado uma opção melhor de adsorvente em função das dificuldades em se trabalhar com material em pó, em especial, no manuseio,

recuperação e reutilização do particulado impregnado com o contaminante, como já reportado no estudo. Um ensaio do branco também foi realizado, onde amostras das soluções com TFL, metanol e água foram colocadas para agitar nas mesmas condições dos adsorventes e a porcentagem de degradação foi de 6%, pouco significativa comparada às porcentagens de remoção dos adsorventes. Os estudos realizados por LULE *et al.* (2014) mencionaram que a adsorção do herbicida trifluralin aumentou com a diminuição do pH.

Na Figura 5.46, é possível observar as mudanças de coloração do sistema antes e após os processos de adsorção do TFL pelo compósito PUF80 e RC. Na imagem fotográfica mostrada em (a), pode-se perceber o compósito PUF80 após a adsorção, com a cor amarela mais intensa para alta concentração de TFL (50 ppm). Essa imagem mostrou que há maior remoção do contaminante no sistema de 50 ppm comparado ao de 20 ppm e, sendo assim, a concentração do contaminante influencia no processo de adsorção. Em (b) é mostrada uma imagem fotográfica das cubetas utilizadas no UV-Vis com solução de TFL no tempo $t=0$, com coloração amarelada e, após o processo de adsorção por 24 h, a coloração da solução TFL (20 ppm) é amarelada mais clara. Na imagem (c), correspondente ao adsorvente RC no sistema de 20 ppm, a solução, após a adsorção, é praticamente incolor, o que confirma os elevados resultados das quantidades removidas do contaminante mencionados anteriormente.

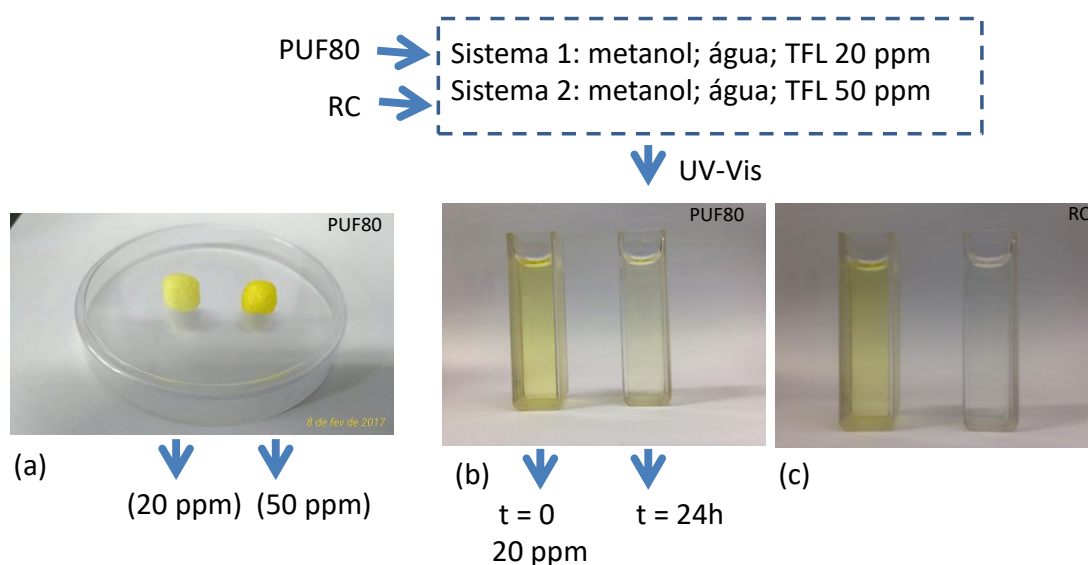


Figura 5.46. Imagens fotográficas do compósito PUF80 antes e após os ensaios de adsorção do herbicida TFL (20 e 50ppm) e das cubetas de UV-Vis com as soluções antes e após os processos de adsorção de PUF80 e RC.

Os ensaios de dessorção realizados mostraram que o trifluralin pode ser dessorvido em soluções aquosas com valores de pH elevados ($\text{pH}=10,0$) e apresentou valor de 22,10% para o compósito PUF80. Em $\text{pH} = 2,0$ não houve dessorção para as amostras trabalhadas.

Apesar de incipientes, os resultados foram bem promissores e merecem futuros estudos. Análises posteriores podem ser melhoradas para o entendimento, abrangendo maiores números de amostras nos processos de adsorção. Levando em conta que o RC demonstrou elevada eficiência na remoção de TFL, é provável que a espuma de poliuretano sintetizada com o resíduo disperso na superfície da massa polimérica, conforme foi analisada para o herbicida atrazina, apresente valores muito eficientes na adsorção do contaminante.

6. CONCLUSÕES

O material adsorvente desenvolvido nesse trabalho, proveniente do resíduo de catalisador, mostrou eficiência na remoção de hidrocarbonetos de petróleo, utilizando-se modelo de óleos leves (girassol). As imagens de MEV para o resíduo indicaram morfologia predominantemente esférica, uma elevada área superficial específica ($150 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$), elevado volume de poros ($0,160 \pm 0,016 \text{ cm}^3/\text{g}$) e pequeno diâmetro médio de poros ($4,20 \pm 0,42 \text{ nm}$). O espectro semiquantitativo obtido por EDS confirmou que no resíduo predomina elevada quantidade de silício (53,7% p/p) e alumínio (36,2% p/p). A modificação química com os grupos funcionais amins evidenciou a alteração da superfície para um comportamento hidrofóbico compatível com adsorventes de moléculas orgânicas e óleos, comprovado pelo comportamento no sistema óleo de girassol/água e estudo de adsorção, em que foi possível obter 24% de remoção do óleo. As curvas termogravimétricas indicaram que não há perda de massa significativa do resíduo de catalisador até $800 \text{ }^\circ\text{C}$, porém após a funcionalização foi possível verificar a perda originada do grupo modificador APTES. O material pastilhado, RCF2, após o processo de adsorção mostrou uma perda de massa acentuada, em torno de 23%, de 200 a $600 \text{ }^\circ\text{C}$, provavelmente relacionada ao óleo de girassol. Portanto, o resíduo funcionalizado com aminosilano oferece um potencial de utilização como adsorvente de petróleo, derivados e hidrocarbonetos.

As espumas de poliuretano preparadas com polioliol de origem natural e contendo diferentes quantidades de resíduo de catalisador de craqueamento de petróleo apresentaram boa estabilidade dimensional e foram eficientes nos processos de remoção de contaminantes orgânicos. A microscopia eletrônica e as caracterizações de microtomografia revelaram que os adsorventes preparados apresentavam alta porosidade e interconectividade de poros.

Dentre as amostras trabalhadas na remoção de clorobenzeno (molécula modelo de contaminante orgânico no estudo e constituinte do DDT), o compósito PUF15 apresentou, em todas as concentrações estudadas, maior capacidade de adsorção em função da massa total do material, comparada ao PUF, RC e RCF2. Para a concentração

em torno de 500 ppm, PUF15 apresentou valor elevado de adsorção ($95,5 \text{ mg g}^{-1}$), correspondente a 29,41%. O RC também oferece um potencial uso como adsorvente do contaminante, removendo 89 mg g^{-1} (29,15%) e, em seguida, a espuma PUF ($80,38 \text{ mg g}^{-1}$; 25,91%) e RCF2 ($78,47 \text{ mg g}^{-1}$; 26,43%). Após o período de 9 h em que as espumas e compósitos estiveram em contato com o contaminante, o sistema tendeu a um processo de equilíbrio, pois as taxas de adsorção não apresentaram variações significativas.

