

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**  
**ESCOLA DE ENGENHARIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CONSTRUÇÃO CIVIL**

Marcos Vinicius Vieira Pereira

**Espumas de poliuretano com cinzas de casca de arroz: análise da utilização na sorção de óleo diesel e como retardante de chama**

Belo Horizonte  
2023

Marcos Vinicius Vieira Pereira

**Espumas de poliuretano com cinzas de casca de arroz: análise da utilização na sorção de óleo diesel e como retardante de chama**

**Versão Final**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Construção Civil da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dra. Marys Lene Braga Almeida

Coorientadora: Prof.<sup>a</sup> Dra. Carmen Couto Ribeiro

Belo Horizonte

2023

P436e

Pereira, Marcos Vinicius Vieira.

Espumas de poliuretano com cinzas de casca de arroz [recurso eletrônico] : análise da utilização na sorção de óleo diesel e como retardante de chama / Marcos Vinicius Vieira Pereira. – 2023.

1 recurso online (129 f. : il., color.) : pdf.

Orientadora: Marys Lene Braga Almeida.

Coorientador: Carmen Couto Ribeiro.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Apêndices: f. 100-129.

Bibliografia: f. 92-99.

Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Construção civil - Teses. 2. Compósitos - Teses. 3. Óleo diesel - Teses. 4. Calor - Teses. 5. Arroz - Teses. 6. Polímeros - Teses.

I. Almeida, Marys Lene Braga. II. Ribeiro, Carmen Couto. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 691(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
PPG MATERIAIS E CONSTRUÇÃO CIVIL - MESTRADO

## DECLARAÇÃO

DECLARAMOS para os devidos fins que **MARCOS VINÍCIUS VIEIRA PEREIRA**, CPF 105.742.237-11 e matrícula UFMG 2021660715, concluiu, no ano de 2023, o Curso de Mestrado em Construção Civil da Escola de Engenharia da UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS – Pós-Graduação *Stricto Sensu*.

O aluno defendeu sua dissertação no dia 27 (vinte e sete) de junho de 2023, obtendo aprovação unânime da Comissão Examinadora, fazendo jus ao grau de Mestre em Construção Civil e estando assim apto a solicitar a expedição de seu diploma.

Belo Horizonte, 23 de agosto de 2023.

**Camila Alves de Souza**  
Secretária do Curso de Mestrado em Construção Civil  
Escola de Engenharia  
UFMG



Documento assinado eletronicamente por **Camila Alves de Souza, Assistente em Administração**, em 23/08/2023, às 09:50, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.ufmg.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **2566175** e o código CRC **143E8675**.

*Este trabalho é dedicado à minha mãe Vera, minha esposa Rosângela  
e à Cindrinha (in memoriam).*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus pela vida, pela minha família, e em especial da minha esposa Rosângela Marques e da minha mãe Vera Maria Vieira da Silva Pereira por tudo o que fizeram, por abdicarem dos momentos de lazer e terem, na medida do possível, caminhado comigo nesta empreitada e por me concederem a oportunidade de evoluir através da ciência.

À prof.<sup>a</sup> Marys Lene Braga Almeida pela orientação e prontidão em proporcionar o melhor no desenvolvimento deste projeto. Mesma gratidão tenho pela prof.<sup>a</sup> Carmen Couto Ribeiro que mostrou zelo em me coorientar e sempre ofereceu importantes apontamentos sobre o projeto.

Ao prof. Rodrigo Oréfice pela disponibilidade do laboratório e pelo auxílio em etapas determinantes do trabalho.

À prof.<sup>a</sup> Eliane Ayres da UEMG pelo auxílio direto na pesquisa, nos concedendo o resíduo pesquisado e também por gentilmente fornecer dados importantes sobre o resíduo, enriquecendo as etapas da parte metodológica.

Ao Prof. Eduardo Henrique Martins Nunes pela disponibilidade de receber amostras para o ensaios de caracterização relevantes para o desenvolvimento da pesquisa. Agradeço também a prof.<sup>a</sup> Andreia Bicalho e Prof. Paulo Brandão pelo auxílio na elucidação de dados imprescindíveis para a pesquisa. Agradeço ao prof. Roberto Galéry por conceder a realização de ensaios nas dependências do seu laboratório.

Aos representantes do Centro de Microscopia da UFMG, em especial ao Breno, e do Laboratório de Caracterização de Minérios e Materiais por disponibilizarem parte do aporte tecnológico necessário para a caracterização dos materiais pesquisados. Agradeço aos representantes do laboratório de Engenharia de Materiais do CEFET/MG por disponibilizarem os equipamentos necessários para execução de ensaios valiosos para a pesquisa desenvolvida. Um agradecimento especial aos técnicos do laboratório e que realizaram todos os ensaios valendo me de suporte à pesquisa desenvolvida.

Aos professores do mestrado em Construção Civil e da pós-graduação na Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Escola de Engenharia da UFMG pelo aporte acadêmico e científico que me ofereceram ministrando suas respectivas disciplinas.

Aos colegas Alice, Alysson, Amanda, Andréia, Catarina, Diego, Felipe, Guilherme, Hugo, Matheus e aos demais estudantes da pós-graduação pelos momentos de apoio, ajuda e fraternidade.

Ao IFMG campus Santa Luzia e aos amigos servidores pelo apoio e por proporcionar o momento para a capacitação.

*“O pensamento criativo não é um talento,  
é uma competência que se pode aprender. “  
(Edward de Bono)*

## RESUMO

A pesquisa consistiu em produzir um material inovador por meio do uso da incorporação de cinza da casca de arroz (CCA) em uma matriz polimérica de poliuretano (PU) à base de reagentes de origem vegetal para verificar a remoção de óleo diesel por sorção e na resistência de propagação de chamas. O resíduo calcinado possui baixa área superficial específica  $5,58 \text{ m}^2/\text{g}$  obtida por sorção de  $\text{N}_2$ , 93,64% de sílica evidenciada pela fluorescência de raios X, com estrutura predominantemente amorfa mostrada por meio de difratometria de raios X, e registrou vibrações inerentes aos grupos funcionais siloxanos observadas por meio da espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier. A espuma de PU sintetizada e usada como matriz para receber as incorporações de resíduo de CCA apresentou um ângulo de contato de  $119,35^\circ$ , com morfologia evidenciada pela microtomografia de raios X apresentando diâmetros de poros entre  $500\text{-}700 \mu\text{m}$ , porosidade aberta maior que 96%, fator importante para a disponibilidade de sítios ativos nos compósitos. Foram sintetizados 3 tipos de compósitos com teores de 2%, 8% e 20% de CCA incorporadas ao PU. Os materiais apresentaram partículas do resíduo rico em sílica presentes na morfologia do polímero evidenciadas na microscopia eletrônica de varredura, aumento da espessura média das paredes da matriz de PU sem mudanças na porosidade aberta do complexo poroso constatada na microtomografia de raios X, melhora na hidrofobicidade do PU com ângulo de contato de  $128,32^\circ$ , além de aumento da estabilidade térmica de até 13% frente a perda de massa analisada na termogravimetria. Quanto à sorção em sistema monofásico de óleo diesel, os compósitos com os maiores teores de incorporação de CCA (8% e 20%) aumentaram significativamente a capacidade de remoção do hidrocarboneto em relação à espuma de PU, obtendo ganhos de até 43,4% na capacidade de sorção, os quais removeram  $5348 \text{ mg.g}^{-1}$  com o compósito de 8% de CCA e  $5518 \text{ mg.g}^{-1}$  com a espuma com 20% de CCA. Em sistemas bifásicos de água e óleo diesel variando a concentração de 10 até 150 g/L, há perspectiva de que o ângulo de contato dos compósitos tenha interferido nos desempenhos de sorção, sendo o compósito com 2% o que mais sorveu o hidrocarboneto. A cinética de sorção mostrou elevada taxa em tempos de contato inferiores a 8 minutos. Os modelos não-lineares de pseudosegunda ordem se ajustaram satisfatoriamente ao fenômeno de sorção observado com  $R^2$  de 0,90. Foi avaliado o potencial de retardância de chama constantando-se melhor resistência à propagação para o compósito com teor de 8% de CCA incorporada ao PU.

**Palavras-chave:** compósitos de poliuretano. cinza da casca de arroz. sorção. óleo diesel. resistência térmica.

## ABSTRACT

The research consisted of producing an innovative material through the use of the incorporation of rice husk ash (RHA) in a polyurethane foam (PUF) polymeric matrix based on reagents of plant origin to verify the removal of diesel oil by sorption and in the flame propagation resistance. The calcined residue has a low specific surface area of  $5.58 \text{ m}^2/\text{g}$  obtained by adsorption of  $\text{N}_2$ , 93.64% of silica evidenced by X-ray fluorescence, with a predominantly amorphous structure shown using X-ray diffraction, and recorded vibrations inherent to the siloxane functional groups observed by Fourier transform infrared spectroscopy. The PUF synthesized and used as a matrix to receive the incorporation of RHA residue showed a contact angle of  $119.35^\circ$ , with morphology evidenced by X-ray microtomography showing pore diameters between  $500\text{-}700 \mu\text{m}$ , open porosity greater than 96%, an essential factor for the availability of active sites in composites. Three types of composites were synthesized with contents of 2%, 8%, and 20% of RHA incorporated into the PUF. The materials showed particles of residue rich in silica present in the polymer morphology evidenced in scanning electron microscopy, an increase in the average thickness of the walls of the PUF matrix without changes in the open porosity of the porous complex verified in the X-ray microtomography, improvement in the hydrophobicity of the PUF with a contact angle of  $128.32^\circ$ , in addition to an increase in thermal stability of up to 13% compared to the mass loss analyzed in thermogravimetry. As for the sorption in a single-phase diesel oil system, the composites with the highest levels of RHA incorporation (8% and 20%) significantly increased the hydrocarbon removal capacity to the PUF, obtaining gains of up to 43, 4% in sorption capacity, which removed  $5348 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  with the 8% RHA composite and  $5518 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  with the foam with 20% RHA. In biphasic systems of water and diesel oil varying the concentration from 10 to 150 g/L, there is a perspective that the contact angle of the composites has interfered with the sorption performances, being the composite with 2% the one that most absorbed the hydrocarbon. The sorption kinetics showed a high rate of contact times of less than 8 minutes. The pseudo-second-order non-linear models fit the observed sorption phenomenon satisfactorily with  $R^2$  of 0.90. The flame retardancy potential between one of the composites and the PUF was evaluated by establishing a better propagation resistance potential for the composite with an RHA content of 8%.

**Keywords:** polyurethane composites. rice husk ash. sorption. diesel oil. thermal resistance.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Resultado de buscas dos termos Poliuretano, Casca de Arroz, juntamente com Compósitos e Sustentabilidade no Google Scholar. . . . .	20
Figura 2 – Casca de arroz <i>in natura</i> . . . . .	22
Figura 3 – Aproveitamento da casca de arroz. . . . .	22
Figura 4 – Separação dos constituintes da casca de arroz em função do pH. . . . .	23
Figura 5 – Esquemas de leitos gaseificadores utilizados na produção de combustíveis para geração de energia. . . . .	24
Figura 6 – Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier em cinzas da casca de arroz tratadas termicamente. . . . .	26
Figura 7 – Difratometria genérica de sílica de casca de arroz com tratamento térmico a 300°C. . . . .	26
Figura 8 – Modos de extração de sílica da casca de arroz. . . . .	27
Figura 9 – Microscopia eletrônica de varredura em cinza da casca de arroz tratada termicamente a 900°C. . . . .	28
Figura 10 – Influência da temperatura no tratamento da CCA na sorção de óleo cru de petróleo. . . . .	29
Figura 11 – Esquema de unidade de refino de petróleo. . . . .	32
Figura 12 – Sistemas separadores de óleo e água. . . . .	35
Figura 13 – Processo genérico de sorção em simples camada e em múltiplas camadas. . . . .	38
Figura 14 – Isotermas quanto às características físicas e químicas presentes na sorção. . . . .	40
Figura 15 – Formato de isoterma genérica e os modelos que melhor se adaptam às fases do processo de sorção. . . . .	41
Figura 16 – Curvas características de sorção. . . . .	45
Figura 17 – Caráter de interação ao molhamento em diferentes superfícies representado pelo ângulo de contato $\theta$ . . . . .	47
Figura 18 – Esquema de dois possíveis modos de molhamento de uma superfície sólida e rugosa . . . . .	47
Figura 19 – Reação química genérica de adição entre um isocianato e um diálcool na formação de um poliuretano, com destaque ao grupo uretano em vermelho. . . . .	51
Figura 20 – Reações entre isocianatos com diferentes compostos. . . . .	52
Figura 21 – Formação de poliól poliéster alifático ou poliadipato de diól. . . . .	53
Figura 22 – Extensores de cadeia dióis com funcionalidade 2: a)2-metil-1,3-propileno diol e b)N-N'-bis-(2-hidroxi-propilnilina)(DHPA). . . . .	54
Figura 23 – Catalisador organometálico a base de estanho. . . . .	54
Figura 24 – Eixo de grupos silicone (-Si-O-) e ramificações alifáticas em esquema genérico de um surfactante. . . . .	55

Figura 25 – Perfil de curva termogravimétrica normalizada com degraus de perda de massa e abaixo a sua derivada com picos pronunciados de registro da temperatura. . . . .	56
Figura 26 – Perfil de curva termogravimétrica de poliuretano e compósitos com nanossílica submetidos à pirólise no ar atmosférico. . . . .	57
Figura 27 – Processo de pirólise e combustão em polímeros. . . . .	58
Figura 28 – Esquema de ensaio de inflamabilidade para espumas e polímeros de baixa densidade em conformidade com a norma UL-94 (2013). . . . .	62
Figura 29 – Estrutura metodológica da pesquisa para a caracterização dos componentes da cinza da casca de arroz. . . . .	63
Figura 30 – Estrutura metodológica na pesquisa para a caracterização dos componentes da espuma de poliuretano controle e dos compósitos com a CCA incorporada. . . . .	64
Figura 31 – Resíduo de CCA utilizado na pesquisa. . . . .	65
Figura 32 – Produção proposta para o PU Controle. . . . .	66
Figura 33 – Produção dos compósitos de espuma de PU com CCA incorporada. . . . .	67
Figura 34 – Descrição da metodologia de sorção para este estudo. . . . .	71
Figura 35 – Amostra de espumas e compósitos preparados nos recipientes de polipropileno. . . . .	74
Figura 36 – Gráfico de sorção e dessorção gasosa do resíduo CCA. . . . .	75
Figura 37 – Difractometria de raios X da CCA. . . . .	76
Figura 38 – Espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier da CCA. . . . .	78
Figura 39 – Microtomografia para a espuma PU Controle. . . . .	79
Figura 40 – Microtomografia para o compósito com 8% de CCA incorporada. . . . .	80
Figura 41 – Microtomografia para o compósito com 20% de incorporação de CCA na matriz polimérica. . . . .	80
Figura 42 – Microscopia eletrônica de varredura na CCA com ampliações de: a)1.500x, b)10.000x, c)20.000x, d)100.000x, e resultado de análise elementar semiquantitativa do resíduo CCA por meio de EDS . . . . .	82
Figura 43 – Imagens de MEV do PU Controle com as ampliações que se seguem: a) 30x, b)100x, e determinação elementar do polímero semiquantitativa por EDS. . . . .	83
Figura 44 – Imagens de MEV com as ampliações que se seguem: a) 140x, b)2500x, c)3000x, e determinação elementar semiquantitativa por EDS do compósito PU-CCA-2-X. . . . .	84
Figura 45 – Imagens de MEV com as ampliações que se seguem: a) 100x, b)1000x, c)1000x, d)5000x, e determinação elementar semiquantitativa por EDS do compósito PU-CCA-8-X. . . . .	85
Figura 46 – Imagens de MEV com as ampliações que se seguem: a) 50x, b)1000x, c)1000x, d)2500x, e) mapa colorimétrico elementar de carbono e silício, e determinação elementar semiquantitativa por EDS do compósito PU-CCA-20-X. . . . .	86

Figura 47 – Termogravimetria e diferencial da espuma de poliuretano e dos compósitos de PU-CCA. . . . .	88
Figura 48 – Medição de ângulo de contato da espuma controle e dos compósitos de PU incorporados com CCA por meio de 10 medições e nível de significância de 5%. . . . .	90
Figura 49 – Amostras de PU controle e PU-CCA-2-X em cubos e submissão destas em contato com óleo diesel por meio do ensaio rápido da ASTM F-726/12. . . . .	91
Figura 50 – Sorção de óleo diesel pela espuma de PU e compósitos por meio do ensaio estático rápido da ASTM F726-12. . . . .	92
Figura 51 – Análise térmica para determinar a capacidade sorvida de óleo diesel no PU Controle realizada no ensaio rápido estático da ASTM F726-12. . . . .	95
Figura 52 – Análise térmica para determinar a capacidade sorvida de óleo diesel no compósito PU-CCA-20-X realizada no ensaio rápido estático da ASTM F726-12. . . . .	96
Figura 53 – Sorção em sistema bifásico óleo em água na concentração 10 g/L no modo estático da ASTM F726-12. . . . .	97
Figura 54 – Sorção em sistema bifásico óleo em água na concentração 50 g/L no modo estático da ASTM F726-12. . . . .	98
Figura 55 – Sorção em sistema bifásico óleo em água na concentração 150 g/L no modo estático da ASTM F726-12. . . . .	99
Figura 56 – Cinéticas de sorção para a espuma PU Controle e compósitos. . . . .	100
Figura 57 – Método empírico de Lagergren de pseudoprimeira ordem da espuma PU Controle e compósitos. . . . .	101
Figura 58 – Método empírico de Ho-McKay de pseudossegunda ordem da espuma PU Controle e compósitos. . . . .	103
Figura 59 – Curvas de cinética de sorção para a espuma e para os compósitos segundo a análise não-linear pseudoprimeira ordem de Lagergren. . . . .	105
Figura 60 – Curvas de cinética de sorção para a espuma e para os compósitos segundo a análise não-linear pseudossegunda ordem de Ho-McKay. . . . .	107
Figura 61 – Aparato montado para o teste de inflamabilidade dos materiais ensaiados neste estudo. . . . .	108
Figura 62 – Resultado de queima das amostras de PU Controle. . . . .	109
Figura 63 – Resultado de queima das amostra de PU-CCA-8-X. . . . .	110

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Análise semiquantitativa de composição química da casca de arroz. . . . .	23
Tabela 2 – Propriedades físicas e fisico-químicas da CCA em seus valores médios de acordo com a literatura. . . . .	28
Tabela 3 – Gravimetria elementar típica do petróleo. . . . .	31
Tabela 4 – Frações de petróleo produzidas por colunas de destilação. . . . .	32
Tabela 5 – Parâmetros de qualidade de água considerados em diretrizes de órgãos governamentais relativos a substâncias oriundas de derivados de petróleo. . . . .	36
Tabela 6 – Aspectos sobre a sorção física(fisissorção) e sorção química(quimissorção). . . . .	38
Tabela 7 – Zoneamento de sorções características segundo o modelo de sorção de pseudoprimeira ordem de Lagergren. . . . .	45
Tabela 8 – Listas das principais funções que consideram os resíduos como parâmetros de validação de modelos adotados em estudos de sorção. . . . .	46
Tabela 9 – Compósitos de poliuretano com diferentes tipos de carga com apelo à sustentabilidade. . . . .	50
Tabela 10 – Energia de dissociação das ligações entre elementos químicos. . . . .	59
Tabela 11 – Escopo de ensaios preconizados pela norma UL-94 (2013) realizados em espumas poliméricas. . . . .	61
Tabela 12 – Amostras analisadas na pesquisa. . . . .	67
Tabela 13 – Regiões de espectro infravermelho para investigação de técnica FTIR. . . . .	69
Tabela 14 – Categorias e seus tamanhos amostrais propostos para a análise de variância. . . . .	71
Tabela 15 – Resumo dos parâmetros da análise de variância (ANOVA) com um fator. . . . .	72
Tabela 16 – Resultado da fluorescência de raios X da CCA. . . . .	77
Tabela 17 – Faixa de vibrações por grupos funcionais na região de radiação infravermelha. . . . .	79
Tabela 18 – Parâmetros estruturais obtidos por meio de $\mu$ Ct. . . . .	81
Tabela 19 – Dados extraídos da termogravimetria entre os materiais analisados. . . . .	88
Tabela 20 – Valores de sorção de substâncias apolares em compósitos com matriz polimérica de poliuretano. . . . .	93
Tabela 21 – Resultado da análise de variância (ANOVA) com o teor de incorporação de CCA como único fator. . . . .	94
Tabela 22 – Resultado da análise de Tukey de comparações entre as variâncias. . . . .	94
Tabela 23 – Gravimetria da capacidade de sorção do PU Controle e do compósito PU-CCA-20-X por meio do ensaio rápido estático da ASTM F726-12 . . . . .	94
Tabela 24 – Resultado da cinética de sorção de óleo diesel com avaliação do modelo de pseudoprimeira ordem linearizado. . . . .	102
Tabela 25 – Sorções características segundo o modo de sorção com tempo de referência de 480 minutos para análise de cinética linearizada. . . . .	102
Tabela 26 – Resultado da cinética de sorção de óleo diesel com avaliação do modelo de pseudossegunda ordem linearizado. . . . .	104

Tabela 27 – Parâmetros estatísticos de validação da análise linear da cinética de sorção para a espuma e os compósitos. . . . .	104
Tabela 28 – Resultado da análise não-linear da cinética de sorção de óleo diesel com avaliação do modelo de pseudoprimeira ordem. . . . .	105
Tabela 29 – Sorções características segundo o modo de sorção com tempo de referência de 480 minutos para análise da cinética não-linearizada. . . . .	106
Tabela 30 – Resultado da análise não-linear da cinética de sorção de óleo diesel com avaliação do modelo de pseudossegunda ordem. . . . .	107
Tabela 31 – Parâmetros estatísticos de validação da análise não-linear da cinética de sorção para a espuma e os compósitos. . . . .	108

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	Acrônimo para a entidade estrangeira American Society for Testing and Materials
BET	Acrônimo para Brunauer-Emmett-Teller
BTEX	Acrônimo para Bezeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno
BJH	Acrônimo para Barrett-Joyner-Halenda
CCA	cinza da casca de arroz
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
DRX	Difração de raios X
DTG	Termogravimetria Derivada
EDS	Espetroscopia de raios X por Dispersão de Energia
FRX	Fluorescência de raios X
FTIR	Espetroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
LEPCom	Laboratório de Engenharia de Polímeros e Compósitos da Escola de Engenharia da UFMG
MDI	Difenilmetano Diisocianato
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NLDFT	Acrônimo para Non-Local Density Functional Theory
OMS	Acrônimo para Organização Mundial da Saúde
PLA	Ácido Polilático
PU	Poliuretano
SI	Sistema Internacional de Unidades
TDI	Tolueno Diisocianato
TG	Termogravimetria
UL	Acrônimo para a entidade estrangeira Underwriter's Laboratories

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> . . . . .	<b>17</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> . . . . .	<b>19</b>
2.1	Objetivo geral . . . . .	19
2.2	Objetivos específicos . . . . .	19
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> . . . . .	<b>20</b>
3.1	Relevância do tema no contexto científico . . . . .	20
3.2	O resíduo da cinza da casca de arroz (CCA) . . . . .	21
3.3	Contaminação da água por compostos orgânicos . . . . .	30
3.3.1	Qualidade da água e tratamentos empregados . . . . .	33
3.4	Processos de sorção . . . . .	37
3.4.1	Mecanismos de equilíbrio, isothermas e cinética de sorção . . . . .	39
3.4.2	Parâmetros de validação . . . . .	45
3.4.3	Ângulo de contato . . . . .	46
3.5	Materiais compósitos . . . . .	49
3.5.1	Poliuretanos e compósitos orientados à sustentabilidade . . . . .	49
3.5.2	Espumas de poliuretano (PU) . . . . .	51
3.6	Comportamento térmico de materiais compósitos de PU . . . . .	55
3.6.1	Inflamabilidade e retardância à chama em compósitos de PU . . . . .	57
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E METODOLOGIA</b> . . . . .	<b>63</b>
4.1	Preparação das amostras . . . . .	65
4.2	Ensaio de caracterização . . . . .	67
4.2.1	Área superficial específica . . . . .	67
4.2.2	Termogravimetria (TG) e Termogravimetria derivada (DTG) . . . . .	67
4.2.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) . . . . .	68
4.2.4	Microtomografia de raios X ( $\mu$ CT) . . . . .	68
4.2.5	Difratometria de raios X (DRX) . . . . .	68
4.2.6	Fluorescência de raios X (FRX) . . . . .	68
4.2.7	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) . . . . .	69
4.2.8	Ângulo de contato . . . . .	69
4.2.9	Ensaio de inflamabilidade . . . . .	69
4.2.10	Ensaio de sorção . . . . .	70
4.2.11	Análise estatística . . . . .	71
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> . . . . .	<b>74</b>
5.1	Resultados de caracterização . . . . .	74

5.1.1	Área superficial específica . . . . .	74
5.1.2	Difratometria de raios X (DRX) . . . . .	75
5.1.3	Fluorescência de raios X (FRX) . . . . .	76
5.1.4	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) . . . . .	77
5.1.5	Microtomografia de raios X ( $\mu$ Ct) . . . . .	79
5.1.6	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) . . . . .	81
5.1.7	Termogravimetria (TG) e Termogravimetria derivada (DTG) . . . . .	87
5.2	Resultados de desempenho . . . . .	90
5.2.1	Ângulo de contato . . . . .	90
5.2.2	Capacidade de sorção . . . . .	90
5.2.3	Cinéticas de sorção . . . . .	99
5.2.4	Inflamabilidade . . . . .	108
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES . . . . .</b>	<b>111</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS . . . . .</b>	<b>114</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Transformar alternativas inovadoras com apelo à sustentabilidade em materiais aplicados na engenharia de construção civil se torna ainda mais imprescindível diante do contexto do consumo energético global e da produção de rejeitos gerados no beneficiamento industrial. Segundo a UNESCO (2021) os desafios globais quanto ao aumento da carga poluidora e comprometimento dos recursos naturais devem ser confrontados por avanços na tecnologia e inovação, incentivando a promoção de sistemas energéticos resilientes e sustentáveis.