Os materiais desenvolvidos foram utilizados com sucesso na adsorção de atrazina, um herbicida típico que ainda é responsável pela contaminação de recursos hídricos em muitas partes do mundo. A eficiência de remoção da atrazina foi maior na concentração de 10 ppm e condição de $\text{pH} = 2,0$. Para todas as concentrações iniciais de ATZ, as capacidades de adsorção aumentaram com o aumento do conteúdo de RC, que adsorveu esse herbicida de forma mais eficaz do que o poliuretano puro e, portanto, o compósito com maior quantidade de resíduo incorporado na espuma (PUF80) apresentou melhor remoção (21,01%), comparado aos outros materiais investigados. A presença do resíduo inorgânico concentrado na superfície da espuma aumentou consideravelmente a eficiência de adsorção de atrazina, com alto valor de remoção do compósito PUF50D (24,93%), comparado à espuma pura PUF (12,49%). Esta elevada eficiência foi atribuída ao aumento da superfície específica do compósito PUF50D, que promoveu maiores interações das moléculas do herbicida com a superfície adsorvente.

O estudo da influência do pH no processo de adsorção evidenciou que a maior remoção observada do herbicida atrazina a $\text{pH} = 2$ pode estar associada a alterações nas cargas superficiais dos adsorventes. É possível que ocorra ionização de átomos de nitrogênio, cloro e/ou grupos NH da molécula de atrazina, o que pode favorecer as interações eletrostáticas, resultando em uma maior eficiência de adsorção a baixo pH.

Os modelos de isotermas de Langmuir e de Freundlich foram usados para descrever o equilíbrio de adsorção da atrazina pelo compósito PUF80 sintetizado. Os dados mostraram melhor adequação ao modelo de Freundlich. O fator de heterogeneidade (n), relacionado com a afinidade do adsorvato pela superfície do adsorvente, foi maior que 1, indicando que a adsorção foi favorável. Os dados da isoterma de Langmuir mostraram um desacordo com os dados experimentais, com valor de $R_L > 1$ indicando adsorção

desfavorável. Os estudos cinéticos mostraram que a adsorção da atrazina segue o modelo de pseudoprimeira-ordem, com coeficiente de correlação ($R^2 = 0,9964$) e que é possível determinar a concentração da atrazina em qualquer tempo trabalhado.

Acredita-se que os materiais desenvolvidos possam ser também aplicáveis na remoção de atrazina em alimentos, devido ao desempenho satisfatório observado na presença de pectina, que é usualmente encontrada em frutas. Portanto, a pectina não alterou a capacidade dos adsorventes interagirem com a atrazina e não foi capaz de adsorver preferencialmente na superfície das espumas e RC. A dessorção de atrazina foi mais efetiva em pH elevado (10,0), possibilitando a regeneração e reutilização dos adsorventes e, assim, favorecer a redução de custos relacionados ao uso dos materiais em grande escala.

O compósito PUF80 apresentou adsorção bem satisfatória de trifluralin em pH = 2,0, concentrações de 20 e 50 ppm, com eficiência de remoção em torno de 40 e 50%, respectivamente. Embora o resíduo puro tenha apresentado maior eficiência de remoção de TFL, 89,6% e 95,24% em concentrações de 20 e 50 ppm, respectivamente, o compósito PUF80 ainda é considerado uma melhor opção de adsorvente em função das dificuldades em se trabalhar com material particulado, em especial no manuseio, recuperação e reutilização. Os ensaios de dessorção realizados mostraram que o trifluralin pode ser removido em soluções aquosas com pH igual a 10.

Este estudo exploratório apresenta novas perspectivas para os processos de remoção de agrotóxicos em soluções aquosas e alimentos, levando-se em conta os aspectos técnicos, econômicos e ambientais.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Testar o resíduo de catalisador funcionalizado com aminosilano para adsorção de outros hidrocarbonetos de petróleo e avaliar ciclos de adsorção.
- Testar o agrotóxico trifluralin em espumas de poliuretano sintetizadas com diferentes concentrações de resíduo de catalisador.
- Desenvolver espumas de poliuretano com quantidades mais elevadas de resíduo na superfície para o estudo de adsorção de atrazina e trifluralin.
- Avaliar novos ciclos de adsorção das espumas após a dessorção dos contaminantes orgânicos.
- Testar outros tipos de agrotóxicos que sejam potenciais contaminantes ambientais com os materiais desenvolvidos.

8. CONTRIBUIÇÕES ORIGINAIS AO CONHECIMENTO

8.1. Patente

ALMEIDA, M. L. B.; MANSUR, H.S. Processo de Obtenção de Adsorventes a Partir de Resíduo Inorgânico, Produtos e Uso. 2015, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR1020150280599, Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Universidade Federal de Minas Gerais, publicada em 11/07/2017.

8.2. Artigo Submetido para Publicação em Periódicos

ALMEIDA, M. L. B., AYRES E., MOURA, F.C.C., ORÉFICE, R. L. Polyurethane Foams Containing Residues of Petroleum Industry Catalysts as Recoverable pH-Sensitive Sorbents for Aqueous Pesticides. *Journal of Hazardous Materials*, Junho de 2017.

8.3. Trabalhos Publicados em Anais de Congressos

ALMEIDA, M. L. B. AYRES, E., ORÉFICE, R.L. Preparação de Espumas e Compósitos de Poliuretanos Contendo Resíduos de Catalisador para Remoção de Herbicidas. In: 14º CPBol, Congresso Brasileiro de Polímeros, Águas de Lindóia – SP, 2017.

ALMEIDA, M. L. B., MANSUR, H. S. Chemical modification of glass residue powder by organosilanes for potential use as new adsorbent on oil spill. In: XIII Brazilian MRS meeting (SBPMat 2014), 2014, Joao Pessoa-PB. Proceedings, v. 1. p. 1546-1546, 2014.

ALMEIDA, M. L. B., MANSUR, H.S. Caracterização de resíduo inorgânico para aplicação como superadsorvente na contenção de derramamento de petróleo e derivados. In: 21º CBECIMAT, Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Cuiabá-MT. v. 1. p. 1022-1022, 2014.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADEBAJO, M.O., FROST, R.L., KLOPROGGE, J.T., CARMODY, O., KOKOT, S. Porous Materials for Oil Spill Cleanup: A Review of Synthesis and Absorbing Properties. *School of Physical & Chemical Sciences, Queensland University of Technology, Australia*, p.159-170, 2003.

AFONSO, J.C., PONTES, A.B., SANTOS, E.S., MENEZES, M.S., AGUIAR, R.M. Recuperação de elementos de zeólitas desativadas. *Boletim Técnico PETROBRAS*, v. 46, p. 351-365, 2003.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (ANA). 2015. *ANA e Embrapa concluem levantamento sobre irrigação com pivôs centrais no Brasil*. Disponível em: <http://www2.ana.gov.br/Paginas/imprensa/noticia.aspx?id_noticia=12669>. Acesso em: 05/04/2016.

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA (ANEEL). 2008. Disponível em: <http://www.aneel.gov.br/arquivos/PDF/atlas_par3_cap7.pdf>. Acesso em: 18 mar. 2014.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). 2016. Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos – PARA. Relatório das Análises de Amostras Monitoradas no Período de 2013 a 2015. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/documents/111215/0/Relat%C3%B3rio+PARA+2013-2015_VERS%C3%83O-FINAL.pdf/494cd7c5-5408-4e6a-b0e5-5098cbf759f8>. Acesso em: 07/05/2017.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). 2017. Disponível em: <<http://www4.anvisa.gov.br/base/visadoc/cp/cp%5b27695-1-0%5d.pdf>>. Acesso em: 01 jun. 2017.

AKSU, Z., TATLI, A.I., TUNÇ, Ö. A comparative adsorption/biosorption study of Acid Blue 161: Effect of temperature on equilibrium and kinetic parameters. *Chemical Engineering Journal*, v. 142, n. 1, p. 23–39, 2008.

ALI, I., ASIM, M., KHAN, T.A. Low Cost Adsorbents for the Removal of Organic Pollutants from Wastewater. *Department of Chemistry, New Delhi, India*, p. 170-183, 2012a.

ALI, E.S., AHMAD,S. Bionanocomposite hybrid polyurethane foam reinforced with empty fruit bunch and nanoclay. *Composites Part B: Engineering*, v. 43, n.7, p. 2813–2816, 2012b.