Em 2019, a indústria de arroz se consolidou como a terceira maior indústria agrícola mundial com produção anual em torno de 750<sup>1</sup> milhões de toneladas, concentrada em países asiáticos. No Brasil, Kieling (2016) acrescenta que foram produzidos 12,3 milhões de toneladas de arroz com casca. Em 2018, de acordo com Chun e Lee (2020), a geração global de casca de arroz no beneficiamento do insumo alimentício foi de 199 milhões de toneladas, entretanto, os mesmos autores ressaltam a possibilidade de incorporação destes excedentes em materiais com ganho de valor agregado visando a melhoria de retorno econômico aos setores envolvidos. Segundo Pastl (2021), o descarte inadequado da casca de arroz compreende tanto a áreas nas municipalidades, obstruindo o sistema público de drenagem e esgoto quanto em zonas rurais a céu aberto ou em terrenos alagadiços promovendo a contaminação do solo e das águas locais, além de contribuir para a emissão de elevada quantidade do gás metano na atmosfera.

Pastl (2021) acrescenta as inúmeras alternativas para a adequada destinação da casca de arroz. Podem servir à queima na secagem dos grãos beneficiados na própria cadeia de beneficiamento do arroz, ou para a geração de energia por meio de tratamento térmico pelo fato de conter alto poder calorífico, ou na aplicação do resíduo de cinza em materiais compósitos com o cimento, borrachas, vidros, fármacos. A casca de arroz torna-se uma alternativa viável em aspectos econômicos e de desempenho nas aplicações evidenciadas devido ao seu elevado teor de sílica quando em forma de cinza. Para Pode (2016), a elevada mobilização técnica e industrial ocasionada pela transformação da casca de arroz em um insumo da geração de energia já alcançou escalas comerciais na Europa, Ásia e nos Estados Unidos. Por isso, é necessário encontrar meios de recondicionar os excedentes no ciclo de beneficiamento do arroz.

O polímero poliuretano, só em 2020, movimentou no mercado global cerca de 24<sup>2</sup> milhões de toneladas, estando entre os maiores volumes de produção de polímeros do planeta, tendo uma projeção de crescimento, só na produção de espumas, em torno de 20<sup>3</sup> bilhões de dólares até 2026. Este crescimento se deve em parte a ampla participação do polímero em soluções construtivas ligadas a sistemas de preenchimento, separação e isolamento, podendo ter

<sup>1</sup> Dados encontrados em <<https://www.weforum.org/agenda/2022/03/visualizing-the-world-s-biggest-rice-producers/>>. Acesso em: mar. 2022.

<sup>2</sup> Dados encontrados em <<https://www.statista.com/statistics/720341/global-polyurethane-market-size-forecast/#statisticContainer>>. Acesso em: mar. 2022.

<sup>3</sup> Dados encontrados em <<https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/polyurethane-foams-market-1251.html>>. Acesso em: mar. 2022.

desempenhos ajustados por meio de incorporações à matriz polimérica formando os materiais compósitos.

As possibilidades de emprego de compósitos na área da construção civil com cinzas da casca de arroz incorporadas a poliuretanos são promissoras, visto os estudos desenvolvidos por Behnam et al. (2018), Cakić et al. (2019), Yu et al. (2020), Boonsong e Khaokong (2022) os quais verificaram a interação de partículas de sílica em matriz polimérica de poliuretano. A utilização destes compósitos pode ser indicada para a utilização em sistemas de separação de impurezas e contaminantes que sirvam infraestruturas em geral, como sorventes de poluentes contidos na água para consumo humano, além de possibilitar a remoção de compostos orgânicos e inorgânicos indesejáveis de recursos hídricos, visto que investigações feitas por Ahmaruzzaman e Gupta (2011), Zou e Yang (2019), Shamsollahi e Partovinia (2019), Foo e Hameed (2009) ressaltam o potencial de sorção da cinza da casca de arroz.

O risco de incêndio em edificações é crescente nas últimas décadas<sup>1</sup> e os custos associados a estes eventos impulsionam o uso de compósitos ambiental e economicamente sustentáveis na proteção térmica de edificações. Prasara-A e Gheewala (2017), Assi et al. (2020) citam o potencial da cinza casca de arroz como material isolante térmico em soluções de preenchimento nas edificações e na produção de tijolos refratários. Liu e Kwon (2018), Kairytė et al. (2018), Boonsong e Khaokong (2022) ressaltam o potencial de melhoria nas características térmicas de estabilidade e resistência ao fogo dos materiais poliméricos que possuam aditivos silicosos.

Portanto, destinar resíduos de casca de arroz com intuito de promover funcionalidades sustentavelmente aplicáveis aos compósitos de poliuretano configura-se como uma solução alinhada com as premissas de inovação na construção civil, enquadra-se em alternativas de implantação de economia circular além de fortalecer a preservação da qualidade de vida das futuras gerações.

---

<sup>1</sup> Dados do *World Fire Statistics - The Geneva Association* que compila informações sobre custos em seguros relacionados a incêndios em edificações. Disponível em: <<https://www.genevaassociation.org/publication/world-fire-statistics-bulletin-no-29>>. Acesso em: 10 março de 2023.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

O objetivo desta pesquisa é sintetizar compósitos sustentáveis de poliuretano com a incorporação da cinza da casca de arroz, visando avaliar seus respectivos desempenhos na sorção de óleo diesel e na proteção térmica em edificações.

### **2.2 Objetivos específicos**

2.2.1 Caracterizar o resíduo de cinza da casca de arroz por meio das análises de área superficial específica por sorção gasosa, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva de raios X, difratometria de raios X, fluorescência de raios X;

2.2.2 Produzir compósitos de resíduo de cinza da casca de arroz incorporado ao poliuretano;

2.2.3 Por meio de diferentes técnicas de caracterização, determinar as propriedades estruturais e químicas dos materiais sintetizados;

2.2.4 Investigar o ângulo de contato dos compósitos produzidos;

2.2.5 Avaliar os processos de sorção dos compósitos sintetizados nos sistemas monofásico de óleo diesel e bifásicos com óleo diesel e água;

2.2.6 Avaliar a inflamabilidade dos materiais sintetizados;

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Relevância do tema no contexto científico

Zou e Yang (2019) estabelecem que o arroz é um produto agrícola cultivado em mais de 100 países, e por consequência de tal amplitude geográfica produzem milhões de toneladas da casca do insumo. Os mesmos autores reforçam que a maior parte da casca de arroz gerada é subutilizada, inclusive por soluções comumente implementadas (*e.g.* geração de energia) ou são dispostas sem possibilidade de reciclagem no meio físico. A produção de informações técnico-científicas acerca de resíduos provenientes da casca de arroz presentes em proposições sustentáveis na forma de materiais compósitos é mostrada na Figura 1, e evidencia o crescimento do tema nos últimos 10 anos. O desenvolvimento de pesquisas sobre os compósitos de poliuretano (PU) também é amplo e crescente, tanto devido ao tempo transcorrido de 80 anos<sup>1</sup> desde a primeira síntese do polímero de PU, como também devido à sua versatilidade de uso em componentes que agregam inúmeras propriedades e características adquiridas pela expansão do conhecimento sobre o material polimérico.

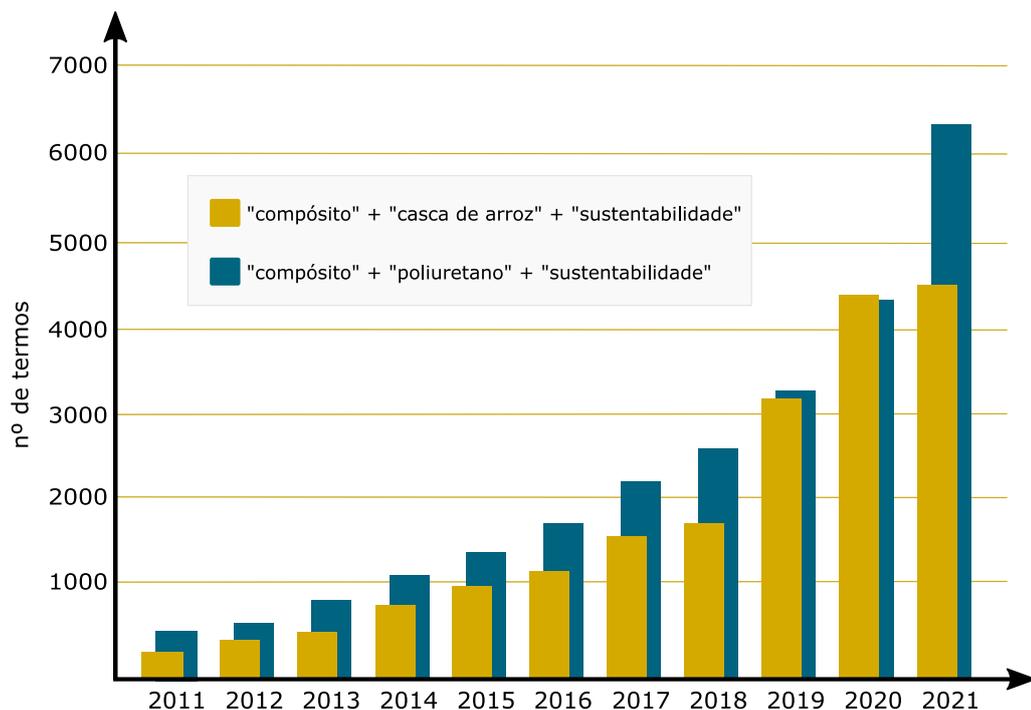


Figura 1 – Resultado de buscas dos termos Poliuretano, Casca de Arroz, juntamente com Compósitos e Sustentabilidade no Google Scholar.

Fonte: Adaptado do Google Acadêmico.

Vale ressaltar que o crescimento científico destes temas é impulsionado pelos apelos, evidenciados em UNESCO (2021), às abordagens de construção inteligentes das edificações e também pelos recentes eventos negativos ao meio ambiente, principalmente nos corpos hídricos, e que culminaram em prejuízos de grande escala no país nos últimos 10 anos.

<sup>1</sup> O professor alemão Otto Bayer desenvolveu a primeira fibra de poliuretano em 1937 (SZYCHER, 2012).

Considerando a ampla gama de possibilidades relacionadas aos temas supracitados, a fundamentação desta revisão bibliográfica da pesquisa direciona-se em maior profundidade sobre os assuntos relacionados a seguir:

- contextualização sobre a cinza da casca de arroz (CCA);
- sobre contaminação de corpos hídricos por compostos orgânicos;
- aspectos sobre o recurso água para consumo e etapas de tratamento;
- mecanismos presentes na sorção como meio para tratamento de água;
- materiais compósitos e suas abordagens ligadas à sustentabilidade;
- síntese de espumas de poliuretano;
- conhecimento de propriedades térmicas de poliuretanos e compósitos;
- técnicas de caracterização pertinentes à pesquisa.

Diante do contexto preocupante sobre as questões ligadas ao meio físico global, [Smitthipong et al. \(2014\)](#) ressaltam sobre a importância das iniciativas para estudos científicos que buscam materiais sustentáveis ecoeficientes que podem solucionar problemas ambientais complexos.

### 3.2 O resíduo da cinza da casca de arroz (CCA)

A casca de arroz, mostrada na Figura 2, é um dos principais resíduos gerados durante o processo de beneficiamento do arroz, tendo em vista que corresponde entre 20%-33% da massa do grão e sua constituição pode variar de acordo com o clima, morfologia da área de cultivo e da espécie ([SANTOS, 2021](#)). Comparado à grande quantidade de casca de arroz produzida mundialmente a cada ano, há relativamente baixa utilização do resíduo compreendendo sua gama de aplicações e o aproveitamento da casca de arroz na indústria alimentícia, de forma eficiente, se torna difícil devido a fatores intrínsecos relacionados às suas propriedades como a superfície rígida, baixo valor nutricional, alto teor de sílica, baixa densidade e dificuldade de biodigestão por bactérias ([ZOU; YANG, 2019](#)).

Figura 2 – Casca de arroz *in natura*.

Fonte: Adaptado de [Chabannes et al. \(2017\)](#).

Entre diferentes locais de origem, modos de plantio e diferentes espécies, a casca de arroz possui entre 4,55%-10,57% de umidade, 58,22%-71,24% de voláteis e de 9,29%-30,18% de minerais em forma de cinzas. Cerca de 96% da faixa mineral da cinza da casca de arroz é correspondente à sílica ([SHAMSOLLAHI; PARTOVINIA, 2019](#)). A utilização da casca de arroz como insumo de reaproveitamento e beneficiamento em compostos viáveis economicamente está mostrado na Figura 3.



Figura 3 – Aproveitamento da casca de arroz.

Fonte: Adaptado de [Soltani et al. \(2015\)](#), [Azat \(2018\)](#).

Durante o processamento da casca de arroz o dióxido de silício remanescente no resíduo pode se estabelecer sob uma estrutura cristalina, como também pode não apresentar tal estrutura,

ficando sob a designação de sílica amorfa. Dependendo do processo de síntese da sílica pode-se induzir determinada especificidade ao material o que proporciona a alteração de propriedades (ZOU; YANG, 2019).

Segundo Lopes et al. (2017), Chun e Lee (2020) as frações médias na composição molecular orgânica da casca de arroz são (43,5%) de celulose, (22%) de hemicelulose e (17,2%) de lignina. Chun e Lee (2020) salientam que a separação destes constituintes da casca de arroz pode ser realizada pela alteração do potencial hidrogeniônico (pH) que evidencia maiores concentrações em diferentes fases, como mostrada na Figura 4. Azat et al. (2019) esclarecem que a porção mineral predominante da casca de arroz é formada por sílica (80%-90%) e acompanhada por pequenas frações de óxidos de potássio, sódio, alumínio, magnésio, cálcio, ferro, fósforo e menores quantidades de outros elementos, como mostrados na Tabela 1.

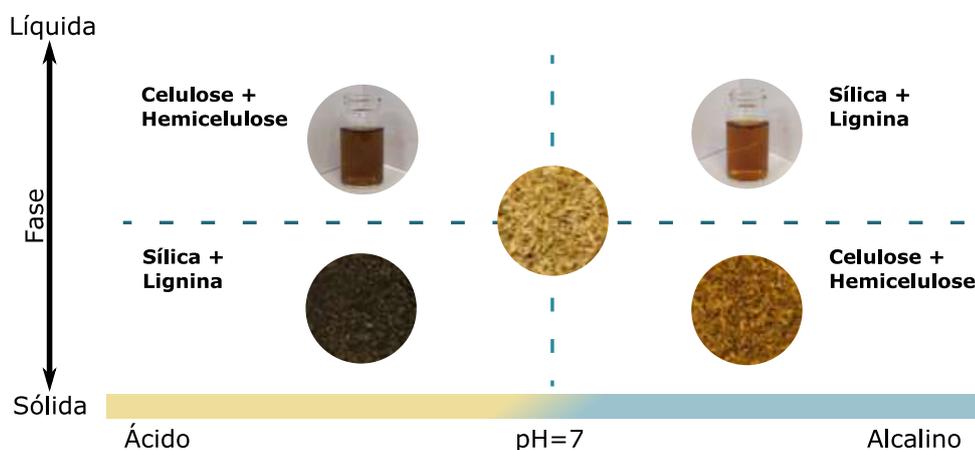


Figura 4 – Separação dos constituintes da casca de arroz em função do pH.

Fonte: Adaptado de Chun e Lee (2020).

Tabela 1 – Análise semiquantitativa de composição química da casca de arroz.

Constituinte	Composição química média (%)
SiO <sub>2</sub>	92
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2
CaO	1,1
MgO	0,5
Na <sub>2</sub> O	0,3
K <sub>2</sub> O	1,8
SO <sub>3</sub>	0,9
Voláteis	3

Nota: Valores médios obtidos por técnica de espectroscopia de raios X por dispersão de energia -EDS.

Fonte: Adaptado de Ahmaruzzaman e Gupta (2011).

Chun e Lee (2020) informam que a despassivação ambiental mais comum do excedente do beneficiamento do arroz tem sido a incineração para geração de energia, e acrescentam que

por meio da combustão da casca do arroz, para geração de energia termoelétrica, pode se obter sílica ( $\text{SiO}_2$ ) em teores entre 85%-95% na forma de cinzas.

A combustão do resíduo pode ser realizada em reatores térmicos, também conhecidos como gaseificadores (CHEN et al., 2015). Estes reatores catalíticos, segundo Xu et al. (2020) podem ser tipicamente classificados em: de leito fixo, de leito móvel, de leito fluidizado e de leito de lama. A Figura 5 exemplifica alguns dos principais modelos que produzem combustíveis voláteis por meio da degradação térmica de biomassas, sendo a casca de arroz um destes recursos renováveis que geram calor, eletricidade e biocombustíveis.

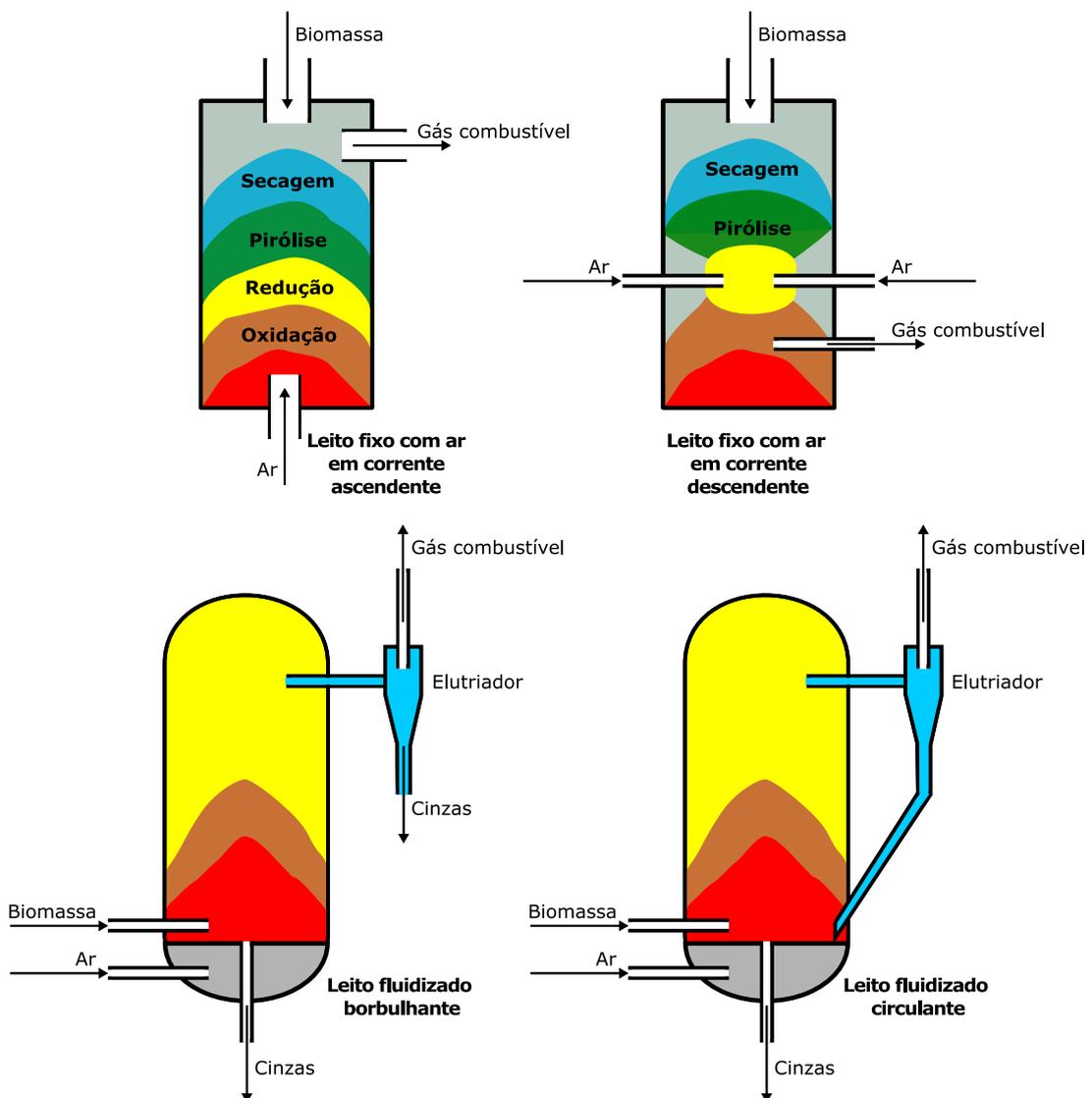


Figura 5 – Esquemas de leitos gaseificadores utilizados na produção de combustíveis para geração de energia.

Fonte: Adaptado de Lian et al. (2021).

Lian et al. (2021) descrevem que o processo de gaseificação, a exemplo dos realizados em leitos fluidizados, são altamente endotérmicos incluindo uma série de reações como a pirólise,

a gaseificação e a combustão do resíduo carbonizado, além de craqueamento e separação do alcatrão. Os autores também explicitam a reação generalizada que ocorre nos gaseificadores:



Os reatores em leito fluidizado oferecem vantagens inerentes ao modelo de degradação térmica que compreendem a elevada eficiência da área de contato entre o ar e o sólido, excelente transferência de calor, temperatura uniforme e a habilidade de manejo de grandes quantidades de materiais particulados com ampla gama de propriedades físicas (XU et al., 2020).

Segundo Zou e Yang (2019), Dourbash et al. (2016), Soltani et al. (2015) quando a casca de arroz é submetida à termogravimetria ocorrem em 3 estágios, sendo o primeiro relativo a perda de umidade compreendida entre as temperaturas de 50-150°C, o segundo estágio está compreendido entre as temperaturas de 240-360°C relacionado à volatilização de compostos orgânicos como a hemicelulose e a celulose e o terceiro estágio compreende a degradação por pirólise da lignina por volta do 400°C. Este fato indica que as temperaturas desenvolvidas em um leito fluidizado devem ser maiores que as temperaturas de decomposição térmica dos compostos voláteis para a geração de energia termolétrica.

O emprego do tratamento térmico com calor, vapor e microondas em resíduos provenientes de biomassa tendem a elevar a área superficial específica segundo Baltrenas e Baltrenaite (2020). Contudo os mesmos autores salientam da diminuição da disponibilidade de grupos funcionais superficiais com presença de oxigênio na superfície de materiais que se pretende investigar propriedades de sorção.

O tratamento térmico aplicado aos resíduos geram produtos com elevado grau de sílica amorfa. Rasoul (2018) observa que há divergência na literatura entre a ocorrência de cristalinidade nas análises térmicas da casca de arroz e das faixas em que há a transição estrutural com o aumento da temperatura, o que suscita maiores investigações sobre o fenômeno.

A combustão controlada na presença de atmosfera com oxigênio da casca de arroz produz CCA amorfas hidratadas, com tonalidade mais clara, elevada porosidade e reatividade maior que 95% de pureza. Zou e Yang (2019), Assi et al. (2020) acrescentam que quando se aplica calor para decompor a casca de arroz pelo processo de pirólise, consegue-se cinzas mais escuras com quantidades significativas de carbono e sílica.

A Figura 6 representa o resultado de espectroscopia de infravermelho em cinzas da casca de arroz que foram tratadas termicamente em diversas faixas de temperatura e tempo de calcinação, evidenciando os picos mais intensos nas bandas próximas a 1093 cm<sup>-1</sup> e 465 cm<sup>-1</sup> com presença de grupos siloxano (Si-O-Si) por vibração assimétrica e de flexão respectivamente como mostrado em Costa e Paranhos (2018).

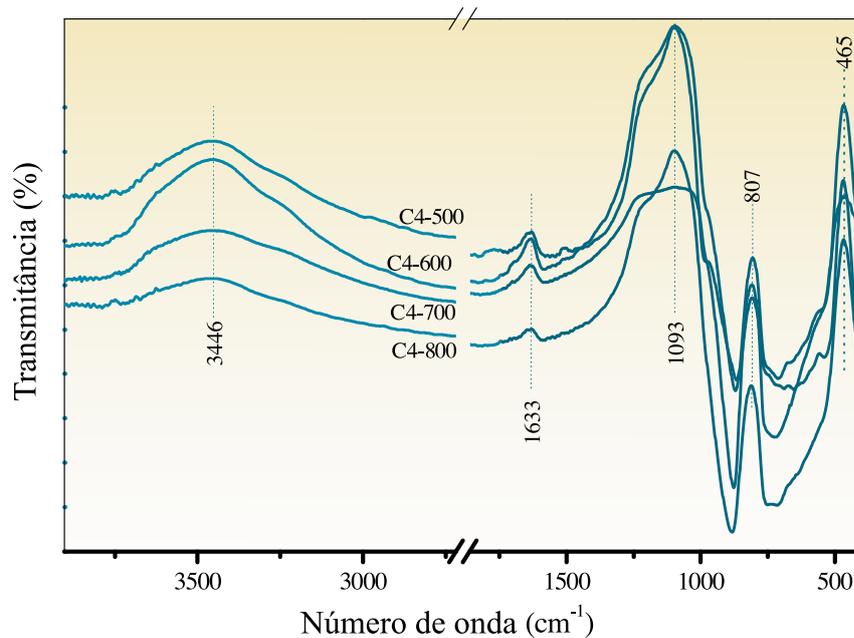


Figura 6 – Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier em cinzas da casca de arroz tratadas termicamente.

Fonte: Adaptado de [Costa e Paranhos \(2018\)](#).

Um dos padrões difratométricos mais comum observado nos resíduos de CCA está mostrado Figura 7, onde é evidenciado o predomínio da fase amorfa sem a presença de picos acentuados no sinal, e que indicam ausência de reticulados cristalinos nas amostras. [Ahmaruzzaman e Gupta \(2011\)](#) explicam que a região de pico amplo centrada em  $2\theta \approx 20^\circ$  corresponde a matéria orgânica calcinada ou sílica amorfa presente na CCA.

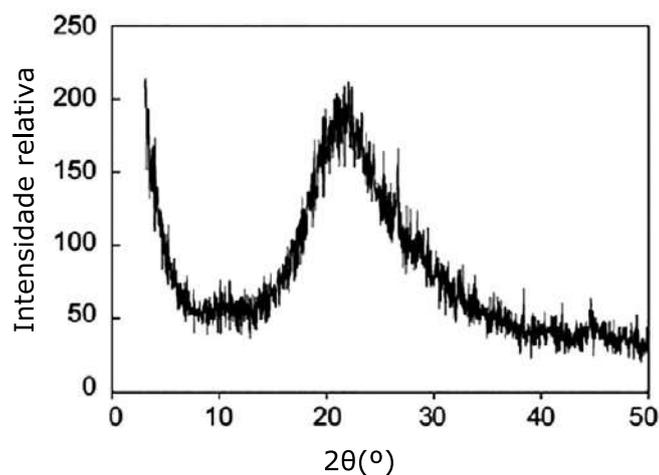


Figura 7 – Difratometria genérica de sílica de casca de arroz com tratamento térmico a 300°C.

Fonte: Adaptado de [Zou e Yang \(2019\)](#).

O beneficiamento da casca de arroz com o intuito de obter cinzas ricas em sílica pode ser realizado por tratamentos químicos e físicos. A Figura 8 revela as diferentes formas de extrair

as sílicas da casca de arroz no estado amorfo e no estado cristalino. Segundo Shen (2017) o tratamento da casca gera sílicas que podem se apresentar em estrutura cristalina provocada pelo tratamento térmico em temperaturas acima de 800°C. O mesmo autor salienta que a sílica amorfa é conseguida por meio de extração química em faixa de temperaturas menores que as usadas para extrair sílica cristalina.

De acordo com Azat et al. (2019) a temperatura, o tempo de incineração e o método de pré-tratamento afetam a qualidade da sílica resultante. Os autores reforçam a remanescência do material predominantemente amorfo devido à produção de cinzas de sílica com tempos de incineração entre 2,5h a 6h em faixa de temperatura compreendida entre 500°C a 600°C. Entretanto, já em temperaturas de recozimento da casca de arroz acima de 700°C observa-se a presença de estrutura cristalina de óxidos de silício originadas pela influência do tratamento térmico.

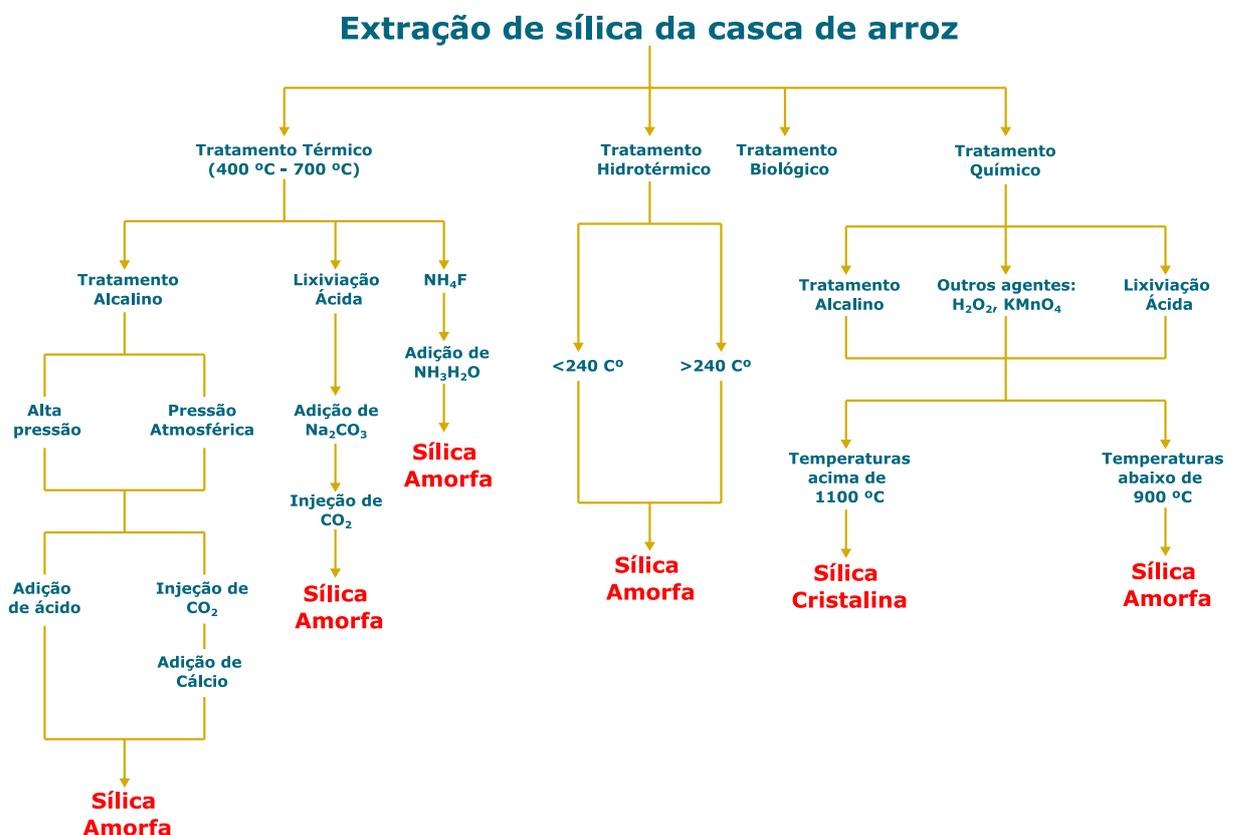


Figura 8 – Modos de extração de sílica da casca de arroz.

Fonte: Adaptado de Soltani et al. (2015), (Shen (2017)).

Segundo Zou e Yang (2019), a morfologia superficial da CCA apresenta uma distribuição microestrutural ampla de vazios irregulares mesoporosos e nanoporosos. A Figura 9 evidencia a morfologia da CCA após tratamento térmico, indicando um potencial de reatividade devido ao amorfismo na porção calcinada do resíduo.

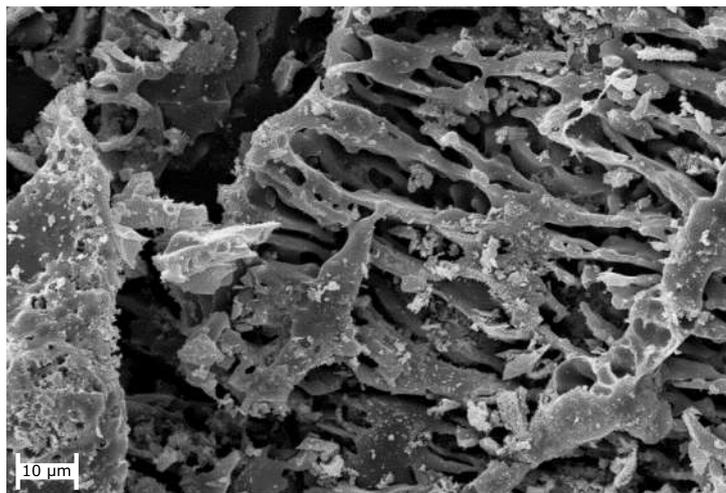


Figura 9 – Microscopia eletrônica de varredura em cinza da casca de arroz tratada termicamente a 900°C.

Fonte: Adaptado de [Kieling \(2016\)](#).

Por conta das propriedades da CCA mostradas na Tabela 2, a ampla gama de aplicações do resíduo inclui a produção de sílica-gel, placas de microprocessamento, chips, carvão ativado com sílica, materiais de construção, catalisadores, zeólitas, materiais para baterias, grafeno, capacitores e armazenamento de energia, capturadores de carbono e veículos para fármacos como observados por [Shen \(2017\)](#), [Pode \(2016\)](#).

Tabela 2 – Propriedades físicas e fisico-químicas da CCA em seus valores médios de acordo com a literatura.

Propriedade	Valor médio
Área superficial específica (m <sup>2</sup> /g)	118
Volume de poros (cm <sup>3</sup> /g)	0,1
Raio médio dos poros (nm)	7,5
Massa específica (g/cm <sup>3</sup> )	2,2
Diâmetro de partícula (μm)	84

Fonte: Adaptado de [Zou e Yang \(2019\)](#), [Ahmaruzzaman e Gupta \(2011\)](#), [Foo e Hameed \(2009\)](#).

A CCA possui potencial para integrar materiais direcionados à recuperação de águas com contaminantes. [Assi et al. \(2020\)](#) estabelecem que a predominância de fase amorfa em CCA favorece a imobilização de metais pesados, em função do tempo e da temperatura de calcinação do resíduo. A Figura 10 mostra os efeitos diferenciados na capacidade de sorção de petróleo quando se tem CCA tratadas termicamente em relação à casca de arroz sem tratamento térmico.

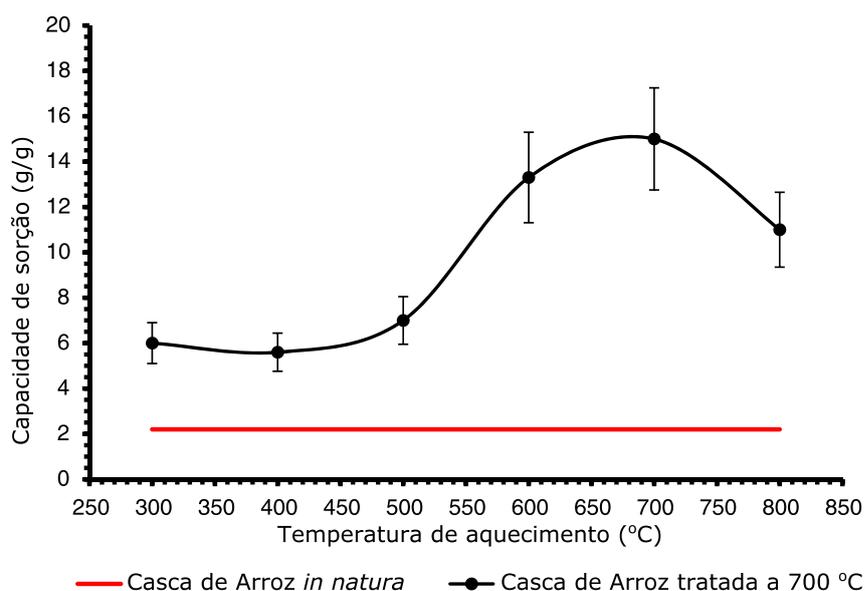


Figura 10 – Influência da temperatura no tratamento da CCA na sorção de óleo cru de petróleo.

Fonte: Adaptado de [Kenes et al. \(2012\)](#).

Fatores como a abundância e viabilidade locais, estrutura granular, baixo custo, insolubilidade na água com alta estabilidade química e propriedades mecânicas favoráveis fazem da casca de arroz um potencial sorvente sustentável, segundo salientam [Shamsollahi e Partovinia \(2019\)](#). Os mesmos autores também avaliaram o potencial de sorção de diversos contaminantes pela casca de arroz, ressaltando que melhores desempenhos de remoção de agentes poluidores do meio aquoso são observados quando a casca é tratada, e que as abordagens de separação química dos constituintes para elevação da superfície específica se sobressaem em relação aos tratamentos físicos.

O uso de sílica, que é abundante na CCA, participa de soluções em materiais sustentáveis por meio da incorporação destas partículas silicosas em matriz polimérica de acordo com a finalidade desejada. [Liou e Liou \(2021\)](#) produziram um nanocompósito com CCA e óxido de grafeno para avaliar o potencial de sorção do corante azul de metileno. [Shaban et al. \(2017\)](#) sintetizaram um compósito mesoporoso com grafite funcionalizada por nitrogênio e CCA para viabilizar a capacidade de sorção do corante vermelho safranina.

[Pereira et al. \(2021\)](#), [Pouey \(2006\)](#) estudaram a incorporação de CCA em materiais cimentícios para a construção civil, visto que a abundância de sílica amorfa presente no resíduo tende a reagir com os compostos da solução de hidratação do cimento, favorecendo a formação de silicato cálcico hidratado. [Fernandes et al. \(2017b\)](#) propuseram a inserção de nanossílica como compatibilizadores em compósito de fibras de sisal e polietileno com intuito de análise das propriedades mecânicas e da absorção de água.

[Li et al. \(2019\)](#) incorporaram nanossílica com teores de 0,5%, 1%, e 1,5% em função do peso total do compósito com PU para verificar o desempenho térmico, mecânico e acústico do compósito. Para vencer incompatibilidades de adesão e dispersão entre a matriz polimérica

e nanossílica. [Shao et al. \(2016\)](#) investigaram a incorporação de modificadores de superfície a base de silano ( $\gamma$ -aminopropiltriétoxissilano) em compósito de nanossílica e poliuretano para verificar mudanças de superfície em ensaios de caracterização.

As soluções para retardância à chama em compósitos com materiais ricos em sílica se baseiam na incorporação para preenchimento que reduz o potencial de ignição. [Behnam et al. \(2018\)](#) verificaram um aumento na temperatura de degradação térmica por meio de termogravimetria quando utilizaram teores em massa de 4% e 8% de nanossílicas hidroxiladas para testar propriedades térmicas de compósitos com PU contendo modificadores de superfície APTS (3-Aminopropiltriétoxissilano) e TEOS (Tetraétoxissilano).

[Soltani et al. \(2015\)](#) ressaltam a inserção de CCA em tijolos refratários que devido à presença de resíduo granular favorece o aumento da porosidade e redução da condutividade térmica. Os mesmos autores indicam a participação de CCA no cobrimento de placas de aço quando em processo de resfriamento na etapa de fabricação, reduzindo a quebra prematura das peças e uniformizando a solidificação dos elementos. [Liu e Kwon \(2018\)](#) utilizaram esferas ocas de silício como filler para estudar propriedades térmicas em poliuretano hidroxilado com poli-butadieno em teores volumétricos de 15%, 25%, 30%, 45%, 50%, 60%, e 75% de acordo com a densidade das esferas de silício.

### 3.3 Contaminação da água por compostos orgânicos

A água potável é vital para os seres humanos e a preservação da qualidade dos recursos hídricos se torna um dos mais importantes aspectos à sobrevivência das futuras gerações. Além de ser o constituinte inorgânico mais abundante em nosso planeta, a água também é o solvente adequado à maioria das substâncias químicas ([LIBÂNIO, 2010](#)). De acordo com [Pereira et al. \(2012\)](#), a ocupação do meio físico proveniente de ações antrópicas, tanto para fins agrícolas quanto para fins industriais, têm elevado os índices de contaminação da matriz ambiental. Portanto, [Bhattacharya et al. \(2018\)](#) complementam que se torna prioridade a descoberta de alternativas que conservem os corpos d'água quando foram eventualmente contaminados.

[Ramakrishnan et al. \(2021\)](#) salientam que a produção e o consumo de derivados do petróleo estão aumentando globalmente junto com os efeitos deletérios do transporte inadequado e seus riscos associados ao derramamento de óleo. [Speight \(2014\)](#) explica que em termos energéticos, a exploração de novos depósitos *offshore* se mostra promissora e apresenta vantagens econômicas que colocam o uso do petróleo como fonte primária à frente de outras matérias-primas como carvão, xisto e areias betuminosas. Porém, a alternativa pela extração, transporte e beneficiamento de petróleo e seus derivados representam ameaça ao equilíbrio ambiental, principalmente dos meios aquáticos.

Segundo a definição da [ASTM \(2005\)](#), o óleo cru de petróleo é compreendido por uma mistura de hidrocarbonetos que ocorrem naturalmente, de forma geral, no estado líquido podendo conter compostos sulfurosos, nitrogênio, oxigênio, metais e outros elementos.

Gonçalves (2020) esclarece que quando o petróleo é explorado dos substratos porosos abaixo do assoalho oceânico, obtém-se hidrocarbonetos economicamente desejáveis e impurezas que reduzem seu valor em termos comerciais. Por este fato, se tem a necessidade de aplicar processos de beneficiamento os quais as frações gravimétricas que compõem o petróleo são separadas por meio do processo de refino. Estão mostradas na Tabela 3 as composições gravimétricas elementares típicas do petróleo.

Tabela 3 – Gravimetria elementar típica do petróleo.

Elemento	Óleo cru (petróleo)
Carbono	83% - 87%
Hidrogênio	10% - 14%
Enxofre	0,05% - 6,0%
Nitrogênio	0,1% - 2,0%
Metais Pesados (Ni e V)	<1000ppm

Fonte: Adaptado de Hsu e Robinson (2019).

De acordo com Speight (2014), quando derramado no mar, o óleo cru e as misturas betuminosas viscosas formam uma emulsão, a qual sua estrutura depende da ação do vento e das ondas, visto que os compostos mais voláteis da superfície do óleo se despreendem por evaporação de 15%-20% do resíduo nas primeiras 24h após o derramamento havendo amplas dispersões em forma de fios e bolhas.

O risco ambiental estabelecido por acidentes relacionados à atividade petroleira leva em consideração as seguintes substâncias nocivas ao meio físico ou biótico (IBP, 2014):

- óleo cru e condensado;
- fluidos de perfuração e completção;
- diesel e outros óleos combustíveis;
- óleo hidráulico e óleo lubrificante;
- produtos químicos diversos.

Uma das principais ameaças à biosfera são os compostos aromáticos do petróleo. Quando refinado, o petróleo tem seus constituintes separados em substâncias como benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos. Cotruvo (2018) salienta que o benzeno não é detectável em águas naturais, no entanto devido à derramamento de combustíveis em subsuperfície, as águas de poços podem ser contaminadas seja perto de tanques de armazenamento de gasolina ou mesmo perto de áreas de resíduos tóxicos.

De acordo com Szklo et al. (2012) as frações do petróleo que resultam nos subprodutos economicamente viáveis são compostas por hidrocarbonetos saturados de parafina, isoparafinas,

naftenos, aromáticos, resinas e asfaltenos mostrado na Figura 11 e listados em termos de massa molar na Tabela 4.

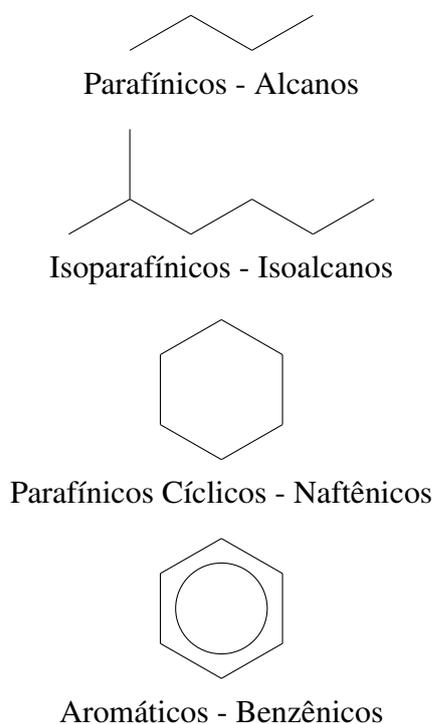


Figura 11 – Esquema de unidade de refino de petróleo.

Fonte: Adaptado de Szklo et al. (2012).

Tabela 4 – Frações de petróleo produzidas por colunas de destilação.

Fração/Corte	Extensão de grupos alquil	Intervalo de ebulição (°C)
Gases leves	C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>	-90 a 1
Gasolina (leve e pesada)	C <sub>4</sub> -C <sub>10</sub>	-1 a 200
Nafta (leve e pesada)	C <sub>4</sub> -C <sub>11</sub>	-1 a 205
Combustível de aviação	C <sub>9</sub> -C <sub>14</sub>	150 a 255
Querosene	C <sub>11</sub> -C <sub>14</sub>	205 a 255
Diesel	C <sub>11</sub> -C <sub>16</sub>	205 a 290
Gasóleo leve	C <sub>14</sub> -C <sub>18</sub>	255 a 315
Gasóleo Pesado	C <sub>18</sub> -C <sub>28</sub>	315 a 425
Parafina	C <sub>18</sub> -C <sub>36</sub>	315 a 500
Óleo lubrificante	> C <sub>25</sub>	> 400
Óleo de vácuo	C <sub>28</sub> -C <sub>55</sub>	425 a 600
Resíduo	> C <sub>55</sub>	> 600

Fonte: Adaptado de Riazzi (2005).

Com o aumento do volume de operações logísticas em locais com sistema de gestão e reciclagem de resíduos de derivados de petróleo com ciclos de vida incompletos é crescente o descarte inadequado de resíduos combustíveis e óleos automotivos (LI et al., 2022). A poluição

dos corpos hídricos que recebem excedentes de postos de abastecimento de combustíveis e estações de serviços automotivos acontece pelo lançamento sem tratamento de efluentes carregados com combustíveis e óleos lubrificantes diretamente no sistema de drenagem urbana ou nos rios urbanos.

Selvasembian et al. (2021) acrescentam que o escoamento superficial gerado em plantas petroquímicas eleva o risco de exposição ao ambiente dos compostos aromáticos e alifáticos, que são perigosos quando expostos em tempos prolongados aos seres humanos. Devido à imiscibilidade característica com a água, os óleos formam uma camada superior nos corpos hídricos que impedem a penetração de luz solar e ainda comprometem a troca gasosa de oxigênio disponível aos organismos aquáticos.

O caráter apolar das substâncias presentes no óleo cru e seus derivados frutos do refino indicam tratamentos de água que priorizem a utilização de materiais sorventes de mesma afinidade química interfacial com as misturas que contém os hidrocarbonetos. Ramakrishnan et al. (2021) avaliaram a sorção de derivados de petróleo em água salina pela casca de arroz tratadas superficialmente com solução de ácido esteárico e etanol para promover hidrofobicidade. Houve direta relação entre a sorção e a temperatura de ensaio e aumento de 200% no óleo sorvido quando se tratou a superfície da casca de arroz.