ALKAN, M., TEKIN, G., NAMLI, H. FTIR and zeta potential measurements of sepiolite treated with some organosilanes. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 84, n. 1–3, p. 75–83, 2005.

ALLAIN, C., AUSSERRE, D., RONDELEZ, F. A new method for contact-angle measurements of sessile drops. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 107, n. 1, p. 5–13, 1985.

AL-MAJED, A.A., ADEBAYO, A.R., HOSSAIN, M.E. A novel sustainable oil spill control technology. *Environmental Engineering and Management Journal*, p. 333–353, 2012.

ALVES, A.P.M. *Vermiculitas tratadas quimicamente na obtenção de sólidos microporosos como precursores para híbridos inorgânico-orgânicos com aplicações adsorptivas*. João Pessoa: Universidade Federal da Paraíba, 2009. 124 p. (Tese, Doutorado em Química).

ALVES, C.C.O. *Remoção de Aminoácidos Aromáticos de Soluções Aquosas por Adsorvente Preparado de Resíduo Agrícola*. Belo Horizonte. Universidade Federal de Minas Gerais, 2012. 209 p. (Tese, Doutorado em Ciência de Alimentos).

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM F716-82*; Standard methods of testing sorbent performance of absorbents. West Conshohocken, 1993. 5p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM F726-12*; Standard test method for sorbent performance of adsorbents. West Conshohocken, 1999. 6p.

ANDRADE, J.R. *Eletrólitos poliméricos géis a base de pectina*. Universidade de São Carlos, 2010. 157 p. (Dissertação de Mestrado em Físico-Química).

ANIA, C.O., PARRA, J.B., PIS, J.J. Effect of Texture and Surface Chemistry on Adsorptive Capacities of Activated Carbons for Phenolic Compounds Removal. *Fuel Processing Technology*, v. 77-78, p. 337-343, 2002.

ANNUNCIADO, T.R. *Estudo da Chorisia speciosa e Outras Fibras Vegetais como Sorventes para o Setor de Petróleo*. Universidade do Paraná, 2005. 106 p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais).

ARIAS, J.L., DE O., ROMBALDI, C., CALDAS, S.S., PRIMEL, E.G. Alternative sorbents for the dispersive solid-phase extraction step in quick, easy, cheap, effective, rugged and safe method for extraction of pesticides from rice paddy soils with

determination by liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v. 1360, p. 66–75, 2014.

ARKLES, B. 2011. Hydrophobicity, Hydrophilicity and Silane Surface Modification. Disponível em: <<http://www.gelest.com>>. Acesso em: 17 fev. 2014.

ASSIS, O.B.G., PATERNO, L.G. Funcionalização de superfícies vítreas por plasma de SiCl₄ para a retenção de compostos orgânicos. *Cerâmica*, v.57, p.422-427, 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). Rio de Janeiro. *NBR 10004*; Resíduos sólidos – Classificação. Rio de Janeiro, 2004. 71p.

ATTA, A.M., BROSTOW, W., DATASHVILI, T., EL-GHAZAWY, R.A., LOBLAND, H.E.H., HASANA, A.R.M., PEREZ, J.M. Porous polyurethane foams based on recycled poly (ethyleneterephthalate) or oil sorption. *Polym Int* 62, p. 116-126, 2013.

ATKINS, P., PAULA, J., Físico-Química. 8th ed. LTC, 2006.

AVILA, L.R., DE FARIA, E.H., CIUFFI, K.J., NASSAR, E.J., CALEFI, P.S., VICENTE, M.A., TRUJILLANO, R. New synthesis strategies for effective functionalization of kaolinite and saponite with silylating agents. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 341, n. 1, p. 186–193, 2009.

AYRES, E. *Poliuretanos e Nanocompósitos Biodegradáveis Derivados de Dispersões Aquosas Projetados para Aplicações Biomédicas*. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2006. 196p. (Tese, Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).

AYRES, E., ORÉFICE, R.L. Nanocompósitos derivados de dispersões aquosas de poliuretano e argila: influência da argila na morfologia e propriedades mecânicas. *Polímeros*, v.17, n. 4, p.339-345, 2007.

BANERJEE. Simple derivation of Young, Wenzel and Cassie-Baxter equations and its interpretations. *S. Surface Physics Division*, Saha Institute of Nuclear Physics, 1/AF Bidhannagar, Kolkata 700 064, India, 2008.

BANSAL, R.C.; GOYAL, M. *Activated Carbon Adsorption*, Boca Raton: Taylor & Francis Group, LCC, 472 p., 2005.

BASALDELLA, E.I., PALADINO, J.C., SOLARI, M., VALLE, G.M. Exhausted fluid catalytic cracking catalysts as raw materials for zeolite synthesis. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 66, p. 186–191, 2006.

BELCHIOR, J. C., SILVA, P.N.G., COELHO, M.G., DE LIMA, G.M., CAVANELLAS, G.D.S., DE ANDRADE, F.V., PEREIRA, G.V. *Processo de*

Preparação, Aplicação e Recuperação de Material Absorvente para Compostos ou Misturas Apolares. BR nº INPI 1005885, 2012. 14 jul.2011; 19 jan.2012.

BELLUCK, D.A., BENJAMIN, S.L., DAWSON, T. Groundwater Contamination by Atrazine and Its Metabolites, Pesticide Transformation Products. *American Chemical Society*, p. 254-273, 1991.

BELZUNCES, B., HOYAU, S., BENOIT, M., TARRAT, N., BESSAC, F. Theoretical study of the atrazine pesticide interaction with pyrophyllite and Ca²⁺-montmorillonite clay surfaces. *Journal of Computational Chemistry*, v. 38, n. 3, p. 133–143, 2016.

BENNETT, J.M., SMITH, J.V., *Mater. Res. Bull.*, 1968.

BERNINGER, J.P., WILLIAMS, E.S., BROOKS, B.W. An initial probabilistic hazard assessment of oil dispersants approved by the United States national contingency plan. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 30, n. 7, p. 1704–1708, 2011.

BHATNAGAR, A., VILAR, V.J.P., BOTELHO, C.M.S., BOAVENTURA, R.A.R. A review of the use of red mud as adsorbent for the removal of toxic pollutants from water and wastewater. *Environmental Technology*, v. 32, n. 3, p. 231–249, 2011.

BOUYARMANE, H., ASRI, S. EL, RAMI, A., ROUX, C., MAHLY, M. A., SAOIABI, A., LAGHZIZIL, A. Pyridine and phenol removal using natural and synthetic apatites as low cost sorbents: Influence of porosity and surface interactions. *Journal of Hazardous Materials*, v. 181, n. 1–3, p. 736–741, 2010.

BRANDÃO, P. C. *Avaliação do Uso do bagaço de cana como adsorvente para remoção de contaminantes derivados do petróleo, de efluentes*. Universidade Federal de Uberlândia, 2006. 147p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Química).

BRASIL. Decreto Nº 4.074, de 04 de janeiro de 2002. *Diário Oficial da República Federativa do Brasil*. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/2002/d4074.htm. Acesso em: 22 de jun. 2017.

BROWN, J.A. Modification of cotton fabric by silane coupling agents, and assessment for use in oil spill remediation. In *North Carolina Scholl of Science and Mathematics*, p. 1–16, 2011.

CAMARGO, J.R., GODOY Jr, E., EBINUMA, C.D. An evaporative and desiccant cooling system for air conditioning in humid climates. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, v. 27, n. 3, p. 243–247, 2005.

CARVALHO, T.E.M., FUNGARO, D.A., IZIDORO, J.C. Adsorção do corante reativo laranja 16 de soluções aquosas por zeólita sintética. *Quím. Nova*, v. 33, n. 2, p. 358-363, 2010.

CASTILLA, M.C. *Eliminación de Contaminantes Orgánicos de las aguas mediante adsorción em materiales de carbón*. Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidade de Granada, España, 2004.

CHABANI, M., BENSMAILI, A. Kinetic modelling of the retention of nitrates by Amberlite IRA 410. *Desalination.*, v. 185, p. 509-515, 2005.