Kenes et al. (2012) perceberam que o potencial de sorção de óleo cru oriundo do petróleo por cinzas da casca de arroz tem influência da porosidade da cinza, além da presença de grupos funcionais reativos na superfície do resíduo, sendo o tratamento térmico sofrido pela casca de arroz um fator que interfere a capacidade de sorção de petróleo. O tratamento ótimo para a sorção de óleo foi alcançada com temperatura de combustão por CO<sub>2</sub> à 700°C e 25 minutos de contato.

### 3.3.1 Qualidade da água e tratamentos empregados

Para Boyd (2019), qualquer propriedade seja ela física, química ou biológica que afete diretamente os sistemas ecológicos ou que até mesmo influencie o uso da água pelos seres humanos é compreendida como uma variável de qualidade da água. Portanto, o mesmo autor salienta que as normativas que padronizam a qualidade da água procuram estabelecer critérios de uso em variáveis específicas, sempre resguardando os corpos hídricos dos efeitos da poluição.

Segundo Libânio (2010), é importante conhecer sobre a impossibilidade de uso de águas para consumo humano sob condições naturais<sup>1</sup> e que nunca sofreram interferência antrópica. O mesmo autor salienta que a contaminação pode ser de ordem natural ou por ação antrópica, sendo estas dispostas de modo pontual ou difuso. Bhattacharya et al. (2018) salientam a facilidade de acesso às águas superficiais como fator de maior propensão a contaminação em relação as águas subterrâneas.

---

<sup>1</sup> Águas superficiais prístinas podem conter microorganismos vetores de doenças e alguns aquíferos podem conter elementos como flúor e arsênio na água reservada fruto da interação hidrogeoquímica local.

Para [Mushtaq et al. \(2019\)](#) a neutralização de substâncias químicas em águas naturais é um processo difícil devido a estrutura complexa dos agentes contaminantes, que além de permanecerem inalteradas para vários ambientes aquáticos, são descartadas diariamente sem tratamento seja como esgoto doméstico, excedente industrial e águas residuárias agrícolas.

As substâncias derivadas de petróleo que oferecem risco ao consumo humano de água e são destacadas pela [OMS \(2022\)](#) compreendem nos compostos BTEX (Benzeno, Tolueno, Etileno e Xileno), sendo o óleo diesel uma potencial fonte poluidora das águas superficiais e subterrâneas reduzindo a qualidade dos recursos hídricos. O gosto e o odor das águas que contém derivados de petróleo são prontamente identificados pelos seres humanos que as consomem, inclusive em níveis inferiores referentes a riscos a saúde em curto prazo.

Modos para mitigar os impactos negativos da poluição das águas disponíveis para consumo humano por resíduos e combustíveis derivados de petróleo estão na utilização de barreiras e separadores presentes em sistemas de captação do escoamento superficial em:

- plantas industriais petroquímicas;
- áreas de manobra de aeroportos;
- oficinas mecânicas;
- estacionamentos;
- postos de combustíveis;
- lavagem de automóveis;

O princípio dominante na reciclagem de águas contaminadas com resíduos de óleo está na diferença gravimétrica entre os fluidos. Algumas soluções viáveis em melhoria da qualidade da água com resíduos de óleo utilizam matrizes poliméricas como barreiras físicas de separação e modificadores de regime de fluxo para indução de coalescência como mostrado na [Figura 12](#). Há também soluções de separação por meio da utilização de polímeros como meio filtrante em trincheiras de escoamento em pátios com incidência de carga poluidora com hidrocarbonetos.

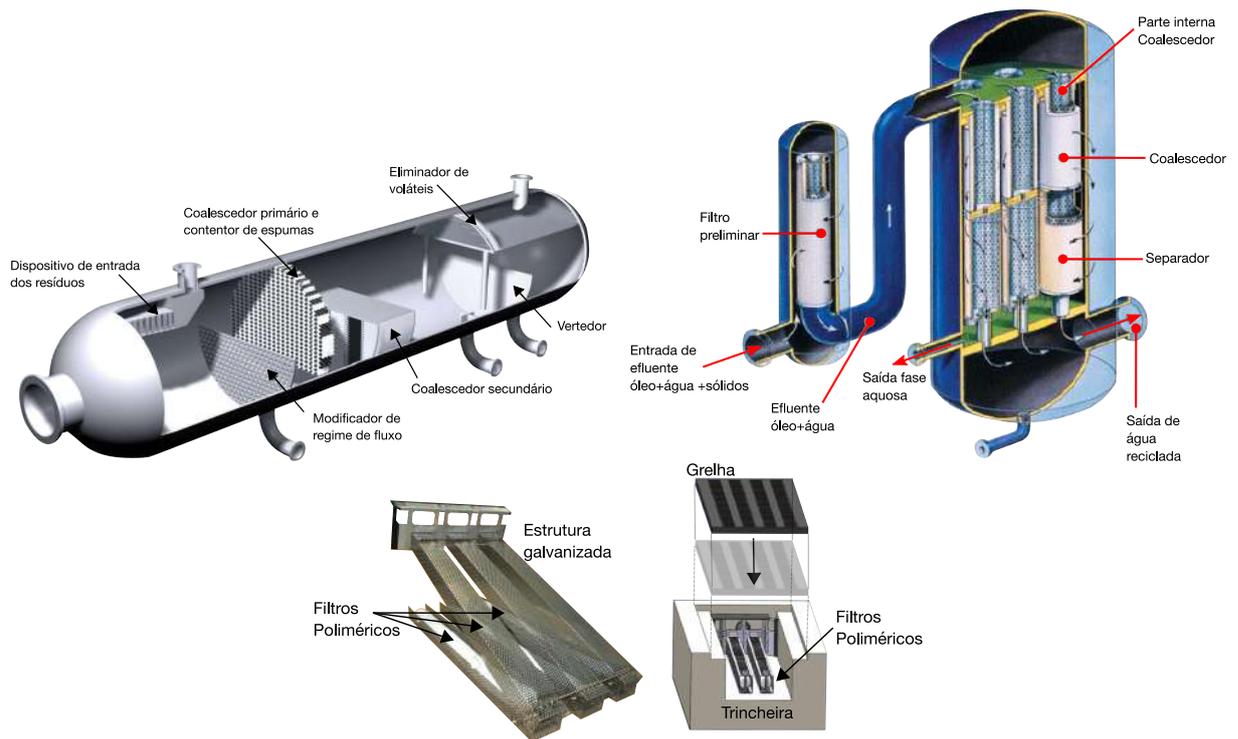


Figura 12 – Sistemas separadores de óleo e água.

Fonte: Adaptado de [Sulzer Chemtec \(2022\)](#), [Pall Corporation \(2022\)](#), [Fabco Industries \(2022\)](#).

Orgãos de monitoramento e diligência sobre a qualidade das águas estabelecem critérios mínimos de aceitabilidade de parâmetros que determinam a qualidade presentes nos corpos hídricos. No Brasil, óleos e graxas são mencionados na [CONAMA nº 357 \(2005\)](#)<sup>1</sup> como virtualmente ausentes, ou seja, não perceptíveis pelos sentidos humanos para enquadrar águas de qualidade para consumo humano. Contudo, a [OMS \(2022\)](#) salienta que substâncias diretamente oriundas de petróleo e seus derivados que recebem maior atenção quanto aos teores observados na água para enquadramento de consumo são os compostos BTEX.

A Tabela 5 evidencia os limites de concentração e aspectos para a aceitação das águas com intuito de consumo humano.

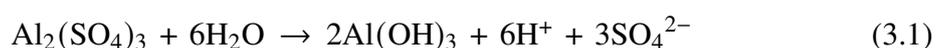
<sup>1</sup> Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente nº 357 de 17 de março de 2015, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes.

Tabela 5 – Parâmetros de qualidade de água considerados em diretrizes de órgãos governamentais relativos a substâncias oriundas de derivados de petróleo.

Substância	Concentração limite (mg/L)	Organização
Benzeno	$5,0 \times 10^{-3}$	CONAMA nº 357 (2005)
	$1,0 \times 10^{-2}$	OMS (2022)
	$1,0 \times 10^{-3}$	UE (2022)
Etilbenzeno	$9,0 \times 10^{-2}$	CONAMA nº 357 (2005)
	$3,0 \times 10^{-1}$	OMS (2022)
Tolueno	$2,0 \times 10^{-3}$	CONAMA nº 357 (2005)
	$7,0 \times 10^{-1}$	OMS (2022)
Xileno	$3,0 \times 10^{-1}$	CONAMA nº 357 (2005)
	$5,0 \times 10^{-1}$	OMS (2022)

De acordo com [Gauto e Rosa \(2011\)](#), uma planta de tratamento de água convencional para consumo humano reúne as seguintes intervenções de separação para tratamento da água:

- **filtração:** são constituídos de um sistema de gradação granulométrica, em que se tem partículas mais grosseiras na parte inferior e as mais finas na parte superior, que recebem a água a ser tratada num fluxo descendente, sob o formato de leitos por onde são retidas as partículas grosseiras filtradas. Há a formação de uma barreira biológica que envolve as partículas do sistema de filtragem que auxiliam na decomposição anaeróbia do material orgânico contido na água impura. Para reaproveitamento dos leitos de filtragem é necessário a retrolavagem;
- **floculação:** método de separação que utiliza agentes coagulantes que neutralizam as cargas elétricas de suspensões do tamanho coloidal na água, e que na presença de agitadores resultam em floculação suficiente para se deixarem consolidar por gravidade. Os sulfatos de alumínio, como mostrado na Equação 3.1, são os mais utilizados pois seus hidróxidos promovem a aglutinação dos colóides. Por consequência da hidrólise destes sais na água, há maior disponibilidade de íons  $H^+$  no meio e uma correção do pH, por vezes, é necessária;



- **decantação:** Consiste em um tanque, chamado decantador, o qual o material floculado é consolidado pela deposição sucessiva das impurezas aglutinadas na forma de flocos é espessado por horas sob a consistência de lodo gelatinoso, e a água límpida de particulados na parte superior do volume do decantador é então dirigida às próximas etapas de adequação da água ao consumo humano. Na parte inferior do tanque encontra-se uma saída para extração deste lodo para fins de acondicionamento do sistema, e que pode ser aproveitado para fins sustentáveis.

Diferentes tipos de contaminantes podem ser removidos da água por meios tradicionalmente estabelecidos de filtragem como também no emprego de técnicas modernas de tratamento sempre a depender dos padrões requeridos para o recurso hídrico (BHATTACHARYA et al., 2018). Ahmaruzzaman e Gupta (2011) citam os principais processos de separação dos diversos tipos de contaminantes em águas disponíveis no meio físico, sendo eles a filtração por membrana, a coagulação, a troca iônica, a precipitação, a oxidação e a sorção.

Para Libânio (2010), atender aos padrões progressivamente mais restritivos de potabilidade da água culminaram na inserção de novas técnicas de purificação da água, incluídas às etapas tradicionais de tratamento, destacando-se a pré e a interdesinfecção, a flotação com ar dissolvido, a sorção com carvão ativado e a filtração por membrana. O mesmo autor reforça que estas etapas servem para auxílio na remoção, mesmo que de eficiência variável, de contaminantes químicos, físicos e biológicos.

Com a possibilidade de técnicas inovadoras na purificação das águas, se ampliaram as aplicações sustentáveis nas etapas de tratamento. Ahmaruzzaman e Gupta (2011) salientam que a utilização da casca de arroz poderia resolver tanto o problema da disposição inadequada do resíduo como também um material econômico para a uso em tratamento de água.

Chang (2016) ressalta a importância dos estudos acerca dos princípios de interação entre fases sólida e líquida na viabilidade de produção de elementos filtrantes do óleo presente na água por ocasião de possíveis acidentes por derramamento de petróleo em corpos hídricos, evidenciando a participação de modificadores de superfície com caráter hidrofóbicos que adsorvem os hidrocarbonetos apolares constituintes do óleo cru de petróleo.

Azat (2018) relata que a cinza da casca de arroz tem sido usada como sorvente em plantas de tratamento de qualidade de água devido à sua estrutura granular, insolubilidade em água, estabilidade química, elevada resistência mecânica e sua ampla disponibilidade. Yusmaniar et al. (2018) ressaltam que o método de sorção é um dos que podem ser realizados para redução da poluição em ambientes aquáticos. Para Ramakrishnan et al. (2021) a sorção se mostra uma técnica de aplicação em larga escala para remediação de corpos hídricos por derramamento de óleo.

#### 3.4 Processos de sorção

A recuperação de meios físicos contaminados com excedentes quimicamente ativos ressalta a sorção como uma das mais amplas e importantes opções de remediação ambiental. A sorção é um fenômeno de separação entre substâncias que estão em contato por uma interface onde há afinidade eletrônica entre os átomos constituintes do meio sólido sorvente e do meio aquoso que contém o soluto a ser sorvido. Próximo à superfície do material sólido sorvente, e que efetua a sorção, ocorre o sequestro de substâncias que são sorvidas ao longo da superfície disponível com sítios ativos, no entanto sem constituir a estrutura química e/ou molecular do sorvente, conforme Figura 13. Na abordagem termodinâmica, as ligações químicas que

ocorrem nos processos de sorção podem ter diferentes intensidades, sendo as de maior entalpia as promovidas pela sorção química de natureza covalente, já as mais fracas que possuem ligações de Van der Waals promovendo a acomodação de substâncias à baixos valores de entalpia recebe o nome de sorção física (ATKINS; DE PAULA, 2006).

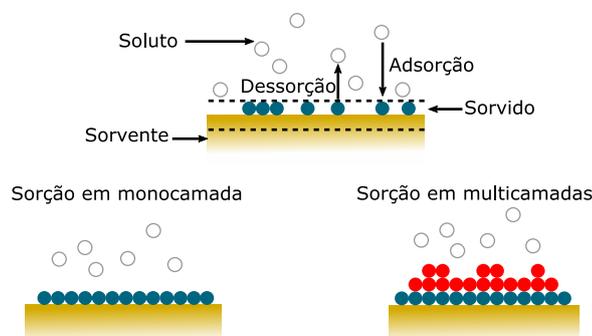


Figura 13 – Processo genérico de sorção em simples camada e em múltiplas camadas.

Fonte: Adaptado de Lyubchik et al. (2011).

A sorção física é inespecífica, de maior alcance e acontece em toda a superfície do sorvente podendo aglomerar sorvato em várias camadas, ao passo que a sorção química ocorre somente nos sítios ativos, sendo específica e com baixa extensão de influência formando simples camadas devido ao equilíbrio reacional em cada um dos sítios ativos do sorvente (NASCIMENTO et al., 2014). A Tabela 6 aborda aspectos presentes nos dois principais fenômenos de sorção.

Tabela 6 – Aspectos sobre a sorção física (fisissorção) e sorção química (quimissorção).

Propriedade	Fisissorção	Quimissorção
Força de sorção	Forças de Van der Waals	Fortes ligações químicas
Calor de sorção	Similar à liquefação	Similar às reações químicas
Seletividade	Não	Sim
Reversibilidade	Reversível	Irreversível
Taxa de sorção	Rápida e sem energia de ativação	Lenta e requer energia de ativação
Camadas de sorção	Mono ou multicamadas	Monocamada
Pressão para monocamada	$P/P_0 \approx 0.1$	$P/P_0 \ll 0.1$
Temperatura	Próxima ou abaixo ao ponto de ebulição	Bem maior que o ponto de ebulição

Nota: A relação  $P/P_0$  evidencia a pressão relativa do sistema em equilíbrio em função do estado inicial.

Fonte: Adaptado de Chang (2016).

Para Kuranchie et al. (2021) o caráter hidrofílico e hidrofóbico das substâncias envolvidas influencia na eficácia da sorção. A superfície específica, a composição química da interface e a morfologia dos poros presentes no sorvente são características presumidamente importantes no fenômeno da sorção, contudo, outras propriedades como polaridade, capacidade de doar e receber elétrons e a hidrofobicidade também afetam a afinidade de sorção (YI et al., 2019; LIU et al., 2008).

Segundo Nascimento et al. (2014) a temperatura interfere na capacidade de sorção devido à alteração da viscosidade do fluido, que reflete um maior grau de agitação das moléculas na interface entre o sorvente e o sorvido. O mesmo autor reforça que o pH da solução líquida e do sorvente, sendo este modificado ou não em sua superfície, também afetam o processo de sorção, ao passo que além da possibilidade de haver mesmo sinal de cargas eletrostáticas entre as fases, as concentrações de cargas entre elas não podem ser próximas ao ponto de carga zero (PCZ), configurando assim uma proximidade ao equilíbrio e ineficácia de sorção.

Baseado no conceito de transferência de massa, o processo de sorção que ocorre do material em solução líquida em uma superfície sorvente sólida é governado pela diferença de concentrações do sorvato entre as fases em uma dada temperatura. Tien (2019) explica que no momento em que se tem um soluto na solução líquida, é praticamente impossível acompanhar separadamente, ou em conjunto, a progressão de sorvidos, no entanto, consegue-se perceber a mudança de concentração do soluto ou solvente na solução denotando uma sorção preferencial.

Quando em contato, as concentrações nas duas fases tendem a se equilibrar sendo os sítios do sorvente completamente preenchidos pelo sorvato da solução líquida. Almeida (2017) salienta que quando um único componente está sendo sorvido na superfície do sólido, se diz estar ocorrendo sorção 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 sorção multicomponente. Tien (2019) ressalta que no estudo da sorção de soluções líquidas com elevada diluição, pode-se considerar somente a sorção do soluto em detrimento a sorção mútua soluto e solvente na solução.

#### 3.4.1 Mecanismos de equilíbrio, isotermas e cinética de sorção

As isotermas podem ser classificadas, conforme Figura 14, pelo modo da variação da concentração de sorvato na superfície do sorvente, influenciado pelas condições físicas e químicas presentes no fenômeno. Segundo Chang (2016) as isotermas podem ser caracterizadas da seguinte forma:

- tipo I: tem seu crescimento rápido em função da quantidade sorvida e são obtidas quando acontecem sorções em monocamada;
- tipo II: são frequentemente utilizadas em descrever fisiossorções multicamadas em sólidos sem poros ou microporosos;
- tipo III e V: apresentam lento aprisionamento em gases e se caracterizam por forças de baixa intensidade de sorção na primeira camada, sendo raras de acontecer;
- tipo IV: costumam representar a condensação capilar em sólidos porosos quando estão perto da pressão de saturação de vapor, com diâmetro efetivo dos poros do sorvente entre 2nm a 20nm.

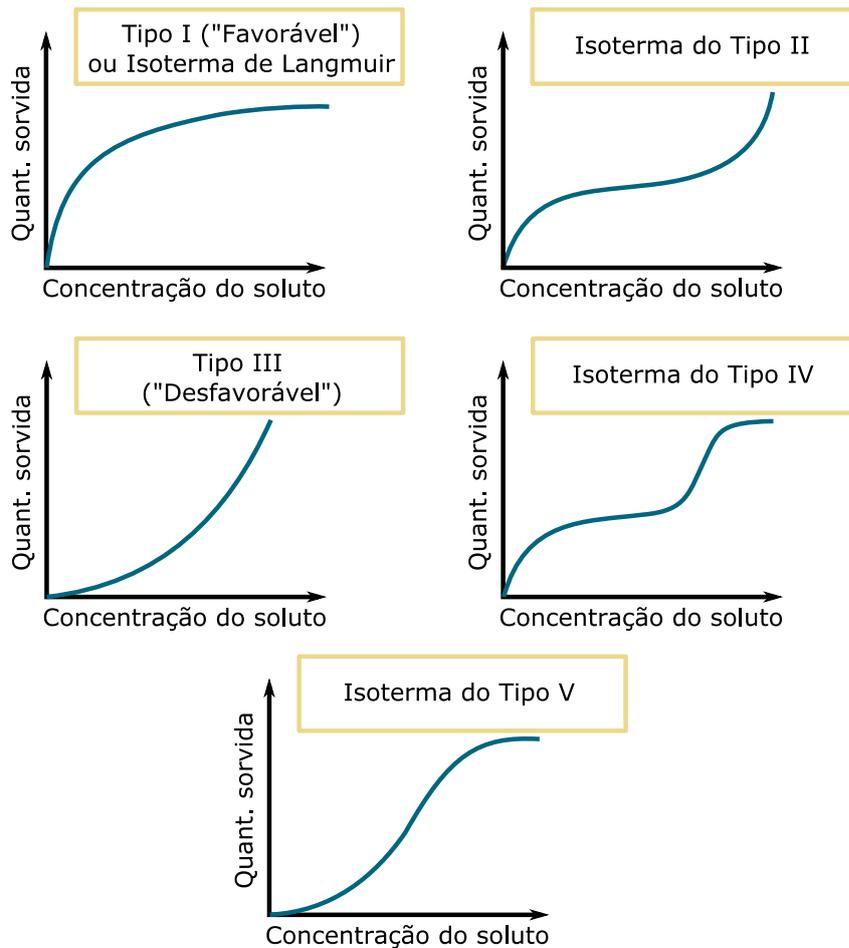


Figura 14 – Isotermas quanto às características físicas e químicas presentes na sorção.

Fonte: Adaptado de [Tien \(2019\)](#).

[Escudero et al. \(2018\)](#) explicam que os modelos conforme mostrados na Figura 15, denotam o comportamento de atração do sorvato pela superfície sorvente pela progressão de concentração do material sorvido. O processo é medido em termos de massa do adsorbato por massa total de material sólido sorvente até o equilíbrio, e em uma função com temperatura específica chamada isoterma. Vale ressaltar que o equilíbrio denotado por [Nascimento et al. \(2014\)](#) é alcançado quando há iguais taxas de sorção-dessorção que acontecem na superfície do sorvente, ou seja, a mudança de concentração do soluto não se altera com o tempo.

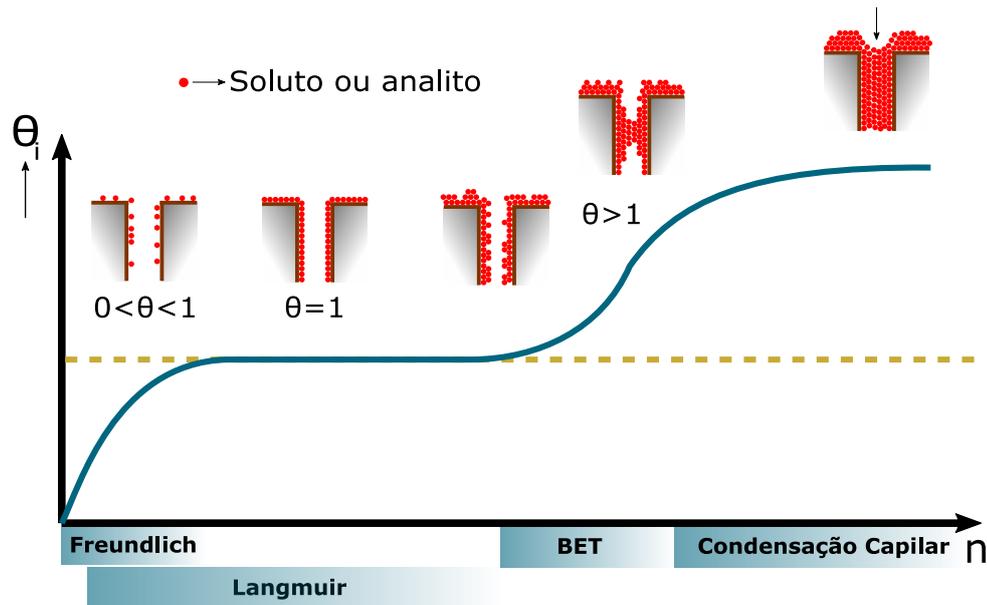


Figura 15 – Formato de isoterma genérica e os modelos que melhor se adaptam às fases do processo de sorção.

Fonte: Adaptado de Lyubchik et al. (2011).

Estas isotermas relacionam concentrações de sorvato removidas da solução líquida até o equilíbrio em dada temperatura. Para constituí-las, usa-se o parâmetro da Equação 3.2 o qual mede a concentração do sorvato em função da massa de sorvente, como abordado por Nascimento et al. (2014):

$$Q = \frac{(C_0 - C) \times V}{m} \quad (3.2)$$

Onde:

$Q$ : quantidade de sorvato em função da massa de sorvente em ( $mg\ g^{-1}$ );

$C_0$ : concentração inicial do sorvato ( $mg\ L^{-1}$ );

$C$ : concentração de equilíbrio do sorvato em ( $mg\ L^{-1}$ );

$m$ : massa do sorvente em  $g$ ;

$V$ : volume de solução líquida em  $L$ .

Em função da concentração dos compostos em solução aquosa que foram atraídos pelo sorvente Baltrenas e Baltrenaite (2020) mostram como determinar por meio da Equação 3.3 a quantidade relativa sorvida:

$$\%E = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100 \quad (3.3)$$

Onde:

$\%E$ : percentual de remoção do sorvato da solução líquida;

$C_0$ : concentração inicial do sorvato ( $mg L^{-1}$ );

$C$ : concentração de equilíbrio do sorvato em ( $mg L^{-1}$ ).

Por questões de praticidade, as equações que descrevem as isotermas fornecendo a capacidade máxima de sorção do material e também denotam o fenômeno com o mínimo de variáveis possíveis, são os modelos de Langmuir e Freundlich, mostradas nas Equações 3.4 e 3.5 respectivamente. Devido a isso, são as mais utilizadas nos estudos sobre sorção conforme reforçam Nascimento et al. (2014):

$$q_e = \frac{q_{max} \times K_L \times C_e}{1 + K_L \times C_e} \quad (\text{Langmuir}) \quad (3.4)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{Freundlich}) \quad (3.5)$$

Onde:

$q_e$ : quantidade de soluto sorvido em ( $mg g^{-1}$ );

$C_e$ : concentração de equilíbrio em solução em ( $mg L^{-1}$ );

$q_{max}$ : capacidade máxima de sorção em ( $mg g^{-1}$ );

$1/n$ : constante relacionada à heterogeneidade da superfície;

$K_L$ : constante de capacidade de sorção de Langmuir em ( $L mg^{-1}$ );

$K_F$ : constante de capacidade de sorção de Freundlich ( $mg g^{-1} (mg L^{-1})^{-1/n_F}$ ).

Singh e Verma (2019) reforçam as premissas de aplicação do modelo de isoterma proposto por Langmuir nas seguintes situações de sorção:

- existe um número definido de sítios na superfície do solvente;
- os sítios têm energia equivalente e as moléculas sorvidas não interagem eletrostaticamente umas com as outras;
- a sorção ocorre em uma monocamada;
- cada sítio pode comportar apenas uma molécula sorvida.

De acordo com Nascimento et al. (2014), uma forma de encontrar os valores de  $K_L$  e de  $q_{max}$  pode ser feita realizando-se um ajuste aos dados de ensaio pelo método dos mínimos quadrados, obtendo assim a inclinação e o intercepto da linearização promovida pela Equação 3.6:

$$\frac{C_e}{q_{max}} = \frac{1}{K_L \times q_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (3.6)$$

Para [Tien \(2019\)](#), quando um processo de sorção obedece a isoterma de Langmuir pode ser feita a determinação de um parâmetro constante chamado de fator de separação, expresso pela Equação 3.7.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \times C_0} \quad (3.7)$$

Onde:

$C_0$ : concentração inicial de soluto em solução em ( $mg L^{-1}$ );

Segundo [Nascimento et al. \(2014\)](#) quando o fator de separação está no intervalo  $0 < R_L < 1$  o processo é reconhecidamente favorável, como ilustra a curva do tipo I da Figura 14, no entanto quando este parâmetro  $R_L > 1$  se diz que há preferência do soluto em permanecer na fase líquida. Quando o  $R_L = 1$  admite-se uma situação de linearidade de sorção.

[Baltrenas e Baltreinaite \(2020\)](#) denotam a possibilidade de linearização da equação de Freundlich conforme a escala logarítmica:

$$\log Q = \log K_F + \frac{1}{n} \cdot \log C_e \quad (3.8)$$

Onde:

$Q$ : quantidade de sorvato em função da massa de sorvente em ( $mg g^{-1}$ );

$C_e$ : concentração de equilíbrio do sorvato em ( $mg L^{-1}$ );

$K_F$ : constante de capacidade de sorção de Freundlich em ( $mg g^{-1}$ ) ( $mg L^{-1}$ ) $^{-1/n_F}$ ;

$1/n$ : constante ligada a heterogeneidade.

De acordo com [Nascimento et al. \(2014\)](#) a isoterma proposta por Freundlich é baseada na lei de potência, sendo uma representação dos diferentes tipos de sítios de sorção do sólido sorvente heterogêneo. O mesmo autor salienta que por ser uma função exponencial, não há um patamar de equilíbrio explícito no modelo, o que evidencia o distanciamento da representação matemática do fenômeno em condições de concentrações elevadas finais de sorvato.

A cinética de sorção, segundo mostrado em [Baltrenas e Baltreinaite \(2020\)](#), baseia-se em transferência de massa, sendo uma abordagem empírica sobre a influência do gradiente de concentração do soluto na superfície do material sorvente em função do tempo. O modelo de Lagergren mostrado na Equação 3.9, também conhecido por modelo pseudoprimeira ordem, se baseia na sorção por sorventes sólidos como um fenômeno rápido, em que o equilíbrio é alcançado entre 20 a 30 minutos. [Tien e Ramarao \(2017\)](#) mostra a Equação 3.9 integrada, seguindo as condições de contorno que em  $t = 0 \rightarrow q_t = 0$  e para  $t = t \rightarrow q_t = q_t$ . A partir disso é possível linearizar os dados de sorção para encontrar os parâmetros  $q_e$  e  $k_1$  por meio da análise gráfica da Equação 3.10:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (3.9)$$

$$\ln\left(\frac{q_e - q_t}{q_e}\right) = -k_1 \cdot t \quad (3.10)$$

Onde:

$q_t$ : concentração de sorvato em tempo  $t$  em  $(mg.g^{-1})$ ;

$q_e$ : concentração de sorvato no equilíbrio em  $(mg.g^{-1})$ ;

$k_1$ : constante de taxa de sorção de pseudoprimeira ordem em  $(min^{-1})$ .

Outro modelo empírico que trata sobre os mecanismos de sorção em sorventes sólidos é o modelo de Ho-McKay, ou conhecido também por modelo pseudossegunda ordem, em que a força motriz de sorção é em função do quadrado do gradiente de concentração de sorvato no processo como mostrado na Equação 3.11. A linearização da equação do modelo de Ho-Mckay pode ser observada pela Equação 3.12 em que uma relação entre  $\left(\frac{t}{q_t}\right)$  e  $t$  pode ser observada para encontrar os parâmetros constantes  $q_e$  e  $k_2$ , conforme mostrado em Tien (2019).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (3.11)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e^2 \cdot k_2} + \frac{t}{q_e} \quad (3.12)$$

Onde:

$q_t$ : concentração de sorvato em tempo  $t$  em  $(mg.g^{-1})$ ;

$q_e$ : concentração de sorvato no equilíbrio em  $(mg.g^{-1})$ ;

$k_2$ : constante de taxa de sorção de pseudossegunda ordem em  $(g.mg^{-1}.min^{-1})$ .

Tseng et al. (2010) estabeleceram categorias de sorção segundo curvas catacterísticas evidenciadas na Tabela 7. Tais curvas mostradas na Figura 16 separam quatro zonas que levam em conta o produto da taxa de sorção do modelo de pseudoprimeira ordem de Lagergren  $k_1$  e o tempo de referência, sendo qualquer intervalo em relação ao início do fenômeno.

Tabela 7 – Zoneamento de sorções características segundo o modelo de sorção de pseudoprimeira ordem de Lagergren.

$k_1 t_{ref}$	Formato da curva	Nível de sorção	Zona
$k_1 t_{ref} = 0$	Linha horizontal	Sem sorção	0
$0 < k_1 t_{ref} < 2$	Crescimento mediano	Baixo	I
$2 < k_1 t_{ref} < 5$	Crescimento contínuo	Bom	II
$5 < k_1 t_{ref} < 25$	Crescimento rápido	Rápido	III
$k_1 t_{ref} > 25$	Crescimento abrupto	Drástico	IV

Fonte: Fonte: Adaptado de Tseng et al. (2010).

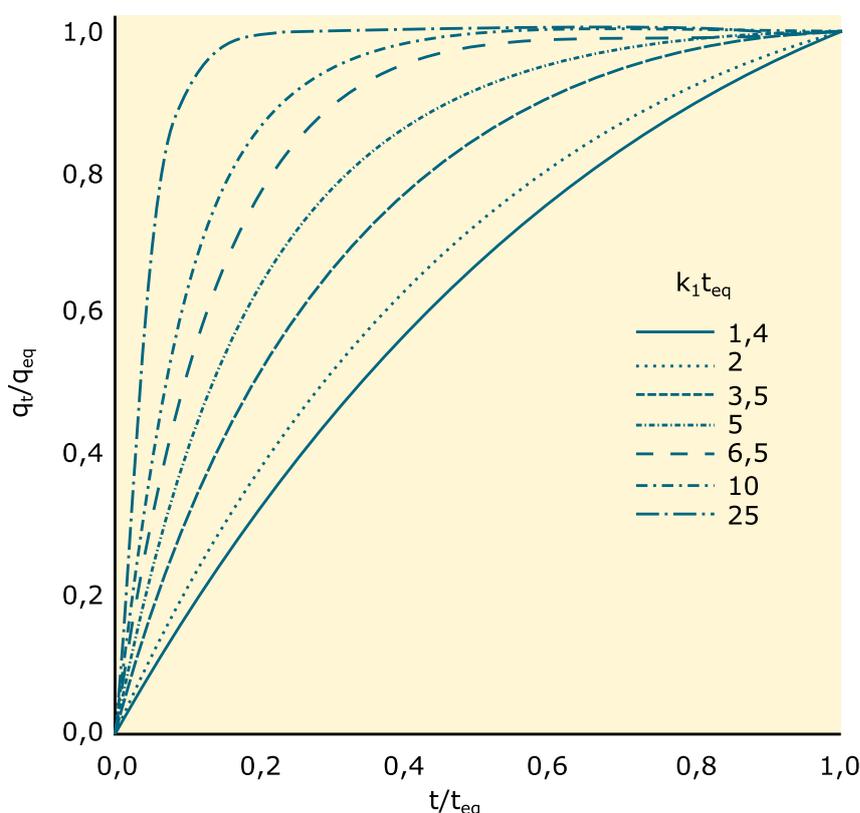


Figura 16 – Curvas características de sorção.

Fonte: Adaptado de(Tseng et al. (2010)).

### 3.4.2 Parâmetros de validação

De acordo com Revellame et al. (2020) os modelos que buscam explicar os comportamentos de sorção requerem ser validados por meio de abordagens matemáticas que evidenciam o quão ajustados os dados experimentais estão ao mecanismo escolhido para explicar o fenômeno. Os parâmetros estatísticos para validação do erro assumido entre o modelo e os valores experimentais de sorção estão dispostos na Tabela 8.

Revellame et al. (2020) acrescentam que a maioria dos estudos que conduzem as cinéticas de sorção utilizam o coeficiente de correlação  $R^2$  como um dos parâmetros de validação da análise.

Tabela 8 – Listas das principais funções que consideram os resíduos como parâmetros de validação de modelos adotados em estudos de sorção.

Funções	Abreviação	Mecanismo
Soma dos quadrados dos resíduos	SSE	$\sum_n (q_{mod} - q_{exp})^2$
Erro relativo médio	ARE	$\frac{100}{n} \sum_i \left  \frac{q_{mod} - q_{exp}}{q_{exp}} \right ^2$
Soma do erro absoluto	EARs	$\sum_n  q_{exp} - q_{mod} $
Chi-quadrado não-linear	$\chi^2$	$\sum_i \frac{(q_{mod} - q_{exp})^2}{q_{exp}}$
Coefficiente de determinação	$R^2$	$1 - \frac{\sum (q_{exp} - q_{mod})^2}{\sum (q_{exp} - \bar{q}_{exp})^2}$

Nota: n: número de observações de sorção no laboratório;  $q_{exp}$ : dado experimental de sorção em determinado tempo;  $q_{mod}$ : valor ideal de sorção segundo o mecanismo (equação) escolhida em determinado tempo;  $\bar{q}_{exp}$ : valor médio das observações experimentais de sorção,  $\bar{q}_{exp} = \left( \frac{\sum_i q_{exp}}{n} \right)$ .

Fonte: Adaptado de Tien (2019).

Wang e Guo (2020) realizaram um levantamento de publicações com vários tipos de sorventes e sorvato estudados na literatura evidenciando preferência na validação dos dados experimentais pelo coeficiente de determinação  $R^2$  nos casos de análise linear e o parâmetro chi-quadrado  $\chi^2$  em verificação de ajuste não-lineares.

### 3.4.3 Ângulo de contato

Segundo Chang (2016) o contato entre interfaces distintas caracterizadas por diferentes fases materiais se equilibram por meio da energia livre de interface ( tensões de superfície)  $\gamma$ , e que quando envolve processos de molhamento se faz a substituição de uma interface entre as fases líquida-sólida por outras interfaces, sendo elas a entre as fases líquida-gasosa e a sólida-gasosa. Para descobrir o caráter hidrofílico entre um sólido e a solução aquosa se torna necessário conhecer o ângulo de contato  $\theta$  na junção das três fases. Segundo Boinovich e Emelyanenko (2011) o equilíbrio termodinâmico presente no molhamento de uma superfície sólida por um líquido pode ser aplicado por meio da Equação 3.13, denominada por Equação de Equilíbrio de Young. As premissas para a aplicação desta abordagem de equilíbrio levam em consideração a homogeneidade da superfície, livre de irregularidades, indeformável e inerte a reações com os consituíntes da fase líquida de molhamento.

$$\theta = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} \quad (3.13)$$

Em que:

$\theta$ : ângulo de contato;

$\gamma$ : energia livre de interface entre as fases sólida, líquida e gasosa.

As propriedades hidrofóbicas e hidrofílicas de uma superfície são caracterizadas por fatores tais como o ângulo de contato, a energia da superfície e a rugosidade da interface na porção sólida Almeida (2017).

A Figura 17 exibe representações do comportamento de soluções em interface com superfícies sólidas. Soluções em que uma gota faz ângulos  $\theta$  menores que  $5^\circ$  proporcionam molhamentos na maior parte da superfície, enquanto que valores de ângulos de contato entre  $5^\circ$  e menores que  $90^\circ$  considera-se a superfície hidrofílica. Quando as gotas perfazem ângulos  $\theta$  maiores que  $90^\circ$  e menores que  $150^\circ$  a superfície apresenta repulsa ao molhamento, fenômeno denominado hidrofobicidade. Caso a resistência ao molhamento seja muito elevada as superfícies são chamadas de super-hidrofóbicas apresentando ângulo de contato superior a  $150^\circ$ .

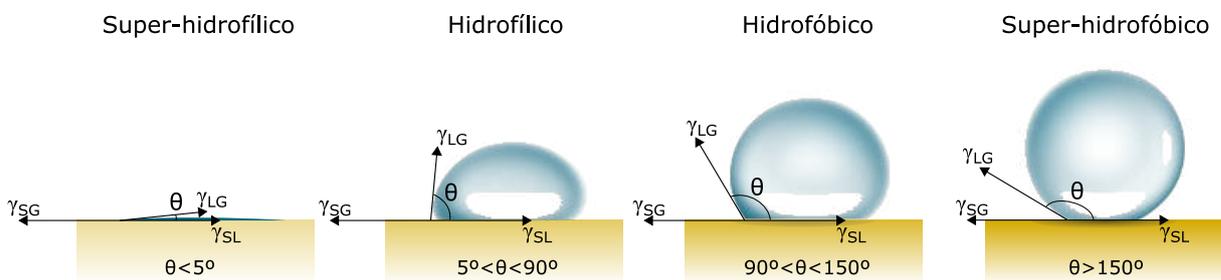


Figura 17 – Caráter de interação ao molhamento em diferentes superfícies representado pelo ângulo de contato  $\theta$ .

Fonte: Adaptado de Santos (2021).

Law e Zhao (2015) esclarecem que no momento que um líquido quando entra em contato com uma superfície sólida com certa rugosidade, há dois possíveis modos de molhamento mostrados na Figura 18, um em que o líquido está em contato com toda a interface sólida e outro em que a tensão superficial do líquido promove um contato parcial com o material sólido por meio das irregularidades superficiais. Murakami et al. (2014) acrescentam que ss estados podem ser reversíveis quando estão termodinamicamente equilibrados por transições proporcionais, como as de temperatura e pressão, ou pela aplicação de campos elétricos e forças externas.

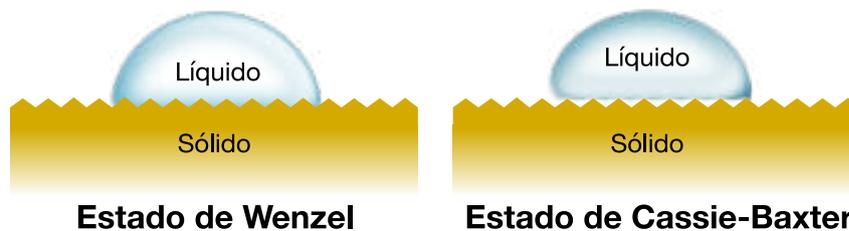


Figura 18 – Esquema de dois possíveis modos de molhamento de uma superfície sólida e rugosa .

Fonte: Adaptado de Law e Zhao (2015).

Os autores Law e Zhao (2015) explicitam o modelo descrito pela Equação 3.14 que fundamenta a interação entre as fases líquidas e sólidas observado segundo o modelo de Wenzel

que considera a rugosidade da superfície um fator de ampliação do fenômeno de molhamento do material sólido.

$$\cos \theta_w = r \times \cos \theta \quad (3.14)$$

$$r = \frac{\text{área de contato real}}{\text{área de contato projetada}} \quad (3.15)$$

Sendo:

$\theta_w$ : ângulo de contato de Wenzel;

r: fator de rugosidade.

Já no estado de molhamento proposto pelo modelo de Cassie-Baxter, [Murakami et al. \(2014\)](#) ressaltam que o líquido aprisiona o ar na interface rugosa da superfície sólida, promovendo um ângulo de contato maior em comparação ao observado pelo líquido sobreposto em uma superfície sem irregularidades. Os mesmos autores salientam que a Equação 3.16 representa a formação de um compósito ar-sólido interfacial de caráter hidrofóbico.

$$\cos \theta_{C-B} = f - 1 + f \cdot \cos \theta \quad (3.16)$$

Em que:

$\theta_{C-B}$ : ângulo de contato de Cassie-Baxter;

f: proporção entre as frações sólida/líquida na região de contato com as irregularidades da superfície.

### 3.5 Materiais compósitos

Os compósitos podem ser produzidos com dois ou mais tipos de materiais de engenharia pertencentes às categorias associadas aos tipos de ligação química predominante em sua constituição: metais, cerâmicas, polímeros e semicondutores (SHACKELFORD, 2015). A finalidade de constituição de um compósito está na soma de propriedades requeridas e observadas nos materiais iniciais e que são herdadas pelo produto final. A imensa gama de novos materiais que podem ser concebidos pela formação de compósitos proporcionou avanços observados em vários setores de produção e campos de aplicação, principalmente na engenharia. As demandas por materiais naturais que agregam desempenho com o compromisso de ampliação do conceito de produção sustentável tornam-se cada vez mais presentes nas soluções de engenharia, visto à elevada variedade de compostos de origem natural e às possibilidades de incorporação em compósitos. A escolha destes materiais pode ser vantajosa economicamente, um exemplo disso é ressaltado por Fernandes et al. (2017b) pelo fato das fibras naturais envolverem menores custos de produção de compósitos em relação às fibras sintéticas.

A natureza se aproveita da combinação de diferentes constituintes para produzir materiais heterogêneos que combinam suas características com finalidade de equilíbrio de energia em meio às condições presentes na formação destes compósitos. Smitthipong et al. (2014) ressaltam que o interesse em compósitos com materiais de origem natural tem se tornado mais notável ao passar dos anos devido ao seu baixo custo, reduzido peso, elevada resistência mecânica, alta rentabilidade e alternativa de biodegradabilidade.

#### 3.5.1 Poliuretanos e compósitos orientados à sustentabilidade

O termo poliuretano, segundo Szycher (2012) é atribuído a todo o polímero que contém em sua estrutura molecular ligações de grupos uretano com outros compostos químicos, as quais originam diversos materiais com propriedades distintas como sólidos rígidos, elastômeros, espumas rígidas e flexíveis, adesivos e selantes. Vilar (2004) esclarece que as espumas se diferenciam basicamente dos outros tipos de poliuretanos devido à inserção da água como um agente que provoca a expansão volumétrica do polímero produzindo uma matriz porosa provocada pelo gás carbônico gerado na síntese dos reagentes.

O PU é um produto versátil quanto às suas características, além de permitir em sua composição reagentes de origem vegetal, como por exemplo o poliuretano derivado de poliál à base de óleo de mamona desenvolvido por Almeida (2017), óleo de soja produzido por Gu et al. (2013) e também outros óleos vegetais listados por Alves et al. (2021) como o de açaí, andiroba, amendoim, baru, canola, girassol, jatrofa, linhaça, maracujá, milho e tungue, possibilitando a concepção de uma gama de produtos sustentáveis, por meio da substituição de insumos não renováveis da indústria petroquímica.

A escolha de materiais sustentáveis na composição de compósitos como sorventes de poluentes se estabelece pelos seguintes critérios, segundo Singh e Verma (2019): relação

custo-benefício favorável, fácil disponibilidade, potencial de sorção/dessorção e capacidade de regeneração.

Incorporações de fibras e particulados de origem vegetal no PU atribui valor sustentável quanto ao fator da biodegradabilidade e se mostram como alternativas para melhora de desempenho dos compósitos resultantes. Kuranchie et al. (2021) salientam que a maioria das fibras vegetais disponíveis possuem caráter hidrofílico e de natureza polar devido à presença de lignocelulose, reduzindo a afinidade interfacial em matrizes hidrofóbicas de PU. No entanto os mesmos autores reportam a possibilidade de inserir fibras orgânicas nas espumas do polímero por meio de tratamentos químicos e termo-químicos. Alguns trabalhos desenvolvidos na comunidade científica estão reunidos na Tabela 9 mostrando a versatilidade da matriz polimérica de PU em receber diversos preenchimentos de origem natural.

Tabela 9 – Compósitos de poliuretano com diferentes tipos de carga com apelo à sustentabilidade.

Referência	Carga usada	Tipo de PU	Propriedades estudadas
Gu et al. (2013)	Triturado sem tratamento de <i>Aceraceae</i>	Espuma rígida com poliól de óleo de soja	Mecânica e térmica
Azizah et al. (2019)	Triturado de <i>Hibiscus cannabinus L.</i> com tratamento térmico e modificadores silanos	Espuma rígida com reagentes comerciais	Mecânica e térmica
Głowińska et al. (2017)	Fibras de sisal sem com silanos	Espuma rígida com 25% de poliól de óleo de soja	Mecânica e térmica
Ju et al. (2019)	Fibras de cascas de amendoim tratada com explosão de vapor e lâminas de <i>Populus L.</i> com grafite expandido	Espuma rígida com reagentes comerciais	Térmica e desgaste ao intemperismo
Ju et al. (2020)	Fibras de palma tratadas com explosão de vapor	Espuma rígida com reagentes comerciais	Isolamento acústico
Martins et al. (2021)	Fibras de cascas de banana	Espumas rígidas com poliól de óleo de mamona	Absorção de óleos vegetais
Gandara et al. (2020)	Fibra do bagaço de cana-de-açúcar termicamente tratada	Espuma rígida com poliól de óleo de mamona	Absorção de óleos vegetais
Hoang et al. (2018)	Casca de arroz sem tratamento	Espuma rígida com reagentes comerciais	Absorção de derivados de petróleo (diesel)

A principal viabilidade ambiental na utilização de compósitos poliméricos com inserção de materiais de origem natural reside, além da biodegradabilidade, mas também na incorporação de excedentes na forma de passivos oriundos da exploração de recursos naturais, da produção industrial e dos resíduos gerados pelo consumo dos núcleos familiares em soluções que minimizem, ou até mesmo anulem os efeitos poluidores da ação antrópica no ambiente.

### 3.5.2 Espumas de poliuretano (PU)

Devido a sua durabilidade, conforto, custos e benefícios energéticos e ambientais o PU se consolida como uma dos materiais mais utilizados no mercado mundial de polímeros, cerca de 18 milhões de toneladas por ano (BURGAZ, 2019).