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

CHEN, H., BRAMANTI, E., LONGO, I., ONOR, M., FERRARI, C. Oxidative decomposition of atrazine in water in the presence of hydrogen peroxide using an innovative microwave photochemical reactor. *Journal of Hazardous Materials*, v. 186, n. 2–3, p. 1808–1815, 2011.

CHEN, H-L., TSENG, Y-S., HSU, K-C. Spent FCC catalyst as a pozzolanic material for high-performance mortars. *Cement and Concrete Composites*, v. 26, n. 6, p. 657–664, 2004.

CHEN, Y., WANG, Q. Preparation, properties and characterizations of halogen-free nitrogen–phosphorous flame-retarded glass fiber reinforced polyamide 6 composite. *Polymer Degradation and Stability*, v. 91, n. 9, p. 2003-2013, 2006.

CHIANG, C-H., KOENIG, J.L. Fourier transform infrared spectroscopic study of the adsorption of multiple amino coupling agents on glass surfaces, *Colloid Interface Science*, v. 83, p. 361-370, 1981.

CHOONG, T.S.Y., WONG, T.N., CHUAH, T.G., IDRIS, A. Film-pore-concentration-dependent surface diffusion model for the adsorption of dye onto palm kernel shell activated carbon. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 301, n. 2, p. 436–440, 2006.

CHOUMANE, F.Z., BENGUELLA, B. Removal of acetamiprid from aqueous solutions with low-cost sorbents. *Desalination and Water Treatment*, v. 57, n. 1, p. 419–430, 2014.

CIRIMINNA, R., FIDALGO, A., PANDARUS, V., BÉLAND, F., ILHARCO, L.M., PAGLIARO, M. The Sol–Gel Route to Advanced Silica-Based Materials and Recent Applications. *Chemical Reviews*, v. 113, n. 8, p. 6592–6620, 2013.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). 2012. Ficha de informação Toxicológica; Divisão de Toxicologia, Genotoxicidade e Microbiologia

Ambiental. Disponível em: <<http://laboratorios.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/47/2013/11/clorobenzenos.pdf>>. Acesso em: 05 janeiro 2014.

CONSELHO EMPRESARIAL BRASILEIRO PARA O DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL. CEBDS 2010. Disponível em: <<http://www.cebds.org.br/relatorios-de-sustentabilidade-empresarial>>. Acesso em: 13 janeiro 2014.

CORCUERA, M.A., RUEDA, L., FERNANDEZ D'ARLAS, B., ARBELAIZ, A., MARIETA, C., MONDRAGON, I., ECEIZA, A. Microstructure and properties of polyurethanes derived from castor oil. *Polymer Degradation and Stability*, v. 95, n. 11, p. 2175–2184, 2010.

CRAVEIRO, A.A., CRAVEIRO, A.C., CARVALHO, T.V. Uso de Quitina e seus Derivados na Remoção de Petróleo e seus Resíduos de Águas. BR N° PI 0404309-0 A, 2006.

CUNHA, A.L.C. *Caracterização e estudo de aplicação de rejeito catalítico de unidade FCC como material pozolônico*. Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2012. 110 p. (Tese, Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos)

DABROWSKI, A. Adsorption - from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 93, n. 1–3, p. 135–224, 2001.

DASGUPTA, S., BANERJEE, K., UTTURE, S., KUSARI, P., WAGH, S., DHUMAL, K., ADSULE, P.G. Extraction of pesticides, dioxin-like PCBs and PAHs in water based commodities using liquid–liquid microextraction and analysis by gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v. 1218, n. 38, p. 6780–6791, 2011.

DE BUYL, F. Silicones in Industrial Applications. Inorganic Polymers. In *Silicones in Industrial Applications. Inorganic Polymers*. Seneffe: Belgium: Dow Corning Europe S.A. 2012.

DO, D.D. Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics. *Series on Chemical Engineering*: Australia. v. 2, 913p., 1998.

ELLES-PÉREZ, C.J., MUÑOZ-ACEVEDO, A., GUZMÁN, A., CAMARGO, H., HENAO, J. Evaluation of heavy crude oil from a water-oil model system as starting material for the preparation of adsorbents type NaY zeolite-templated carbon. *Journal of Environmental Management*, v. 196, p. 466–475, 2017.

EMPRESA BRASIL DE COMUNICAÇÃO (EBC). 2013. Disponível em: <<http://www.ebc.com.br>>. Acesso em: 17 out. 2013.

Environmental Protection Agency (EPA). 2006. *Decision Documents for Atrazine*, Disponível em: <https://www3.epa.gov/pesticides/chem_search/reg_actions/reregistration/red_PC-080803_1-Apr-06.pdf>. Acesso em: 12 jan. 2017.

EUROPEAN COUNCIL REGULATION (ECR) 793/93/EEC. 1993. *On the evaluation and control of risks of existing substances*. Disponível em: <<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=LEGISSUM:l21274>>. Acesso em: 11 abr. 2017.

FABRICA CARIOCA DE CATALISADORES (FCC S/A). Nova sociedade no setor da catálise. Disponível em <http://www.fccsa.com.br/templates/fccsa/noticia/noticia.asp?cod_Estrutura=125&idConteudo=9511>. Acesso em 01/05/2014.

FINGAS, M. *The Basics of Oil Cleanup*. 3th. ed., 2012. 251p.

FONSECA, M.G., AIROLDI, C. Híbridos Inorgânico-orgânicos derivados da reação de filossilicatos com organossilanos. *Química Nova*, v. 26, n. 5, p. 699 – 707, 2003.

FOO, K.Y., HAMEED, B.H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, v. 156, n. 1, p. 2–10, 2010.

FOUST, A.S., CLUMP, C.W., WENZEL, L.A. *Princípios das Operações Unitárias*. Rio de Janeiro: Guanabara dois, 1982.

FUNDAÇÃO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE (FEAM). 2017. Disponível em: <http://www.feam.br/images/stories/declaracoes_ambientais/inventarios_industriais/Relat%C3%B3rio_Invent%C3%A1rio_Industria_2016_ano_base_2015_COM_FICHA.pdf>. Acesso em: 01 de jun. 2017.

GALDOS-RIVEROS A.C., PESSOLATO, A.G.T., GUILLERMINA, M., RODRIGUEZ, P., MARIA, D.A. Análise de pesticidas por espectrometria de massas acoplada a cromatografia gasosa (CG-EM). *Enciclopédia Biosfera*, v 8, p. 2008, 2012.

GARCÉS P., GLASSER, F.P., BREW D.R.M., ZORNOZA, E., PAYÁ, J. Pozzolanic Activity of a Spent Fluid Catalytic Cracking Catalyst Residue. *Advances in Cement Research*, v. 23, p. 105-111, 2011.

GARCIA, L.P., CRUZ, R.T., BRAGANÇA, S.R. Uso do resíduo de catalisador de processo de craqueamento catalítico fluído de hidrocarbonetos em refratários silicoaluminosos. *Cerâmica*, v. 55, n. 334, p. 145-150, 2009.

GLIEMANN, H. Institute of Functional Interfaces. 2012. Disponível em: <<http://www.ifg.kit.edu/english/391.php>>. Acesso em: 10 set. 2013.

GREGG, S.J., SING, K.S.W. Adsorption, Surface Area and Porosity. *Berichte Der Bunsengesellschaft/Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 86, n. 10, p. 303, 1982.

GRUNDKE, K., PÖSCHEL, K., SYNYTSKA, A., FRENZEL, R., DRECHSLER, A., NITSCHKE, M., CORDEIRO, A.L., UHLMANN, P., WELZEL, P.B. Experimental studies of contact angle hysteresis phenomena on polymer surfaces — Toward the understanding and control of wettability for different applications. *Advances in Colloid and Interface Science*. p. 1-27, 2014.

GUI, X., LI, H., WANG, K., WEI, J., JIA, Y., LI, Z., WU, D. Recyclable carbon nanotube sponges for oil absorption. *Acta Materialia*, v. 59, n. 12, p. 4798–4804, 2011.