Segundo Ashida (2007), as espumas de poliuretano (PU) são polímeros que podem ser preparados por reações químicas de adição, dimerização, condensação e/ou ciclotrimerização, sendo estas interações químicas produzidas em condições específicas de temperatura e pressão. A solução química de mistura para produção de poliuretano se dá com reagentes isocianatos, glicóis de baixo peso molecular, poliaminas, extensores de cadeia na presença de catalisadores e aditivos surfactantes que atuam como estabilizante químico e físico do polímero final. Estes materiais podem ser termoplásticos e/ou termorrígidos gerando versáteis aplicabilidades devido a ampla gama de propriedades inerentes aos processos e aos compostos químicos utilizados na fabricação destas espumas.

Soonenschein (2015) caracteriza os poliuretanos pela presença do grupo uretano (NHCOO), e que usualmente apresentam segmentos mais flexíveis nos grupos poliól-poliésteres e poliól-poliéteres e mais rígidos nos segmentos baseados nos diisocianatos. A Figura 19 representa a formação de compostos uretano a partir da síntese entre um diisocianato e um diol.

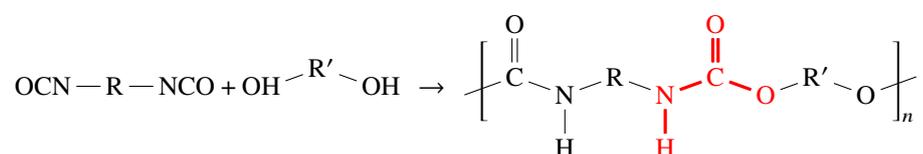


Figura 19 – Reação química genérica de adição entre um isocianato e um diálcool na formação de um poliuretano, com destaque ao grupo uretano em vermelho.

Fonte: Zafar e Sharmin (2012).

Os isocianatos são reagentes integrantes do PU que promovem uma interação de ao menos dois grupos cianato (OCN) com os elementos hidroxilados presentes em diálcoois orgânicos. Para Vilar (2004), a reatividade potencial em isocianatos contendo compostos aromáticos é maior do que a observadas em isocianatos alifáticos, característica observada pela natureza acceptora de elétrons dos compostos aromáticos em detrimento ao caráter doador presentes nos compostos alifáticos.

A existência de ligações duplas (pi) nos grupos cianatos presentes no reagente estão em ressonância, ora tornando a carga formal do oxigênio negativa, ora tornando a carga formal do nitrogênio negativa devido ao compartilhamento de elétrons que o carbono fornece no estado híbrido. Estes sítios de elevada basicidade presentes nos átomos de nitrogênio acabam por atrair eletrófilos como o hidrogênio. Já o carbono recebe o oxigênio nucleófilo para completar a formação do uretano. Os isocianatos podem gerar diferentes compostos, seja por adição ou por





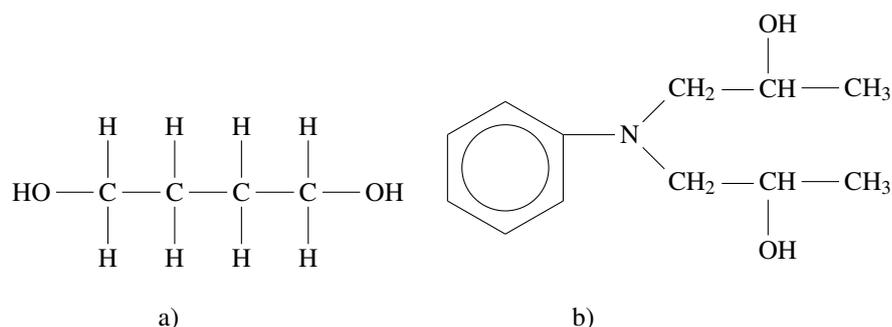


Figura 22 – Extensores de cadeia dióis com funcionalidade 2: a) 2-metil-1,3-propileno diol e b) N-N'-bis-(2-hidroxi-propilanolina)(DHPA).

Fonte: Adaptado de [Vilar \(2004\)](#).

A incorporação de aditivos nas reações químicas de formação do polímero de PU torna-se uma alternativa visando alterações nas propriedades físicas e químicas dos poliuretanos relacionadas a finalidade do produto. Os catalisadores utilizados para redução da energia de ligação entre os reagentes da produção de PU são baseados em compostos orgânicos derivados de amônia, componentes organometálicos a base de estanho conforme Figura 23, sais com metais alcalinos provenientes de ácido carboxílico e fenóis. [Zafar e Sharmin \(2012\)](#) explicam que a função principal dos catalisadores na polimerização dos compostos uretano visa a quebra do bloqueio que há nos isocianatos elevando a taxa de polimerização em temperaturas mais baixas.

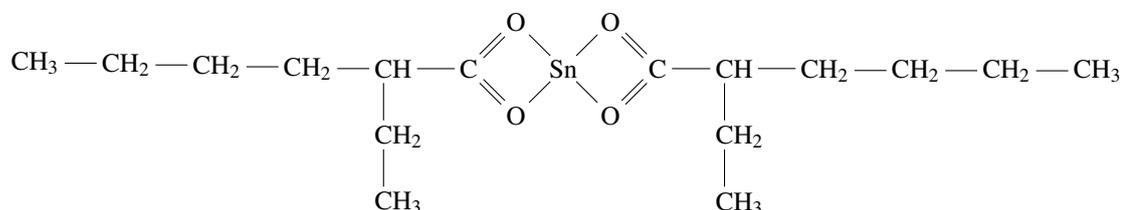


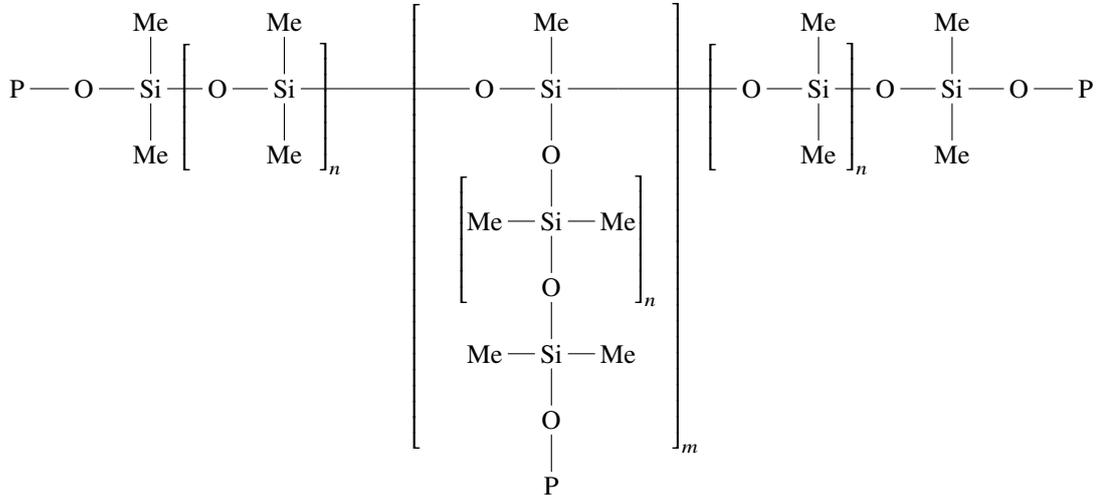
Figura 23 – Catalisador organometálico a base de estanho.

Fonte: Adaptado de [Almeida \(2017\)](#).

Na síntese de espumas de PU há a incorporação de reagentes que oferecem estabilidade dimensional e uniformização da estrutura de poros durante o crescimento das espumas. Constituídos de uma parte hidrofílica e outra hidrofóbica, os surfactantes organossiloxanos utilizados na produção do poliuretano diminuem a tensão superficial da solução fruto dos reagentes do poliuretano e configuram o sítios de formação dos poros da espuma com maior uniformidade. Os surfactantes mais utilizados na produção de espumas de poliuretano são os polidimetilsiloxano (PDMS) que contém poliéteres nas ramificações orgânicas, mostrado na Figura 24.

[Zhao et al. \(2015\)](#) ressaltam o fato na formação da espuma de PU o qual há a concentração destes surfactantes na interface entre ar-resina no polímero que estabelece um controle sobre as dimensões dos poros e à estabilidade da espuma. Dependendo das concentrações entre os

compostos orgânicos e inorgânicos na molécula de surfactante, há a alteração de propriedades físicas como resistência térmica e rigidez; também havendo a mudança de propriedades químicas como a reatividade.



Em que: Me= metil,  $P=(C_2H_4) \times (C_3H_6)R$  sendo que, R=Grupo Alquil ou H.

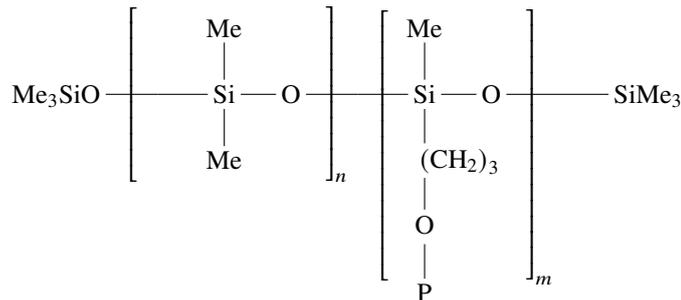


Figura 24 – Eixo de grupos silicone (-Si-O-) e ramificações alifáticas em esquema genérico de um surfactante.

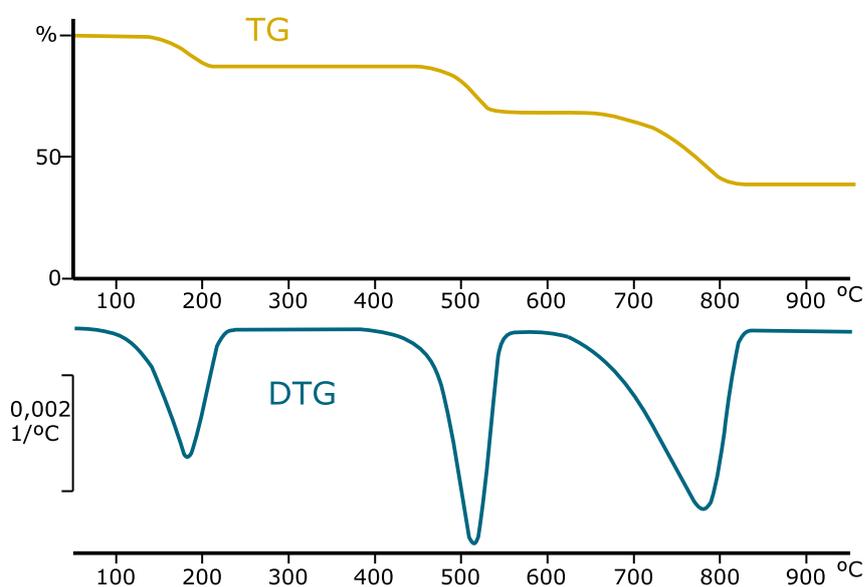
Fonte: Adaptado de [Szycher \(2012\)](#).

### 3.6 Comportamento térmico de materiais compósitos de PU

[Canevarolo Júnior \(2003\)](#) denota a importância e abrangência das análises térmicas para a caracterização dos polímeros e compósitos, dentre as quais a termogravimetria (TG) e a Termogravimetria Derivada (DTG) analisam a perda ou ganho de massa em função da temperatura como indicador de variação energética. [Wagner \(2018\)](#) menciona sobre as variações de massa das amostras por termogravimetria que podem ter origem em aspectos da atmosfera presente no momento do ensaio ou até mesmo por reações que ocorram internamente ao material. O mesmo autor acrescenta que tanto a perda quanto o ganho de massa na amostra que registra os degraus da curva TG na Figura 25 pode ser fruto dos seguintes efeitos:

- evaporação de compostos voláteis, desidratação, dessorção e sorção de gases, umidade e outras substâncias voláteis e perda de água de constituição cristalina;

- oxidação de metais em contato com o oxigênio do ar;
- decomposição oxidativa de substâncias orgânicas em contato com o oxigênio do ar;
- decomposição térmica com produção de gases, como exemplo a pirólise que ocorre em compostos orgânicos;
- reações heterogêneas com participação de compostos dispostos na atmosfera do ensaio, como exemplo reações de condensação, descarboxilação com eliminação de CO<sub>2</sub>;
- presença de elementos ferromagnéticos na amostra que dispõe o calor de forma heterogênea.



Nota: As áreas nas regiões de pico das curvas DTG são proporcionais às perdas de massa da amostra.

Figura 25 – Perfil de curva termogravimétrica normalizada com degraus de perda de massa e abaixo a sua derivada com picos pronunciados de registro da temperatura.

Fonte: Adaptado de [Wagner \(2018\)](#).

As espumas de poliuretano costumam apresentar dois ou três estágios de perda de massa característicos na termogravimetria, os quais são observados também em compósitos de PU, conforme visto em [Pergal et al. \(2021\)](#), [Dourbash et al. \(2016\)](#) e mostrado também na Figura 26. Segundo [Almeida et al. \(2018\)](#), o primeiro estágio compreende da volatilização de compostos que ocorrem nas temperaturas entre 100-300°C. [Zafar e Sharmin \(2012\)](#) estabelecem que entre 300-500°C se dá um processo de perda rápida de massa devido às quebras de ligações dos grupos uretanos e de acordo com [McKenna e Hull \(2016\)](#) também há a decomposição dos isocianatos e amidas presentes no polímero. É possível observar também na Figura 26 que quando a carga usada é constituída praticamente de sílica, sem presença de compostos orgânicos e água de

constituição, a perda de massa é relativamente baixa em relação às observadas nos compostos orgânicos decompostos no poliuretano.

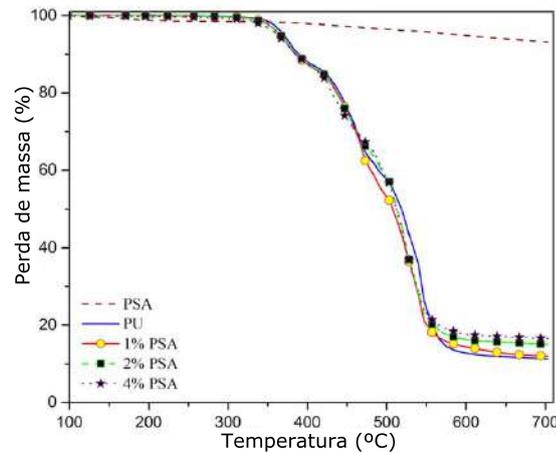


Figura 26 – Perfil de curva termogravimétrica de poliuretano e compósitos com nanossílica submetidos à pirólise no ar atmosférico.

Nota: PSA:Pó de sílica aerogel; PU: Espuma de Poliuretano

Fonte: Adaptado de [Dourbash et al. \(2016\)](#).

### 3.6.1 Inflamabilidade e retardância à chama em compósitos de PU

A combustão é uma reação química exotérmica de oxidação ([RAGHAVAN, 2021](#)). [Lieberman \(2008\)](#) esclarece que a maioria dos processos de combustão envolvem a combinação de combustíveis contendo hidrogênio e carbono interagindo como o oxigênio presente no ar, sendo estas substâncias e a água, as que mais amplamente serão utilizadas em transformações energéticas, químicas ou em usos para proposições tecnológicas da humanidade até, ao menos, o final do século XXI.

[Gallo e Agnelli \(1998\)](#) estabelecem que o processo de queima em polímeros decorre em 5 etapas, que estão detalhadas na Figura 27.

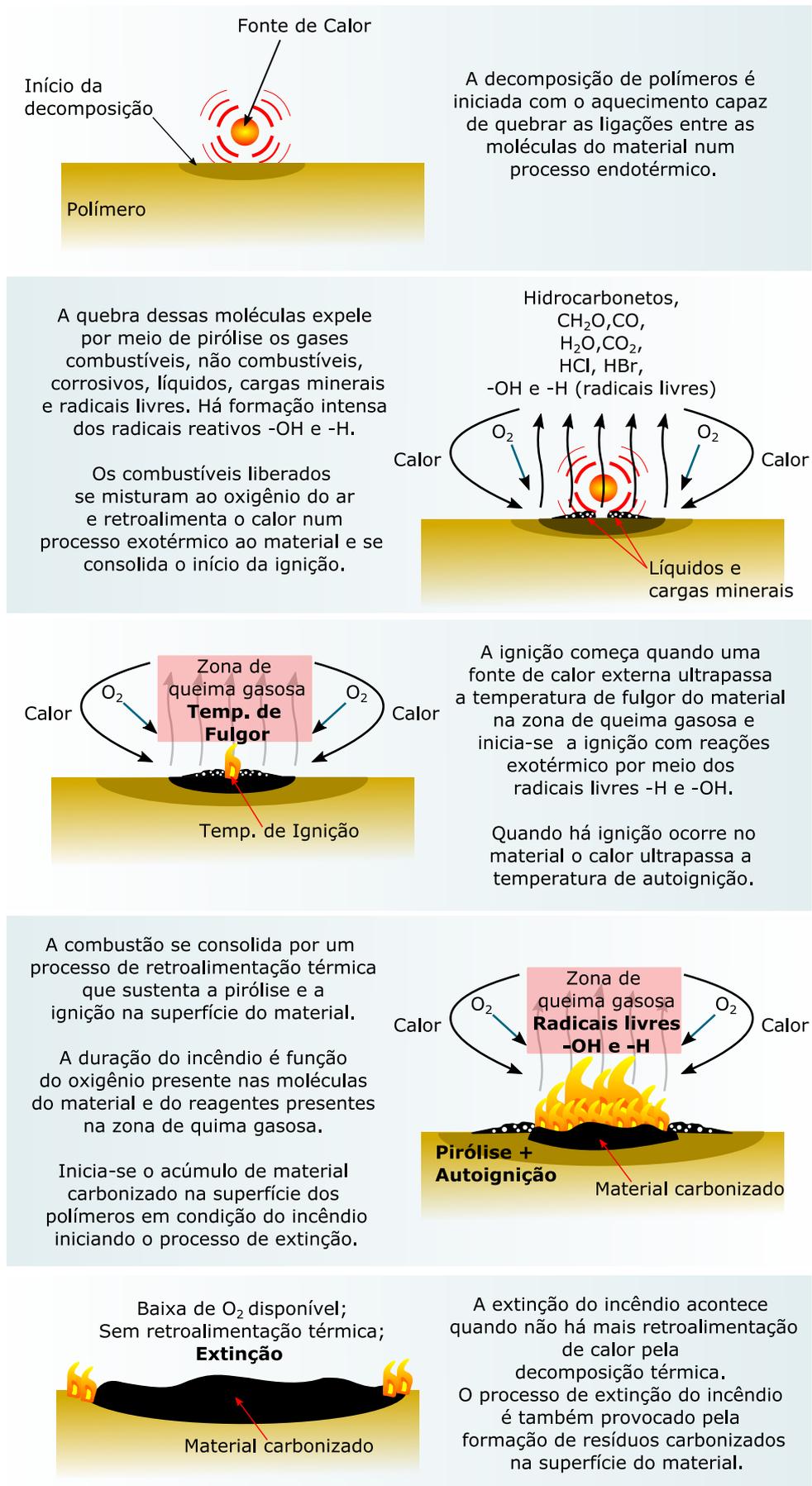


Figura 27 – Processo de pirólise e combustão em polímeros.

Para [Hu e Wang \(2020\)](#), a queima de polímeros está relacionada às quebras moleculares do material pela presença de calor. A Tabela 10 relaciona as energias de dissociação de ligações covalentes contidas na maioria dos polímeros.

Tabela 10 – Energia de dissociação das ligações entre elementos químicos.

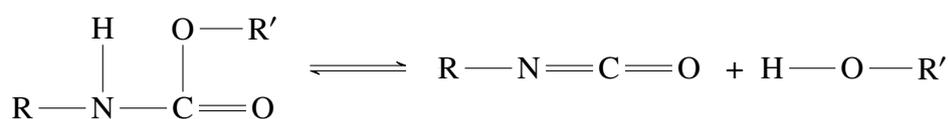
Ligação	Energia (kJ/mol)	Ligação	Energia (kJ/mol)
C—H	340	H—I	297
C—C	607	C—F	553
C—O	1076	C—Cl	398
H—H	435	C—Br	280
H—F	569	C—I	209
H—Cl	431	C—P	515
H—Br	386	P—O	600

Fonte: Adaptado de [Hu e Wang \(2020\)](#).

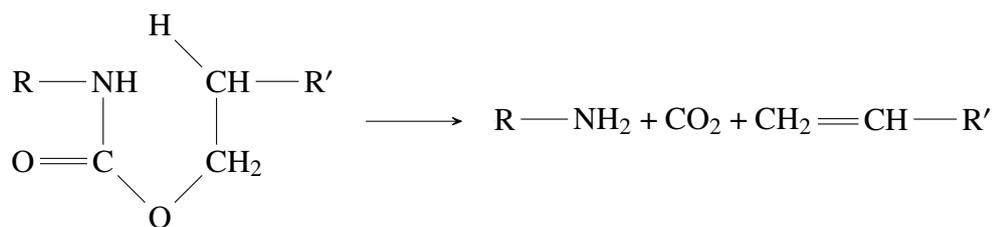
[Hu e Wang \(2020\)](#) enfatizam que os poliuretanos tem sido investigados extensivamente quanto à retardância na propagação de chamas devido a possibilidade de incorporação de agentes retardantes livre de halogênios.

[Michałowski et al. \(2017\)](#) ressaltam que as espumas de PU são materiais com alto potencial de ignição e inflamabilidade e que demandam a presença de aditivos que inibam ou retardem o processo de decomposição por combustão. A decomposição térmica do PU, comentada por [Wilkie e Morgan \(2010\)](#) é dependente da presença das ligações químicas entre os elementos presentes em seus reagentes, sendo que a estabilidade ao calor e a resistência à fragmentação pode ser favorecida pela escolha de diisocianatos contendo grupos como difenilmetano (MDI) em detrimento aos toluenos (TDI). Os mesmos autores informam a tendência de dissociação do PU em torno de 200°C e segmentam a decomposição dos poliuretanos da seguinte forma:

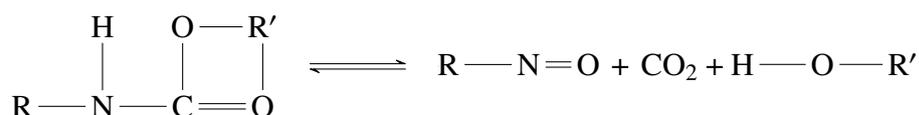
- reversão para os reagentes isocianatos e poliól de origem:



- formação de amina primária, olefina e CO<sub>2</sub> por meio de um estado intermediário em formato de anel hexagonal:



- formação de amina secundária e CO<sub>2</sub> por meio de um estado intermediário em formato de anel quadrado:



O uso de materiais que possuem efeitos retardantes de chama, segundo [Hu e Wang \(2020\)](#) é frequentemente baseado em otimizar a combinação de elementos sinérgicos, dos adjuvantes e dos aditivos com intuito em oferecer estabilidade, em detrimento da hidrólise ou para evitar aglomeração. [Hejna \(2021\)](#) ressalta que a aplicação de um inibidor de combustão, no papel de um retardante de chama, deve ter compatibilidade química com a matriz polimérica além de efetivamente fornecer características ao compósito que torna ausente a produção de gases tóxicos e também inibição da produção de fumaça.

As abordagens sobre os efeitos retardantes de chama em poliuretanos, mostradas em [Hu e Wang \(2020\)](#) consistem em duas categorias:

- retardantes reativos: agentes inseridos no arcabouço de reagentes que compõem as espumas de PU, como os polióis com compostos fosfóricos e halogenados;
- retardantes aditivos: cargas adicionadas às misturas de reagentes sem alterar quimicamente a estequiometria da espuma, mas podem atuar como plastificantes quando são quimicamente compatíveis com os reagentes da mistura, ou são considerados como preenchimento quando tal compatibilidade molecular não é estabelecida.

[Attia et al. \(2015\)](#) mostram que a inserção da cinza da casca de arroz em compósitos de poliestireno (EPS), acrilonita-butadieno-estireno (ABS) e resinas epóxi oferece melhorias nas propriedades de retardância à chama em materiais poliméricos. [Hu e Wang \(2020\)](#) denotam a participação de sílica mesoporosa na sinergia com compostos retardantes de chama em compósitos de polipropileno (PP) e em misturas de policarbonato (PC) e ABS.

[Son et al. \(2020\)](#) salientam que apesar dos compósitos de poliuretano com incorporação de biomassa serem favoráveis para a proposição do aumento de desempenho dos materiais e conjuntamente reduzir os impactos ambientais, estes apresentam pouca estabilidade térmica e fraco efeito retardante de chama.