GUIMARÃES, A.M.F. *Materiais Híbridos Nanoestruturados Sintetizados a Partir da Funcionalização de Esmectitas para Imobilização de Espécies Inorgânicas e Orgânicas*. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2007. 165p. (Tese, Doutorado em Engenharia e Ciências dos Materiais).

GUPTA, S., TAI, N., Carbon materials as oil sorbents: a review on the synthesis and performance, *J. Mater. Chem. A* 4 , p. 1550–1565, 2016.

HATAKEYEMA, H., TANAMACHI, N., MATSUMURA, H., HIROSE, S., HATAKEYAMA, T. Biobased polyurethane composite foams with inorganic fillers studied by thermogravimetry. *Thermochimica Acta*, v. 431, n. 1-2, p. 155-160, 2005.

HERNÁNDEZ, J.A., MANZANARES, M.V., ORTIZ, M.R.G., CARLOS, B.H., TORRES, M.P., ALBA, P.L.L. Simultaneous spectrophotometric determination of atrazine and dicamba in water by partial least squares regression. *Journal of the Chilean Chemical Society*, v. 50, p. 461-464, 2005.

HINES, A. L; MADDOX, R. N. *Mass Transfer: Fundamentals and Applications*. New Jersey-USA: Prentice-Hall PTR, 1985. 542 p.

HO, Y.S., MCKAY, G. Kinetic Models for the Sorption of Dye from Aqueous Solution by Wood. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 76, n. 2, p. 183–191, 1998.

HO, Y.S., MCKAY, G. Pseudosecond-order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, v. 34, n. 5, p. 451–465, 1999.

HOU, X., LEI, S.R., QIU, S., GUO, L., YI, S., LIU, W., A multi-residue method for the determination of pesticides in tea using multi-walled carbon nanotubes as a dispersive solid phase extraction absorbent. *Food Chemistry*, v. 153, p. 121–129, 2014.

HSIEH, F.H., SUPPES, G.J., TU, Y.C. Thermal and Mechanical Behavior of Flexible Polyurethane-Molded Plastic Films and Water-Blown Foams with Epoxidized Soybean Oil. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 111, p. 1311-1317, 2009.

HUBBE, M.A., ROJAS, O.J., FINGAS, M., GUPTA, B.S. Cellulosic Substrates for Removal of Pollutants from Aqueous Systems: A Review. 3. Spilled Oil and Emulsified Organic Liquids. *BioResources*, v. 8, n. 2, p. 3038–3097, 2013.

IBRAHIM, M.N.M., NGAH, W.S.W., NORLIYANA, M.S., DAUD, W.R.W., 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.

INSTITUTO NACIONAL DE CÂNCER (INCA). 2015. *Brasil lidera o ranking de consumo de agrotóxicos*. Disponível em: <http://www2.inca.gov.br/wps/wcm/connect/comunicacao/informacao/site/home/namidia/brasil_lidera_ranking_consumo_agrotoxicos>. Acesso em: 02 jun 2017.

INTERPRETATION OF EQUILIBRIUM CATALYST DATA SHEETS. (2015). Disponível em http://www.refiningonline.com/engelhardkb/crep/TCR1_1.htm. Acesso em 29/04/2015.

IONESCU, M. Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes. Rapra Technology. 2005.

ISLAM, M.R., CHHETRI, A.B., KHAN, M.M. Greening of Petroleum Operations: *The Science of Sustainable Energy Production*. 1st ed. Massachusetts, 2010. 859 p.

INTERNATIONAL TANKER OWNERS POLLUTION FEDERATION (ITOPF). 2010a. *Spill Response. Contingency Plan*. 2010a. Disponível em: <<http://www.itopf.com/spill-response/contingency-planning/>>. Acesso em: 18 mar. 2014.

JAMIL, T.S., GAD-ALLAH, T.A., IBRAHIM, H.S., SALEH, T.S. Adsorption and isothermal models of atrazine by zeolite prepared from Egyptian kaolin. *Solid State Sciences*, v. 13, n. 1, p. 198–203, 2011.

JAVARONI, A.C.R., LANDGRAF, D.M., REZENDE, O.O.M. Comportamento dos Herbicidas Atrazina e Alaclor aplicados em solo preparado para o cultivo de cana-de-açúcar. *Química Nova*, v. 22, n. 1, p. 58–64, 1999.

JRADI, K., LAOUR, D., DANEULT, C., CHABOT, B. Control of the Chemical and Physical Behavior of Silicon Surfaces for Enhancing the Transition from Hydrophilic to Superhydrophobic Surfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 374, p. 33–41, 2011.

KARAKASI, O.K., MOUTSATSOU, A. Surface modification of high calcium fly ash for its application in oil spill clean up. *Fuel*, v. 89, n. 12, p. 3966–3970, 2010.

KARAN, C.P., RENGASAMY, R.S., DAS, D. Oil Spill Cleanup by Structured Fibre Assembly. *Department of Textile Technology, Indian Institute of Technology, New Delhi 110016, India*, p. 190-200, 2010.

KATHI, J., RHEE, K., LEE, J.H. Effect of chemical functionalization of multi-walled carbon nanotubos with 3-aminopropyltriethoxysilane on mechanical and morphological properties of epoxy nanocomposites. *Composites*, v. 40, p. 800–809, 2009.

KESHAVARZ, A., ZILOUEI, H., ABDOLMALEKI, A., ASADINEZHAD, A. Enhancing oil removal from water by immobilizing multi-wall carbon nanotubes on the surface of polyurethane foam. *Journal of Environmental Management*, v.157, p. 279-286, 2015.

KESHAVARZ, A., ZILOUEI, H., ABDOLMALEKI, A., ASADINEZHAD, A., NIKKHAH, A.A. Impregnation of polyurethane foam with activated carbon for enhancing oil removal from water. *International Journal of Environmental Science and Technology*, v. 13, n. 2, p. 699–710, 2016.

KOLEKAR, P.D., PHUGARE, S.S., JADHAV, J.P. Biodegradation of atrazine by *Rhodococcus* sp. BCH₂ to N-isopropylammelide with subsequent assessment of toxicity of biodegraded metabolites. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 21, n. 3, p. 2334–2345, 2013.

KONSTANTINOOU, I.K., ALBANIS, T.A. Adsorption–Desorption Studies of Selected Herbicides in Soil–Fly Ash Mixtures. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 48, n. 10, p. 4780–4790, 2000.

KORHONEN, J.T., KETTUNEN, M., RAS, R.H.A., IKKALA, O. Hydrophobic nanocellulose aerogels as floating, sustainable, reusable, and recyclable oil absorbents. *ACS Applied Materials and Interfaces*, v. 3, n. 6, p. 1813–1816, 2011.

KUMAR, K.V., RAMAMURTHI, V., SIVANESAN, S. Modeling the mechanism involved during the sorption of methylene blue onto fly ash. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 284, n. 1, p. 14–21, 2005.

KUMAR, V., KUMAR, V., UPADHYAY, N., SHARMA, S. Interactions of atrazine with transition metal ions in aqueous media: experimental and computational approach. *3 Biotech*, v. 5, n. 5, p. 791–798, 2015.

KYRIAKOPOULOS, G., DOULIA, D., ANAGNOSTOPOULOS, E. Adsorption of pesticides on porous polymeric adsorbents. *Chemical Engineering Science*, v. 60, p. 1177-1186, 2005.

LEDOUX, M. Analytical methods applied to the determination of pesticide residues in foods of animal origin. A review of the past two decades. *Journal of Chromatography A*, v. 1218, n. 8, p. 1021–1036, 2011.

LEFEBVRE, J., BASTIN, B., LE BRAS, M., DUQUESNE, S., RITTER, C., PALEJA, R., POUTCH, F. Flame spread of flexible polyurethane foam: comprehensive study. *Polymer Testing*, v. 23, n. 3, p. 281–290, 2004.

LETTERMAN, R.D. *Water quality and treatment: a handbook of community water supplies*. 5th ed.. New York: McGraw-Hill: American Water Works Association, 1999.

LI, B., LIU, X., ZHANG, X., ZOU, J., CHAI, W., LOU, Y. Rapid adsorption for oil using superhydrophobic and superoleophilic polyurethane sponge. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, v. 90, n. 11, p. 2106–2112, 2015a.

LI, LU, Y., JIN, J., LI, G., LI, P., HE C., WANG, Y. Comparison of using polyurethane foam passive samplers and tree bark samples from Western China to determine atmospheric organochlorine pesticide, *Journal of Environmental Sciences*, v. 41, p. 90-98, 2015b.

LI, S., LU, C., ZHU, F., JIANG, R., OUYANG, G. Preparation of C18 composite solid-phase microextraction fiber and its application to the determination of organochlorine pesticides in water samples. *Anal. Chim. Acta*, v. 873, p. 57–62, 2015c.

LI, H., LIU, L., YANG, F. Hydrophobic Modification of Polyurethane Foam for Oil Spill Cleanup. *Marine Pollution Bulletin*, v.64, p. 1648-1653, 2012.

LI, H., LIU, L., YANG, F. Covalent assembly of 3D graphene/polypyrrole foams for oil spill cleanup. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 1, n. 10, p. 34-46, 2013.

LIU, H., CHEN, W., LIU, C., LIU, Y., DONG, C. Magnetic mesoporous clay adsorbent: Preparation, characterization and adsorption capacity for atrazine. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 194, p. 72–78, 2014.

LIU, Y. Some consideration on the Langmuir isotherm equation. *Colloid Surface., A* 274, p. 34–36, 2006.

LU, L. C., WANG, C.I., SYE, W.F. Applications of chitosan beads and porous crab shell powder for the removal of 17 organochlorine pesticides (OCPs) in water solution. *Carbohydrate Polymers*, v. 83, p. 1984-1989, 2011.

LULE, G.M., ATALAY, M.U. Comparison of fenitrothion and trifluralin adsorption on organo-zeolites and activated carbon. Part II: thermodynamic parameters and the suitability of the kinetic models of pesticide adsorption. *Particulate Science and Technology*, v. 32, p. 426-430, 2014.

MACHADO, L.C.R, LIMA, F.W.J., PANIAGO, R., ARDISSON, J.D., SAPAG, K., LAGO, R.M. Polymer Coated Vermiculite-Iron Composites: Novel floatable magnetic adsorbents for water spilled contaminants. *Applied Clay Science*, p. 207-215, 2006.

MALEK, A., FAROOQ, S. Comparison of isotherm models for hydrocarbon adsorption on activated carbon. *AIChE Journal*, v. 42, n. 11, p. 3191–3201, 1996.

MALUSIS, M. A., MANEUAL J.E., BARBEN E.J., SHACKELFORD C.D. Influence of adsorption on phenol transport through soil-bentonite vertical barriers amended with activated carbon. v. 116, p. 58-72, 2010.

MAMBRINI R.V., SALDANHA A.L.M., ARDISSON J.D., ARAUJO, M.H., MOURA, F.C.C. Adsorption of sulfur and nitrogen compounds on hydrophobic bentonite. *Applied Clay Science*, p.286-293, 2013.

MANDAL, A., SINGH, N., PURAKAYASTHA, T.J. Characterization of pesticide sorption behavior of slow pyrolysis biochars as low cost adsorbent for atrazine and imidacloprid removal. *Science of the Total Environment*, v. 577, p. 376-385, 2016.

MANSUR, A.A.P., NASCIMENTO, O.L., VASCONCELOS, W.L., MANSUR, H.S. Chemical Functionalization of Ceramic Tile Surfaces by Silane Coupling Agents: Polymer Modified Mortar Adhesion Mechanism Implications. *Materials Research*, v. 11, n. 3, p. 293-302, 2008.

MARK, H.F., BIKALES, N.M., OVERBERGER, C., MENDES, G., KROCHWITZ, J.I. Encyclopedia of polymer science and engineering. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Letters*, v. 11, n. 6, p. 448–453, 1987.

MARQUES M.E. *Biossensor nanoestruturado construído através da imobilização multicamada de enzimas*. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2012. 286p. (Tese, Doutorado em Engenharia e Ciências dos Materiais).

MARQUES, M.E., MANSUR, A.A.P., MANSUR, H.S. Chemical functionalization of surfaces for building three-dimensional engineered biosensors. *Applied Surface Science*, v. 275, p. 347–360, 2013.

MARTINS, J., FERNANDES, R. Hydrophobic expanded vermiculite as a cleaning agent for contaminated waters. *Water Science and Technology*, v. 26, n. 9-11, p. 2297-2299, 1992.

MCCABE, W.L., SMITH, J.C., HARRIOTT, P. *Unit Operations of Chemical Engineering*. 5th ed. 1993.

MERCIER, L., DETELLIER, C. Preparation, characterization, and applications as heavy metals sorbents of covalently grafted thiol functionalities on the interlamellar

surface of montmorillonite. *Environmental Science & Technology*, v. 29, n. 5, p. 1318–1323, 1995.

MOAWED E. A., ABULKIBASH, A.B., EL-SHAHAT, M.F. Synthesis of tannic acid azo polyurethane sorbent and its application for extraction and determination of atrazine and prometryn pesticides in foods and water. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, v. 3, p. 61-65, 2015.

MOAWED, E. A., EL-SHAHAT, M.F. Extraction of triazine herbicides by polyhydroxyl-polyurethane foam in environmental samples. *Journal of Chromatographic Science*, v. 52, p. 12–18, 2014.

MOAWED, E.A., RADWAN, A.M. Application of acid modified polyurethane foam surface for detection and removing of organochlorine pesticides from wastewater. *Journal of Chromatography B*, v. 1044–1045, p. 95–102, 2016.

MONZÓ J., PAYÁ, J., BORRACHERO, M.V., VELÁZQUEZ, S., SORIANO, L., SERNA, P., RIGUEIRA, J. Reusing of spent FCC catalyst as a very reactive pozzolanic material: formulation of high performance concretes. RILEM Publications SARL, p.1008-1016, 2004.

MOSIEWICKI, M.A., CASADO, U., MARCOVICH, N.E., ARANGUREN, M.I. Polyurethanes from tung oil: polymer characterization and composites. *Polymer Engineering & Science*, v. 49, n. 4, p. 685-692, 2009.

MU, L., YANG, S., HAO, B., MA, P.-C. Ternary silicone sponge with enhanced mechanical properties for oil–water separation. *Polymer Chemistry*, v. 6, n. 32, p. 5869–5875, 2015.

MÜLLER, M.H.B., POLDER, A., BRYNILDSRUD, O.B., KARIMI, M., LIE, E., MANYILIZU, W.B., MDEGELA, R.H., MOKITI, F., MURTADHA, M., NONGA, H.E., SKAARE, J.U., LYCHE, J.L. Organochlorine pesticides (OCPs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in human breast milk and associated health risks to nursing infants in Northern Tanzania. *Environmental Research*, v. 154, p. 425-434, 2017.

NAKAJIMA, A., HASHIMOTO, K., WATANABLE, T. Invited Review Recent Studies on Super-Hydrophobic Films. *Monatshefte fur Chemie*, v.132, p. 31-41, 2001.

NECIBI, M., MZOUGHJI, N., NJIB D., YAHIA, M., PRINGAULT, O. Distributions of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyl in surface water from Bizerte Lagoon, Tunisia. *Desalination and Water Treatment*, v. 56, n. 10, p. 2663–2671, 2015.

NETA, J.J.S. *Síntese e caracterização de poliuretano à base de óleo de Mabea fistulifera Mart e sua utilização para remoção de corantes têxteis*. Universidade Federal de Viçosa, 2011. 103p. (Tese, Doutorado em *Doctor Scientiae*).

NEVES, R., VICENTE, C., CASTELA, A., MONTEMOR, M.F. Durability performance of concrete incorporating spent fluid cracking catalyst. *Cement and Concrete Composites*, v. 55, p. 308–314, 2015.