Phan et al. (2019) destacaram os efeitos de estabilidade térmica, retardamento de chama e das propriedades mecânicas em espumas de PU com cinzas da casca de arroz com presença de compostos fosfóricos e hidretos inorgânicos que proporcionaram redução de propagação de chamas em compósitos de PU e cascas de arroz em teor de 7% do peso total.

Apesar da norma UL-94 (2013) abordar a metodologia para avaliação do comportamento à chama em materiais poliméricos contidos nos dispositivos da indústria de manufaturados, tal verificação do modo retardante na propagação à chama pode ser aplicável como análise preliminar, sobre a aptidão quanto a inflamabilidade para qualquer material. Um dos escopos de ensaios da UL-94 (2013) trata da inflamabilidade na maior dimensão da amostra de espumas por exposição ao fogo, sendo estas preconditionadas de duas formas: ou mantidas à temperatura de  $23\pm 2^{\circ}\text{C}$  sob umidade relativa de 50%, ou preparadas por secagem em estufa por 7 dias a  $70\pm 2^{\circ}\text{C}$ . Gold (2003) estabelece as características do ensaio previsto na UL-94 (2013), e que estão mostradas na Tabela 11.

Tabela 11 – Escopo de ensaios preconizados pela norma UL-94 (2013) realizados em espumas poliméricas.

Tipo	Dimensões da amostra	Aspectos do ensaio	Classe	Desempenho
Queima Horizontal de espumas	150±5 mm de comprimento e 50±1 mm de largura com espessura máxima de 13 mm	Marcações na amostra a 25, 60 e 100 mm da borda de aplicação da chama, sendo esta aplicada por 60 segundos Algodão 50x50 mm na base do aparato de ensaio	HBF	Amostra de qualquer espessura que extingue a chama antes da marcação a 125 mm da ponta livre ou que apresente taxas de queima menores que 40 mm/min
			HF-1	Degradação menor que 60 mm após tempo de chama e fulgor menor que 30 seg, 4/5 amostras com tempo de chama ≤ 2 seg e 1/5 com tempo de chama ≤ 10 seg sem a ignição do algodão por fuligem incandescente
			HF-2	HF-1 + Ignição do algodão por fuligem incandescente

Fonte: Adaptado de UL-94 (2013), Gold (2003).

A normativa UL-94 (2013) salienta que as amostras precisam ser condicionadas ao ensaio em até 30 min após o condicionamento e em condições de temperatura entre 15 a  $35^{\circ}\text{C}$  com umidade relativa igual ou inferior a 75%. A amostra de algodão deve ser deixada previamente em dessecador por 24h e ser utilizada em até 30 minutos. O aparato de utilizado pela UL-94 (2013) é mostrado na Figura 28.

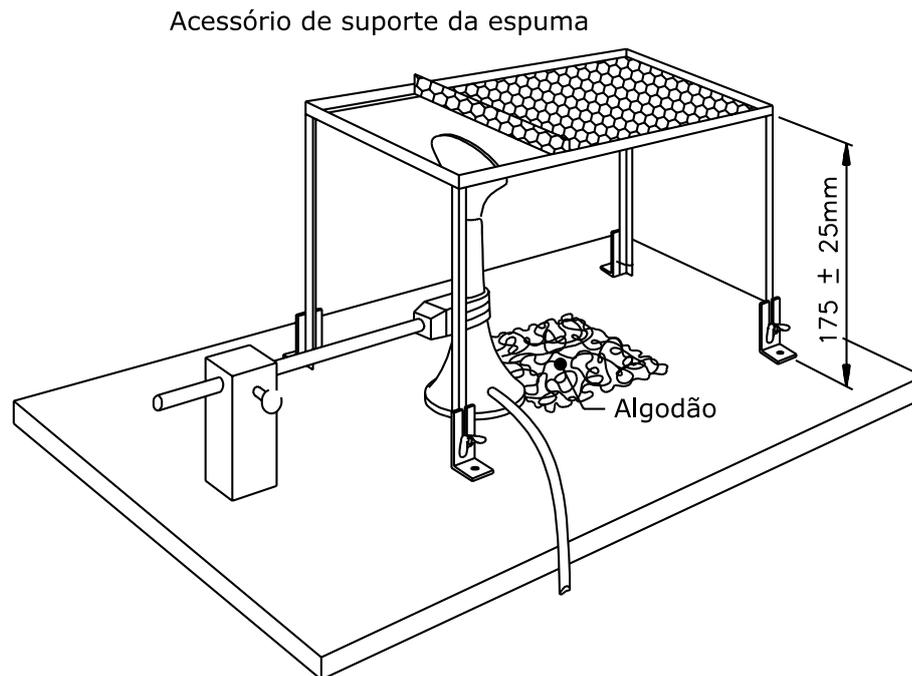


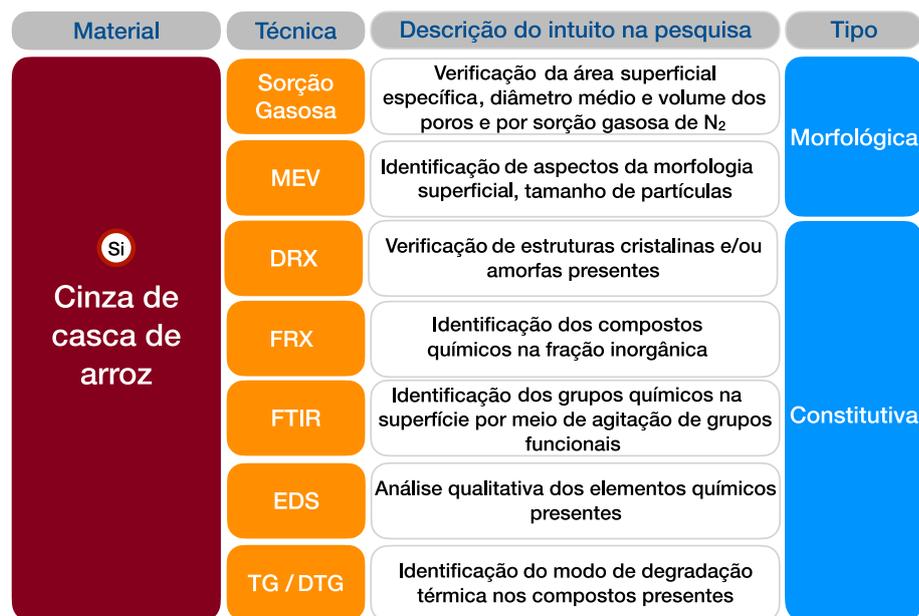
Figura 28 – Esquema de ensaio de inflamabilidade para espumas e polímeros de baixa densidade em conformidade com a norma [UL-94 \(2013\)](#).

Fonte: Adaptado de [UL-94 \(2013\)](#).

[Son et al. \(2020\)](#) investigaram viabilidade na inserção de retardantes de chama fosfóricos em compósitos de poliuretano incorporados com cinza da casca de arroz, sendo que os autores encontram um teor ideal de carga na proporção de 25% de hidrogenofosfato de di-amônio (ADP) em função da massa total do material composto, em relação ao retardante hipofosfito de alumínio e ao compósito sem adição de retardadores de chama. O compósito de poliuretano e cinza da casca de arroz com aditivo retardante ADP enquadrou-se na classe V-0 no modo de queima horizontal da UL-94, apresentando extinção de chama por efeito de resfriamento da zona de queima gasosa.

#### 4 MATERIAIS E METODOLOGIA

A metodologia proposta se estabeleceu na caracterização, investigação da sorção e em propriedades térmicas do resíduo e nos compósitos de PU, conforme esquematizado nas Figuras 29 e 30. Os compósitos sustentáveis foram sintetizados com a incorporação de cinzas da casca de arroz (CCA) em teores de 2%, 8% e 20% em função da massa total de reagentes polióis da espuma de PU. O potencial de sorção dos compósitos foi investigado em sistemas monofásico com óleo diesel S500 e bifásico com óleo diesel e água em diferentes concentrações. As propriedades térmicas analisadas foram a estabilidade térmica e a inflamabilidade. O ângulo de contato, a sorção e a inflamabilidade da espuma controle e dos compósitos serão categorizados como ensaios de desempenho pois estabelecem modos de resposta dos materiais ligados às aplicações investigadas pela pesquisa. O desempenho das compósitos na sorção em sistema monofásico passou por uma análise estatística com base em critérios de confiabilidade e significância ajustados aos valores observados na literatura.



LEGENDA:

(Si) CCA (Sílica)

EDS - Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia;

FRX - Fluorescência de raios X;

FTIR - Espectrofotometria de Infravermelho por Transformada de Laplace;

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura;

DRX - Difractometria de Raios X;

TG/DTG - Termogravimetria/ Termogravimetria Derivada.

Figura 29 – Estrutura metodológica da pesquisa para a caracterização dos componentes da cinza da casca de arroz.

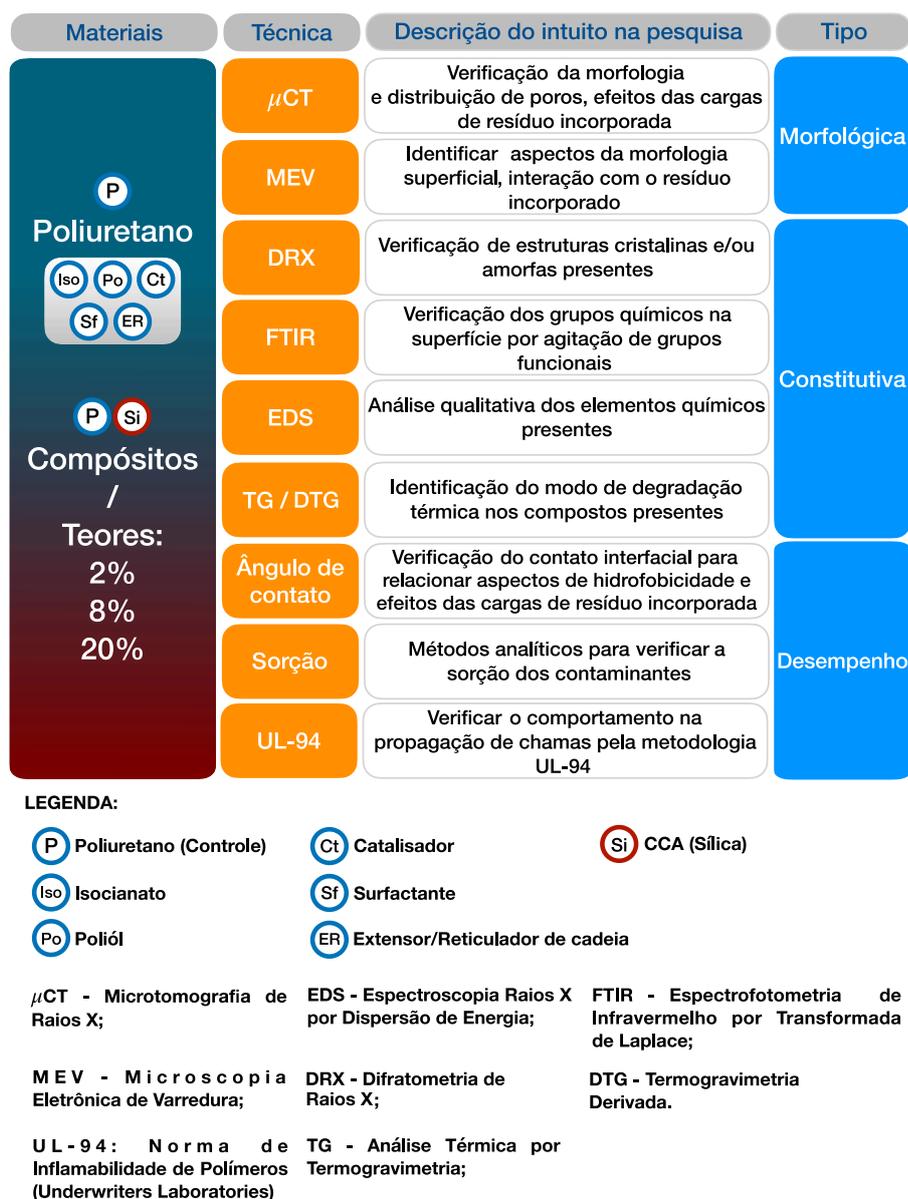


Figura 30 – Estrutura metodológica na pesquisa para a caracterização dos componentes da espuma de poliuretano controle e dos compósitos com a CCA incorporada.

O reagente isocianato utilizado foi o (TDI) 2,4-tolueno diisocianato e 2,6-tolueno diisocianato em proporção 80:20, comercialmente conhecido como Desmodur<sup>®</sup> T80, Covestro (Leverkusen - Alemanha). O poliól de origem vegetal usado na síntese do PU é conhecido comercialmente como Biopol<sup>®</sup> 411, (OH = 294 mg KOH g<sup>-1</sup> e funcionalidade = 2,7), Poly-Urethane (Ibirité-Brasil). O polipropilenoglicol (Mn 2000 g mol<sup>-1</sup>, PPG 2000), utilizado em menor proporção, Sigma-Aldrich. O catalisador usado foi o composto organometálico de Octoato de Estanho (II) (TIN) - Liocat<sup>®</sup> 29, Miracema-Nuodex (Campinas-Brasil). Também foi usado o tensoativo a base de silicone, de nome comercial Tegostab<sup>®</sup> B 8135, Evonik (Essen-Alemanha). Como carga para os compósitos foi usada a cinza da casca de arroz,

mostrada na Figura 31, já recebida com tratamento prévio por combustão controlada em leito fluidizado, com teor maior que 90 % de SiO<sub>2</sub> - Silcca Nobre®, Indiana Distribuição.

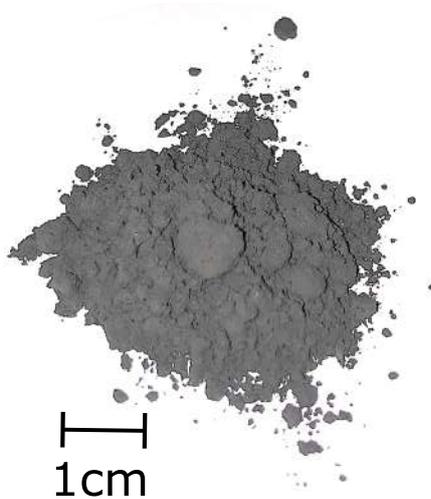


Figura 31 – Resíduo de CCA utilizado na pesquisa.

#### 4.1 Preparação das amostras

A produção do polímero e dos compósitos de PU foi baseada na metodologia desenvolvida e validada por Almeida (2017), Almeida et al. (2018). A matriz de espuma sintetizada apresenta estabilidade dimensional, elevada interconectividade de poros com diâmetro médio aplicável à sorção de compostos orgânicos.

Seguindo o processo "one-shot", mostrado em forma de esquema na Figura 32, obedecendo uma razão molar  $[NCO]/[OH] = 2,2$ , com temperatura ambiente em torno de 25°C, a produção da espuma de PU foi realizada de acordo com o procedimento a seguir:

- reagentes vertidos em recipiente de polipropileno com volume de 300 mL:
  - ▷ 11,25 g de Biopol® 411;
  - ▷ 1,25 g de polipropilenoglicol PPG 2000;
  - ▷ 0,40 g de água deionizada;
  - ▷ 0,025 g de catalisador de octoato de estanho (II);
  - ▷ 0,10 g de surfactante de silicone;
- mistura submetida à agitação mecânica a 1000 rpm durante 2 minutos;
- adição de 11,65 g de TDI na mistura;
- agitação do conjunto por 30 segundos a 1000 rpm;

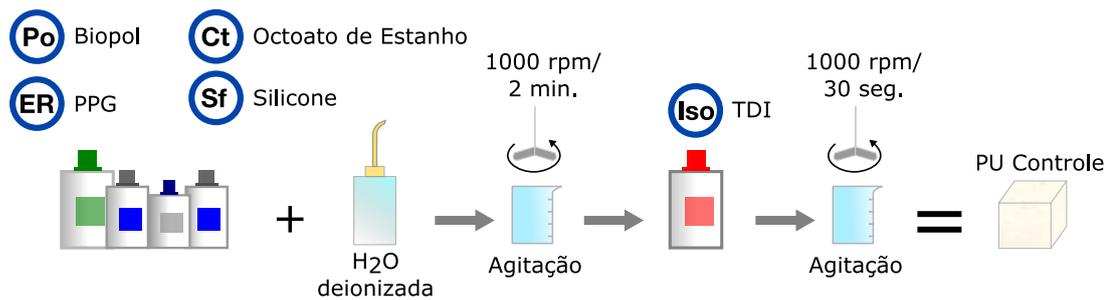


Figura 32 – Produção proposta para o PU Controle.

A presença do PPG 2000 na mistura atuou como extensor de cadeia, a água deionizada agiu como expansor químico, já o surfactante de silicone ofereceu estabilidade às células do PU.

As reações para a cura da espuma de PU ocorreu no recipiente em repouso por 24h em temperatura ambiente em torno de 25°C até à estabilização do material. Após este período, foram efetuados cortes cúbicos de aproximadamente 0,8 cm<sup>3</sup> adaptados aos ensaios de sorção por batelada.

Para a síntese dos compósitos, mostrada na Figura 33, seguiu-se a metodologia desenvolvida por Almeida (2017) incorporando-se o resíduo de CCA juntamente com polióis, conforme descrito a seguir:

- reagentes vertidos inicialmente em recipiente de polipropileno com volume de 300 mL:
  - ▷ 11,25 g de Biopol<sup>®</sup> 411;
  - ▷ 1,25 g de polipropilenoglicol PPG 2000;
  - ▷ teores de 2, 8, 20% de CCA em função da massa total dos polióis;
- mistura submetida à agitação mecânica a 1000 rpm durante 2 minutos;
- ao mesmo recipiente depois da agitação:
  - ▷ 0,40 g de água deionizada;
  - ▷ 0,025 g de catalisador de octoato de estanho (II);
  - ▷ 0,10 g de surfactante de silicone;
- mistura submetida à agitação mecânica a 1000 rpm durante 2 minutos;
- adição de 11,65 g de TDI na mistura;
- agitação do conjunto por 30 segundos a 1000 rpm;

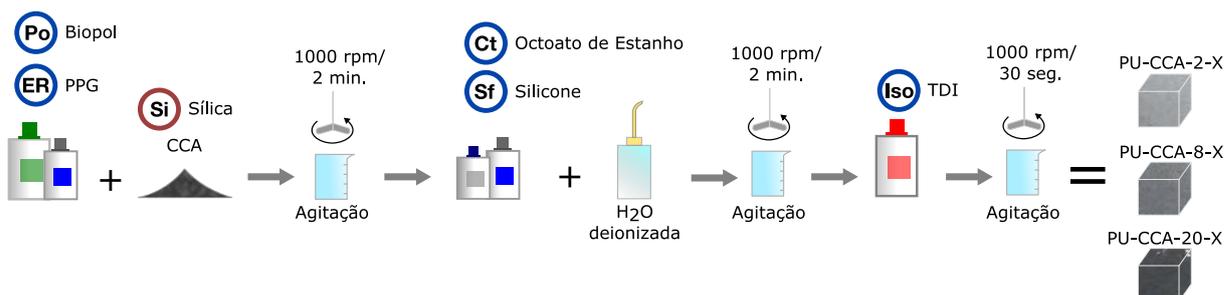


Figura 33 – Produção dos compósitos de espuma de PU com CCA incorporada.

A escolha dos percentuais mostrados na Tabela 12 de incorporação do resíduo se basearam nos teores trabalhados por Almeida (2017) e com os materiais de sílica mesoporosa com diâmetros de escala micrométrica, observados em Behnam et al. (2018), Pergal et al. (2021).

Tabela 12 – Amostras analisadas na pesquisa.

Designação	Descrição
PU Controle	PU sem resíduo incorporado
PU-CCA-2-X	PU com 2% da cinza da casca de arroz do total de polióis
PU-CCA-8-X	PU com 8% da cinza da casca de arroz do total de polióis
PU-CCA-20-X	PU com 20% da cinza da casca de arroz do total de polióis

## 4.2 Ensaios de caracterização

### 4.2.1 Área superficial específica

A determinação da área superficial foi realizada por meio do método (BET multiponto) a partir dos dados de isotermas de adsorção de nitrogênio, molécula de  $0,162 \text{ nm}^2$  a temperatura de 77 K entre as pressões relativas de 0,01 a 0,99. As amostras foram preparadas com prévia desgaseificação a  $100^\circ\text{C}$  por 48 h. O equipamento utilizado para a obtenção das isotermas foi o Quantachrome, modelo Nova Station A. A plotagem dos dados da isoterma foram realizadas por meio do *software* Veusz.

### 4.2.2 Termogravimetria (TG) e Termogravimetria derivada (DTG)

Com o intuito de observar as variações em termos de massa pela degradação térmica da CCA e dos materiais sintetizados associadas a temperaturas específicas foram realizadas as análises termogravimétricas e sua derivada (TG e DTG) de amostras de aproximadamente 8,0 mg dispostos em cadinhos de platina e submetidas à temperatura ascendente compreendida entre  $25^\circ\text{C}$  e  $800^\circ\text{C}$  presente em atmosfera dinâmica de  $\text{N}_2$  gasoso com taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$  e posterior resfriamento a ar sintético a taxa de  $30 \text{ mL}.\text{min}^{-1}$ . A plotagem dos dados das análises térmicas foram realizadas por meio do *software* Veusz.

#### 4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS)

As amostras da cinza da casca de arroz (CCA) foram preparadas por meio de dispersão em acetona e gotejadas sobre o substrato de silício metálico do microscópio. Já a espuma controle e os compósitos com CCA incorporada foram preparados em lâminas de (1x1) cm com prévia imersão em nitrogênio líquido, em seguida fraturadas e revestidas por película de carbono por meio de pulverização. Em seguida, as amostras foram submetidas a microscopia eletrônica de varredura (MEV) para observação da morfologia superficial no equipamento FEG - Quanta 200 FEI com detector de elétrons secundários, de elétrons retroespalhados, de elétrons transmitidos (STEM), integrado Pegasus: EDS (espectrômetro de raios X de energia dispersiva) e EBSD (difração de elétrons retroespalhados), voltagem 200 V a 30 kV, corrente do feixe >100 nA, resolução 1,6 nm a 30 kV em alto vácuo e modo ESEM<sup>TM</sup>, 3.5 nm a 3 kV em baixo vácuo, distância focal: 3 mm a 99 mm, aumento 12x (na distância de trabalho mais longa) a 1,000,000x em alto e baixo vácuo. A plotagem dos dados foram realizadas por meio do *software* Veusz.

#### 4.2.4 Microtomografia de raios X ( $\mu$ CT)

Os aspectos morfológicos da espuma de PU e dos compósitos foram observados por meio do equipamento Skyscan 1174 - Aartselaar, Bélgica. As amostras foram submetidas a uma tensão de 35 kV da fonte de raios X e corrente de 642  $\mu$ A proporcionando resolução espacial 3D de 17,59  $\mu$ m. A reconstituição de imagens foi elaborada a partir de secções bidimensionais (2D) no software NRecon (v.1.6.9.18, Skyscan, Brukermicro-CT, Bélgica). Os modelos tridimensionais (3D) foram modelados no software CTAN (v.1.15.4.0, Brukermicro-CT, Bélgica). O software CTVol (v.2.3.1.0, Skyscan, Brukermicro-CT, Bélgica) foi usado para renderizar a imagem 3D dos materiais.

#### 4.2.5 Difratometria de raios X (DRX)

As caracterizações de estruturas cristalinas presentes na cinza da casca de arroz foram realizadas por meio do difratômetro de raios X (Malvern PANalytical X'Pert, Emphyrean, Holanda) com tubo de cobre e monocromador de cristal de grafite em 40kV a 40 mA, varredura com velocidade de 0,06 $^{\circ}$ .s<sup>-1</sup> com amplitude angular 2 $\theta$  de 3 a 90 $^{\circ}$ . A plotagem dos dados foram realizadas por meio do *software* Veusz.

#### 4.2.6 Fluorescência de raios X (FRX)

Foi realizada uma análise de fluorescência de raios X visando uma melhor compreensão sobre a constituição superficial da cinza da casca de arroz. As amostras em pó solto foram analisadas no espectrômetro com dispersão por energia (EDFRX) ARLTM QUANT'X - Thermo Scientific<sup>TM</sup>, tubo de ródio (50 W), em vácuo. A aquisição dos dados foi realizada através do

software WINTRACE e os dados foram tratados no software Uniquant, baseado em parâmetros fundamentais.