NIKKHAH, A. A., ZILOUEI, H., ASADINEZHAD, A., KESHAVARZ, A. Removal of oil from water using polyurethane foam modified with nanoclay. *Chemical Engineering Journal*, v. 262, p. 278–285, 2015.

OERTEL, G. *Polyurethane Handbook*. 2, Ed. New York: Hanser, 1994.

OLIVEIRA, A.A.R. *Síntese e Caracterização de Espumas Híbridas Vidro Bioativo/PVA para Aplicação em Engenharia de Tecidos*. Curitiba: Universidade Federal de Minas Gerais, 2007. 130p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais)

OLIVEIRA, L.S., FRANCA, A.S. Low-cost adsorbents from agri-food wastes. In L. V Greco & M. N. Bruno (Eds.), *Food Science and Technology: New Research*, p. 171–208, 2008.

OLIVEIRA, W.E., FRANCA, A.S., OLIVEIRA, L.S., ROCHA, S.D. Untreated coffee husks as biosorbents for the removal of heavy metals from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, v. 152, n. 3, p. 1073–1081, 2008.

ORÉFICE, R.L., PEREIRA, M.M., MANSUR, H.S. *Biomateriais: fundamentos & aplicações*. 1. Ed. Cultura Médica, 2006, 538p.

OSCIK, J., COOPER, I.L. *Adsorption*. John Wiley & Sons, 1982.

PACEWSKA, B., WILIŃSKA, I., BUKOWSKA, M. Hydration of cement slurry in the presence of spent cracking catalyst. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 60, p. 71–78, 2000.

PATRO, T.U., HARIKRISHNAN, G., MISRA, A., KHAKHAR, D.V. Formation and characterization of polyurethane-vermiculite clay nanocomposite foams. *Polymer Engineering & Science*, v. 48, n. 9, p. 1778–1784, 2008.

PAYÁ, J., MONZO, J., BORRACHERO, M.V. Physical, chemical and mechanical properties of fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R) blended cements. *Cement and Concrete Research*, v. 31, p. 57 – 61, 2001.

PAYÁ, J., MONZÓ, J., BORRACHERO, M.V., VELÁZQUEZ, S., BONILLA, M. Determination of the pozzolanic activity of fluid catalytic cracking residue. Thermogravimetric analysis studies on FC3R-lime pastes. *Cement and Concrete Research*, v. 33, n. 7, p. 1085–1091, 2003.

PEDROSO, A.M. *Utilização de Resíduo Catalítico de uma Unidade de Craqueamento Petroquímico para Fabricação de Blocos Cerâmicos*. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2012. 85 p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais).

PEREIRA S.V. Degradação da atrazina pelo processo UV/H₂O₂ e ozônio, identificação dos intermediários e avaliação da atividade estrogênica. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2011. 184p (Tese de Doutorado em Engenharia Química).

PERES, A.E.C. Notas de Aula de Propriedades das Interfaces. Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Brasil, 2013.

PERRY, J. Manual del Ingeniero Químico. 6th ed. Mc Graw Hill. 1998.

PETRÓLEO BRASILEIRO S. A. (PETROBRAS). 2014. Relatório de Sustentabilidade 2014. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/pt/sociedade-e-meio-ambiente/relatorio-desustentabilidade/>>. Acesso em: 10 mai 2017.

PETRÓLEO BRASILEIRO S. A. (PETROBRAS). 2015. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/lumis/portal/file/fileDownload.jsp?fileId=8A8B2D16572EBA5C0158449D33A7666F>>. Acesso em: 01 de jun. 2017.

PINTO P.C.C. *Uso do Esteatito como Componente de Espumas de Poliuretano Flexível*. Belo Horizonte. Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais, 2011a. 59p. (Dissertação, Mestrado em Química Inorgânica).

PINTO, F.C.H., SILVA-CUNHA, A., PIANETTI, G.A., AYRES, E., ORÉFICE, R.L., DA SILVA, G.R. Montmorillonite clay-based polyurethane nanocomposite as local triamcinolone acetone delivery system. *Journal of Nanomaterials*, p. 1–11, 2011b.

PINTO, M.L., DIAS, S., PIRES, J. Composite MOF foams: The example of UiO-66/polyurethane. *ACS Applied Materials and Interfaces*, v. 5, n. 7, p. 2360–2363, 2013.

PLUEDDEMANN, E.P. Silane Coupling Agents. 2nd ed. 1982.

PREMAZZI, G., STECCHI, R. Evaluation of the Impact of Atrazine on the Aquatic Environment. *Office for Official Publications of the European Communities*. 1990.

QADA, E.N.E., ALLEN, S.J., WALKER, G.M. Adsorption of Methylene Blue onto activated carbon produced from steam activated bituminous coal: A study of

equilibrium adsorption isotherm. *Chemical. Engineering Journal*, v. 124, p. 103 – 110, 2006.

RABELLO, M. Aditivacao de Polimeros. 1, Ed. São Paulo. Artliber Editora. 2000.

RABOCKAI, T. Físico Química de Superfícies. 20 ed. Washington: Secretaria-Geral da Organização dos Estados Americanos, Programa Regional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, 1979. 128p.

RODRIGUEZ, E.D., BERNAL, S.A., PROVIS, J.L., GEHMAN, J.D., MONZÓ, J.P., BORRACHERO, M.V. Geopolymers Based on Spent Catalyst Residue from a Fluid Catalytic Cracking (FCC) Process. *Fuel*, v. 109, p. 493–502, 2013.

ROJAS, R., VANDERLINDEN, E., MORILLO, J., USERO, J., EL BAKOURI, H. Characterization of sorption processes for the development of low-cost pesticide decontamination techniques. *Science of The Total Environment*, v. 488–489, p. 124–135, 2014.

RON, E.Z., ROSENBERG, E. Enhanced bioremediation of oil spills in the sea. *Current Opinion in Biotechnology*, v. 27, p. 191–194, 2014.

ROUQUEROL, F., ROUQUEROL, J., SING, K. *Adsorption by powders & porous solids: principles, Methodology and application*. Academic Press. 1999

RUTHVEN, D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. 1st ed. New York: Wiley-Interscience. 1984.

SADEGHI, M., SEMSARZADEH, M.A., BARIKANI, M., GHALEI, B. Study on the morphology and gas permeation property of polyurethane membranes. *Journal of Membrane Science*. p. 76-95, 2011.

SALAME, I.I; BAANDORZ, J.T. Role of surface Chemistry in adsorption of phenol on activated carbons. *Journal of Colloids and Interface Science*, v. 264, n. 2, p. 307-312, 2003.

SANLAVILLE, Y., GUITTONNEAU, S., MANSOUR, M., et al., Photosensitized Degradation of Terbutylazine Water. *Chemosphere*, v. 33, n. 2, p. 353-362, 1996.

SANT´ANNA S.S. *Utilização de um rejeito da fabricação do alumínio como carga inorgânica em espumas flexíveis de poliuretano*. Universidade Federal de Minas Gerais, 2008. 120p. (Tese, Doutorado em Química Inorgânica).

SANTOS, O.S.H., COELHO DA SILVA, M., SILVA, V.R., MUSSEL, W.N., YOSHIDA, M. I. Polyurethane foam impregnated with lignin as a filler for the removal

of crude oil from contaminated water. *Journal of Hazardous Materials*, v. 324, p. 406–413, 2016.

SANTOS, O.S.H. *Desenvolvimento e aplicação de espumas de poliuretano como sorventes de substâncias orgânicas*. Universidade Federal de Minas Gerais, 2017. 93p. (Tese, Doutorado em Ciências - Química).

SAYILKAN, H., ERDEMOGLU, S., SENER, F., SAYILKAN, F., AKARSU, M., ERDEMOGLU, M. Surface modification of pyrophyllite with amino silane coupling agent for the removal of 4-nitrophenol from aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 275, n. 2, p. 530–538, 2004.

SCHUUR, M., NOORDOVER, B., GAYMANS, R.J. Polyurethane elastomers with amide chain extenders of uniform length. *Polymer*, v. 47, p. 1091-1100, 2006.

SHABEER, T.P.A., SAHA, A., GAJBHIYE, V.T., GUPTA, S., MANJIAH, K.M., VARGHESE, E. Exploitation of nano-bentonite, nano-halloysite and organically modified nano-montmorillonite as an adsorbent and coagulation aid for the removal of multi-pesticides from water: a sorption modelling approach. *Water Air Soil Pollut*, v. 226, p. 41, 2015.

SHATTAR, S.F.A., ZAKARIA, N.A., FOO, K.Y. Feasibility of montmorillonite-assisted adsorption process for the effective treatment of organo-pesticides. *Desalination and Water Treatment*, v. 57, n. 29, p. 13645–13677, 2016.

SHIMIZU, T., KOSHIRO, S., YAMADA, K., TADA, Y. Effect of cell structure on oil absorption of highly oil absorptive polyurethane foam for on-site use, *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 65, p. 179–186, 1997.

SHIRMARDI, M., ALAVI, N., LIMA, E.C., TAKDASTANA, A., MAHVIG, A.H., BABAEI, A.A. Removal of atrazine as an organic micro-pollutant from aqueous solutions: a comparative study. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 103, p. 23-35, 2016.

SILVA, V.R. *Espumas Rígidas de Poliuretano Baseadas em Óleos Vegetais Utilizando Rejeitos Industriais Inorgânicos como Carga e Retardante de Chamas*. Belo Horizonte. Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais, 2013a. 115p. (Tese, Doutorado em Química Inorgânica).

SILVA, V.R., MOSIEWICKI, M.A., YOSHIDA, M.I., COELHO DA SILVA, M., STEFANI, P.M., MARCOVICH, N.E. Polyurethane foams based on modified tung oil and reinforced with rice husk ash I: Synthesis and physical chemical characterization. *Polymer Testing*, v. 32, n. 2, p. 438–445, 2013b.

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.

SOARES, W.L. *Uso dos Agrotóxicos e seus Impactos à Saúde e ao Ambiente: uma Avaliação Integrada entre a Economia, a Saúde Pública, a Ecologia e a Agricultura*. Fundação Oswaldo Cruz, FIOCRUZ, 2010. 163 p. (Tese, Doutorado em ciências na área de saúde pública e meio ambiente).

SORIANO, L., PAYÁ, J., MONZÓ, J., BORRACHERO, M.V, TASHIMA, M.M. High strength mortars using ordinary Portland cement–fly ash–fluid catalytic cracking catalyst residue ternary system (OPC/FA/FCC). *Construction and Building Materials*, v. 106, p. 228–235, 2016.

SOUZA, D.A. *Estrutura e propriedades da fibra de coco e do compósito fibra de coco/poliuretano*. Belo Horizonte: Departamento de Química da UFMG, 2003, 119 f. (Tese, Doutorado em Química).

SOUZA, R.S. *Avaliação da Lama Vermelha na Remoção de Derivados de Petróleo – Benzeno, Tolueno, Xileno (BTX)*. Campinas, SP: Faculdade de Engenharia Química da Faculdade Estadual de Campinas, 2013. 148 p. (Tese, Doutorado em Engenharia Química).

SUZUKI, M. Adsorption Engineering. *Elsevier Applied Science*: Amsterdam, 278p, 1990.

TANSEL, B., REGULA, J., SHALEWITZ, R. Treatment of fuel oil and crude oil contaminated waters by ultrafiltration membranes. *Desalination*, v. 102, n. 1–3, p. 301–311, 1995.

TASHIMA, M.M., AKASAKI, J.L., CASTALDELLI, V.N., SORIANO, L., MONZÓ, J., PAYÁ, J., BORRACHERO, M.V. New geopolymetric binder based on fluid catalytic cracking catalyst residue (FCC). *Materials Letters*, v. 80, p. 50–52, 2012.

THIRUMAL, M., SINGHA, N.K., KHASTGIR, D., MANJUNATH, B.S., NAIK, Y.P. Halogen-free flame-retardant rigid polyurethane foams: effect of alumina trihydrate and triphenylphosphate on the properties of polyurethane foams. *Journal Applied Polymer Science*, v. 116, p.2260–2268, 2010.

TREYBAL, R.E. Mass-transfer operations. 2nd ed. New York: McGraw-Hill Book Company. 1968.

TRISTÃO, J.C. *Materiais nanoestruturados magnéticos à base de ferro recobertos por carbono: síntese, caracterização e aplicações*. Belo Horizonte: Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais, 2010. 200p. (Tese, Doutorado em Química)

UGARTE, L., SARALEGI, A., FERNÁNDEZ, R., MARTÍN, L., CORCUERA, M.A., ECEIZA, A. Flexible polyurethane foams based on 100% renewably sourced polyols. *Industrial Crops and Products*, v.62, p. 545-551, 2014.

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*, v. 11, n. 1, p. 87-97, 2005.

UTECH-POLYURETHANE, (2012). Disponível em: <<http://utech-polyurethane.com/information/shifting-production-in-case-highlighted-at-conferencecase/>>. Acesso em: dez. 2016.

VILAR, W. Química e Tecnologia dos Poliuretanos. (1998). Disponível em: <<http://www.poliuretanos.com.br>>. Acessado em setembro de 2016.

VINHAL, J.O., LAGE, M.R., CARNEIRO, J.W.M., LIMA, C.F., CASSELLA, R.J. Modeling, kinetic, and equilibrium characterization of paraquat adsorption onto polyurethane foam using the ion-pairing technique. *Journal of Environmental Management*, v. 156, p. 200-208, 2015.

VINHAL, J.O., LIMA, C.F., CASSELLA, R.J. Sorption of the herbicides diquat and difenzoquat from aqueous medium by polymeric resins in the presence of sodium dodecylsulfate: Kinetic and mechanistic study. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, v. 51, n. 7, p. 482-489, 2016.

WANG, B., WAN, Y., ZHENG, G., HU, J. Evaluating a Tap Water Contamination Incident Attributed to Oil Contamination by Nontargeted Screening Strategies. *Environmental Science & Technology*, v. 50, n. 6, p. 2956-2963, 2016.

WANG, D., BIERWAGEN, G.P. Sol-gel coatings on metals for corrosion protection. *Progress in Organic Coatings*, v. 64, n. 4, p. 327-338, 2009.

WOODS, W. *The ICI Polyurethanes books*. New York: Wiley, 362 p., 1990.

XU, R., DING, H., LI, W, WANG, D. e XI, S., FTIR-ATR study of self-assembled thiol monolayers on gold, *Supramolecular Science*, v.5, p.607-609, 1998.

YUAN, X., CHUNG, T.C.M. Novel solution to oil spill recovery: Using thermodegradable polyolefin oil superabsorbent polymer (Oil- SAP). *Energy & Fuels*, n.26, p. 4896-4902, 2012.

ZAPATA, P.A., HUANG, Y., GONZALEZ-BORJA, M.A., RESASCO, D.E. Silylated hydrophobic zeolites with enhanced tolerance to hot liquid water. *Journal of Catalysis*, v. 308, p. 82-97, 2013.

ZHANG, X.D., MACOSKO, C.W., DAVIS, H.T. Effect of silicone surfactant on air flow flexible polyurethane. *Polymeric Foams: Science and Technology; ACS Symposium Series*, Washington, n. 669, p. 130-142, 1997.

ZHAO, R.-S., YUAN, J.-P., SHI, J.-B., CHENG, C.-G. Application of bamboo charcoal as solid-phase extraction adsorbent for the determination of atrazine and simazine in environmental water samples by high-performance liquid chromatography-ultraviolet detector. *Talanta*, v. 76, p. 956–959, 2008.

ZHAO, Y.-G., SHEN, H.-Y., SHI, J.-W., CHEN, X.-H., JIN, M.-C. Preparation and characterization of amino functionalized nano-composite material and its application for multi-residue analysis of pesticides in cabbage by gas chromatography triple quadrupole mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v. 1218, n. 33, p. 5568–5580, 2011.