#### 4.2.7 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A absorção eletromagnética foi feita na região do infravermelho médio com comprimento de onda ( $\lambda$ ) compreendidos entre 2,5-50  $\mu\text{m}$ , sendo tais regiões definidas na Tabela 13. As amostras foram prensadas contra um cristal de KBr em uma faixa entre 4000  $\text{cm}^{-1}$  a 350  $\text{cm}^{-1}$  pela técnica de Reflexão Total Atenuada (ATR) em um espectrômetro Alpha da Bruker<sup>TM</sup>, do Laboratório de Caracterização de Minérios e Materiais do Departamento de Engenharia de Minas (UFMG). Foram feitas 128 varreduras com resolução mínima de 4  $\text{cm}^{-1}$  e plotagem dos dados por meio do *software* Veusz.

Tabela 13 – Regiões de espectro infravermelho para investigação de técnica FTIR.

Região infravermelho	Comprimento de onda ( $\mu\text{m}$ )	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )
Próximo	0,78 - 2,5	12.800 - 4000
Médio	2,5 - 50	4000 - 200
Distante	50 - 1000	200 - 10

Fonte: Adaptado de Almeida (2017).

#### 4.2.8 Ângulo de contato

A medida do ângulo de contato interfacial entre fases líquida e sólidas concernentes às da espuma controle e dos compósitos foi realizada por um goniômetro DIGIDROP (GBX) do Laboratório de Engenharia de Polímeros e Compósitos da Escola de Engenharia da UFMG (LEPCom), e foi medido por meio de deposição de gotícula de 6 $\mu\text{L}$  de água deionizada à temperatura ambiente ( $25 \pm 3^\circ\text{C}$ ) em superfícies de amostras medindo (10 mm x 15 mm x 1 mm). A média entre os ângulos de contato direito e esquerdo foi realizada por meio do *software* Visiodrop. O tratamento estatístico foi dimensionado para 10 repetições dos ângulos médios observados, estabelecendo-se um intervalo de confiança com nível de significância de 5% a partir de uma distribuição normal gaussiana.

#### 4.2.9 Ensaios de inflamabilidade

Para investigar a inflamabilidade da espuma controle e dos compósitos seguiu-se a metodologia da norma de padrões de desempenho UL-94 (2013) quanto à queima horizontal de materiais de espuma, segundo o teste *Horizontal Burning Foamed Test; HBF, HF-1 and HF-2*. As dimensões das amostras foram de (150 $\pm$ 5 mm x 50 $\pm$ 1 mm x 10 mm) e a preparação das amostras consistiu deixá-las em temperatura ambiente 23 $\pm$ 2 $^\circ\text{C}$  e umidade higroscópica antes de submetê-las à queima.

#### 4.2.10 Ensaios de sorção

Os compósitos de PU com resíduos da cinza da casca de arroz incorporados e a espuma controle foram submetidos a ensaios para medir a capacidade de sorção, conforme Figura 34 por meio de adaptações às metodologias implementadas por Almeida (2017), Santos et al. (2017a), ASTM F726-12 (2012), Amorim et al. (2021), Martins et al. (2020), Mansur e Almeida (2020). As amostras dos materiais sintetizados foram recortadas em cubos de aproximadamente 1,0 cm<sup>3</sup>, e em seguida, imersas em béquer contendo uma fase de 100 mL de óleo diesel S500. Os ensaios foram realizados de forma estática com tempo de 15 minutos de duração para o contato entre os materiais envolvidos, todos à temperatura ambiente em torno de 25 °C. Para investigação da capacidade de sorção foi utilizada a Equação 4.1 (ASTM F726-12, 2012):

$$q_{diesel} = \frac{m_{diesel}}{m_{sorvente}} \quad (4.1)$$

Em que:

$m_{diesel}$ : massa de diesel sorvida;  $m_{sorvente}$ : massa do sorvente antes do contato com o composto orgânico;  $q_{diesel}$ : massa de óleo diesel sorvida por massa de sorvente.

As capacidades em sistemas bifásicos também foi verificada, seguindo metodologia descrita em Santos et al. (2017a). Foram preparados as mesmas amostras de espuma de PU Controle e compósitos descritos anteriormente, contudo estes sorventes foram lançados em sistemas contendo misturas heterogêneas de óleo diesel S500 em água deionizada com 10, 50 e 150 g/L. Para proceder o cálculo da quantidade sorvida foi realizada a sorção prévia destas amostras somente em água para a aplicação da Equação 4.2 (ASTM F726-12, 2012).

$$q_{diesel} = \frac{m_{total} - m_{H_2O}}{m_{sorvente}} \quad (4.2)$$

Sendo:

$m_{total}$ : massa de mistura heterogênea sorvida;  $m_{H_2O}$ : massa de água sorvida;  $m_{sorvente}$ : massa do sorvente antes do contato com a mistura;  $q_{diesel}$ : massa de óleo diesel sorvida por massa de sorvente.

As cinéticas de sorção foram analisadas pela imersão dos sorventes sintetizados em sistema monofásico de óleo diesel com intervalo de contato crescente indo de 0,25, 0,5, 1, 2, 4, 8, 15, 30, 60, 120, 240 e 480 minutos, sendo verificados ajustes e parâmetros de validação aos modelos de pseudoprimeira ordem de Lagergren e pseudossegunda ordem de Ho-Mckay tanto na abordagem linear quanto na não-linear.

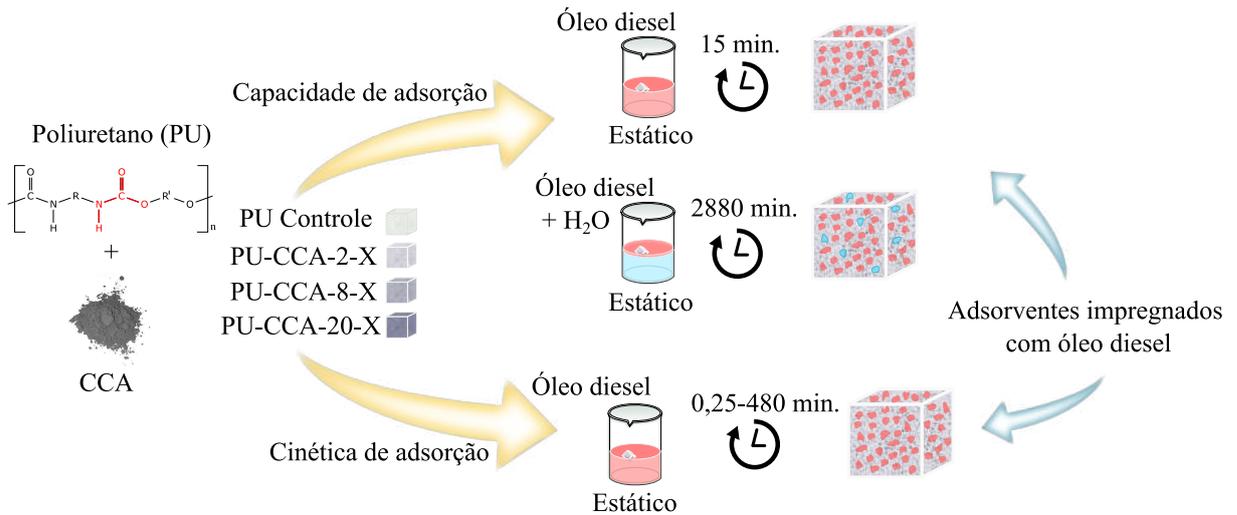


Figura 34 – Descrição da metodologia de sorção para este estudo.

4.2.11 Análise estatística

A realização de análises de variância (ANOVA) de fator único com significância de 5% foi feita por meio das categorias mostradas na Tabela 14 com a finalidade de descobrir se há correlação significativa quanto à capacidade de sorção dentre os teores de resíduo da cinza da casca de arroz incorporados na espuma de PU.

Tabela 14 – Categorias e seus tamanhos amostrais propostos para a análise de variância.

Categoria	Tamanho da amostra
PU Controle	6 amostras
PU-CCA-2-X	6 amostras
PU-CCA-8-X	6 amostras
PU-CCA-20-X	6 amostras

Larson e Farber (2015) estabelecem que a hipótese nula iguala as médias populacionais determinando que suas diferenças são iguais a zero, já a hipótese alternativa ressalta que uma delas é diferente das demais. Os mesmos autores acrescentam que para realizar as análises de variância com um fator é necessário que as amostras:

- precisam ser  $k \geq 3$  e obedeçam uma distribuição normal;
- sejam idenpendentes entre si;
- cada população delas deve ter a mesma variância;

Para realizar a estatística do teste, que compreende parâmetro de Fischer (F), basta preencher a Tabela 15.

Tabela 15 – Resumo dos parâmetros da análise de variância (ANOVA) com um fator.

Variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrados médios	F
Entre	$SS_B = \sum n_i (\bar{x}_i - \bar{\bar{x}})^2$	$g.l.N = k - 1$	$MS_B = \frac{SS_B}{g.l.N}$	$\frac{MS_B}{MS_W}$
Dentro	$SS_W = \sum (n_i - 1) s_i^2$	$g.l.D = N - k$	$MS_W = \frac{SS_W}{g.l.D}$	

Nota:  $\bar{\bar{x}} = \frac{\sum x}{N}$ : média de todos os valores em todas as amostras;  $SS_B$ : soma dos quadrados entre as amostras;  $SS_W$ : soma dos quadrados dentro das amostras;  $MS_B$ : variância entre as amostras;  $MS_W$ : variância dentro das amostras;  $s_i$ : desvio padrão a amostra  $i$ ;  $n_i$ : tamanho da amostra  $i$ ;  $N - k$ : diferença entre a soma do tamanho de todas as amostras (N) e o número de amostras (k).

Fonte: Adaptado de [Larson e Farber \(2015\)](#).

Quanto maior for o valor de F em relação à 1, deve-se rejeitar a hipótese nula de que não há diferença significativa entre as médias, e assumir que ao menos uma delas é diferente das demais, em determinado nível de significância.

Para determinar qual das abordagens apresenta maior diferença significativa em relação às demais, será realizada uma análise de Tukey. Para fins do cálculo, serão utilizadas o número de tratamentos das categorias e o número de repetições de 24 amostras. O método se baseia na diferença mínima significativa (d.m.s.), mostrada na Equação 4.3, entre as médias obtidas nas amostras e seus contrastes definidos pela Equação 4.4.

$$\Delta(d.m.s) = q \times \frac{s}{\sqrt{r}}; \quad s = \sqrt{MS_W} = \sqrt{\frac{\sum (n_i - 1) s_i^2}{N - k}} \quad (4.3)$$

Onde:

q: amplitudes totais estudentizadas em função dos graus de liberdade g.l., atendendo ao nível de significância  $\alpha$ , e do número de médias n (obtidas em tabela);

s: desvio padrão do resíduo dos quadrados médios;

r: número de repetições dentro de cada tipo de tratamento;

$MS_W$ : variância dentro das amostras (resíduo)

$s_i$ : desvio padrão a amostra  $i$ ;

$n_i$ : tamanho da amostra  $i$ ;

$N - k$ : diferença entre a soma do tamanho de todas as amostras (N) e o número de amostras (k).

$$|\hat{Y}_i| \geq \Delta; \quad |\hat{Y}_i| = \hat{m}_i - \hat{m}_j \quad (4.4)$$

Onde:

$\Delta$ : diferença mínima significativa (d.m.s.);

$|\hat{Y}_i|$ : diferença entre as médias de duas amostras;

$\hat{m}_{i,j}$ : médias em cada tratamento;

Keppel e Wickens (2004) esclarecem que caso o módulo da diferença entre as médias das amostras entre si forem superiores à diferença mínima significativa da Equação 4.4, se diz que tais amostras se encontram fora da hipótese nula, ou seja, se diferem entre si.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Resultados de caracterização

A cor da CCA possui tom cinza escurecido, podendo ser uma evidência da presença de carbono após o processo de degradação térmica que o resíduo foi submetido mencionado por [Assi et al. \(2020\)](#), [Zou e Yang \(2019\)](#), [Genieva et al. \(2012\)](#). Segundo [Soltani et al. \(2015\)](#), a reação eutética entre a sílica e os óxidos alcalinos, especialmente o potássio, estabelece a remanescência do carbono na sílica fundida e afeta a velocidade de cristalização em CCA tratadas termicamente. A imagem das sínteses das amostras da espuma de PU Controle e dos compósitos conforme as premissas presentes na metodologia estão mostradas na Figura 35. Percebe-se pelo aspecto visual a influência do teor crescente da CCA nos compósitos. A preparação dos compósitos com incorporação de 2% e 8% de CCA ofereceu melhores condições de síntese em comparação ao material com 20% de resíduo, pois no momento da síntese houve maior dificuldade em homogeneizar a CCA nos reagentes, mesmo com a aplicação de 1000 rpm do misturador por 2 min. Foi necessário regular manualmente as rotações na agitação, começando em velocidades mais baixas de giro da hélice no misturador até chegar a 1000 rpm. [Szycher \(2012\)](#) informou a dificuldade de homogeneizar as espumas de PU incorporadas com carga inorgânica como carbonatos de cálcio, sulfato de bário ou areia.

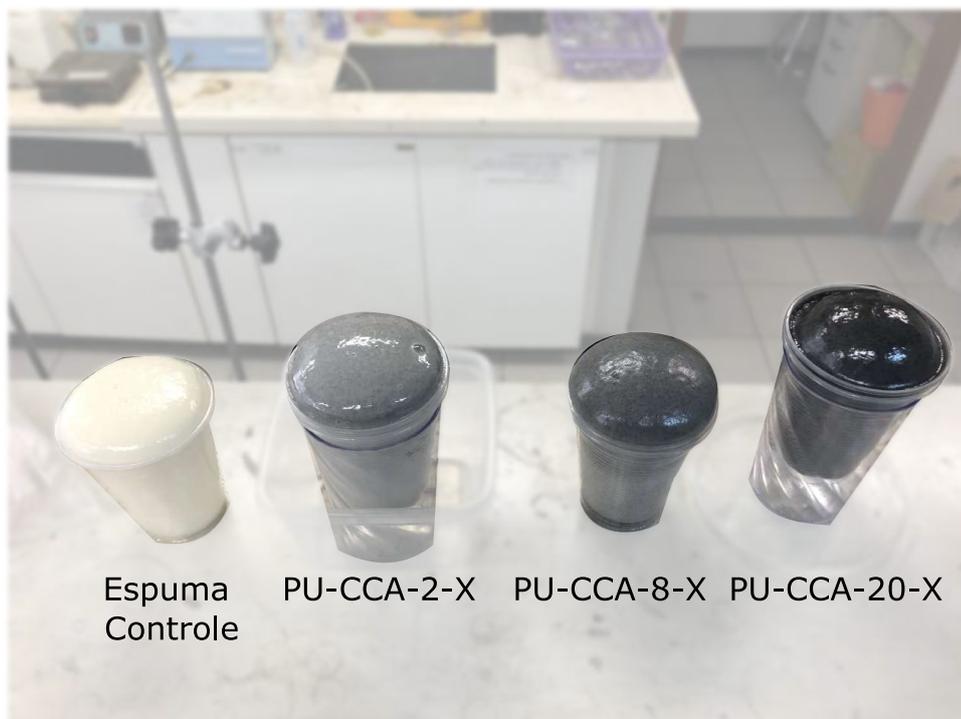


Figura 35 – Amostra de espumas e compósitos preparados nos recipientes de polipropileno.

#### 5.1.1 Área superficial específica

O resíduo de CCA apresentou na Figura 36 isoterma de adsorção de  $N_2$  do tipo II. Tal curva de adsorção é característica para verificação de fisissorção em materiais macroporosos.

Segundo os parâmetros do modelo BET-multiponto, a área superficial específica da CCA ficou em  $5,6 \text{ m}^2/\text{g}$ , apresentando valores próximos a Severo et al. (2020), Fernandes et al. (2017a), Chai et al. (2018), no entanto, cerca de 20 vezes menores que os verificados por Zou e Yang (2019), Azat et al. (2019), Ahmaruzzaman e Gupta (2011), Foo e Hameed (2009). Kieling (2016), Prasara-A e Gheewala (2017) que estabelecem que a variação da superfície específica do resíduo se dá pela temperatura no tratamento térmico da CCA e o aumento no tempo de moagem. Kenes et al. (2012) reforçam que baixas temperaturas empreendidas no tratamento térmico da casca de arroz geram CCA com baixos valores de área superficial específica. O valor do diâmetro médio dos poros da cinza da casca de arroz foi de  $0,3 \text{ nm}$  segundo o método BJH (Barrett-Joyner-Halenda), e utilizando o modelo NLDFT(Non-Local Density Functional Theory) a média de diâmetros encontrada foi de  $1,8 \text{ nm}$ , próximos aos resultados de CCA estudados por Azat et al. (2019). O volume médio de poros na CCA determinado pelo modelo BJH foi de  $1,9 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$ , sendo o valor para o volume médio dos poros de  $7,6 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$ , inferiores aos encontrados em Soltani et al. (2015), Ahmaruzzaman e Gupta (2011). O diâmetro dos poros e seus respectivos volumes se apresentaram abaixo dos valores informados na Tabela 2, contudo Azat et al. (2019) afirmam sobre a influência de variedades da casca de arroz que resultam em cinzas com parâmetros com elevada variância dentre os presentes na literatura. Soltani et al. (2015), Fernandes et al. (2017a), Severo et al. (2020) esclarecem que óxidos de potássio presentes na CCA interferem no tamanho das partículas do resíduo durante o processo de pirólise, agregando a sílica por meio de aceleração de cristalização da cristobalita.

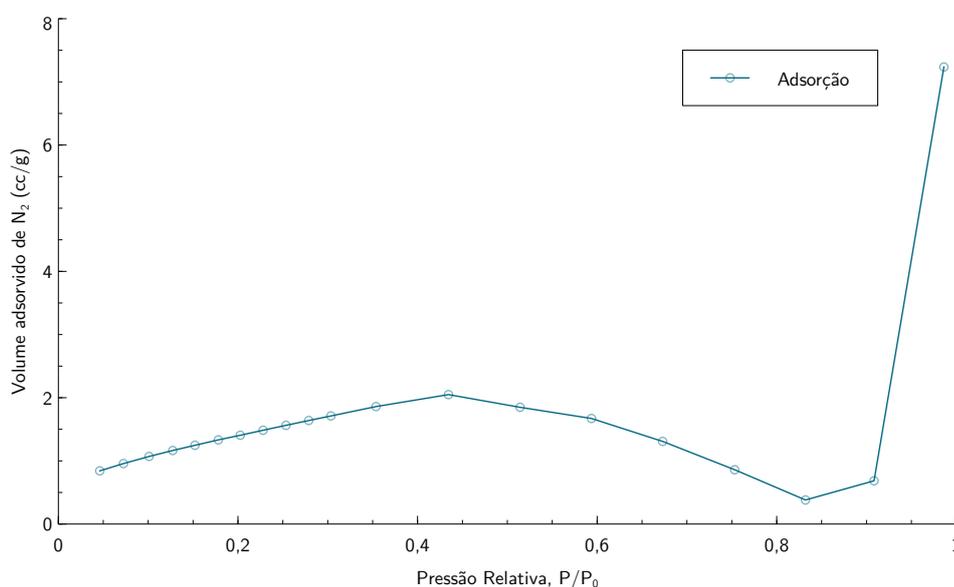


Figura 36 – Gráfico de sorção e dessorção gasosa do resíduo CCA.

### 5.1.2 Difratomia de raios X (DRX)

O padrão da análise difratométrica da CCA está mostrado na Figura 37. O resíduo apresentou estruturas de cristobalita na forma cristalina da sílica, apontados por Gomes et al. (2016), Fernandes et al. (2017b), Zou e Yang (2019) como consequência da degradação térmica

do resíduo se dar acima da temperatura de cristalização da  $\text{SiO}_2$ , ou por contaminações de espécies cristalinas envolvidas no tratamento térmico aplicado à CCA provocando a aceleração de cristalização apontada por [Soltani et al. \(2015\)](#), [Fernandes et al. \(2017b\)](#), [Severo et al. \(2020\)](#).

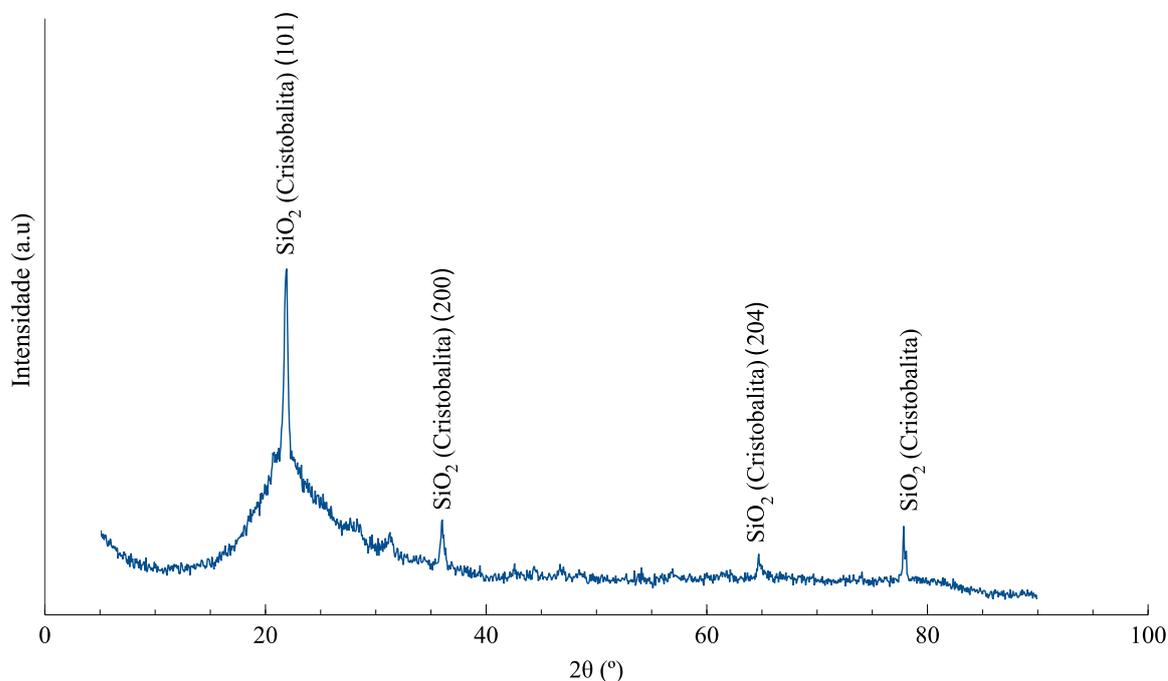


Figura 37 – Difratometria de raios X da CCA.

A região de ângulo  $2\theta$  com valor  $22^\circ$  é também observada em resíduos de CCA submetidos a tratamentos térmicos observados em [Azat et al. \(2019\)](#), [Assi et al. \(2020\)](#), [Chen et al. \(2015\)](#), [Gomes et al. \(2016\)](#), [Pouey \(2006\)](#), [Kieling \(2016\)](#). [Ahmaruzzaman e Gupta \(2011\)](#) estabelecem que a ampla banda próxima a  $2\theta \approx 20^\circ$  corresponde à matéria orgânica calcinada ou sílica amorfa. Em comparação com os padrões difratométricos apresentados por [Soltani et al. \(2015\)](#), o padrão da Figura 37 pode ser interpretado como um intermediário entre os resultados de DRX de amostras de CCA que passaram por degradação térmica entre as temperaturas de  $700^\circ\text{C}$  e  $900^\circ\text{C}$ . Os mesmos autores salientam a redução do potencial de sorção de CCA que apresentam picos cristalinos mais pronunciados pela influência na diminuição da sua área superficial específica.

### 5.1.3 Fluorescência de raios X (FRX)

O resultado da análise semiquantitativa dos compostos químicos presentes na CCA evidenciou na Tabela 16 o predomínio de silício na composição, fato constatado nos dados presentes em [Azat et al. \(2019\)](#), [Zou e Yang \(2019\)](#), [Soltani et al. \(2015\)](#), [Ahmaruzzaman e Gupta \(2011\)](#).

Tabela 16 – Resultado da fluorescência de raios X da CCA.

Composto químico	Teor %
SiO <sub>2</sub>	94,0
K <sub>2</sub> O	2,0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,0
CaO	0,8
MgO	0,5
MnO	0,4
Cl	0,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,0 x 10 <sup>-2</sup>
SO <sub>3</sub>	1,0 x 10 <sup>-2</sup>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,0 x 10 <sup>-2</sup>

Nota: A análise não contou com a determinação do teor de carbono presente na amostra de CCA, sendo os percentuais acima referentes somente à fração inorgânica.

Assim como em [Zou e Yang \(2019\)](#), [Severo et al. \(2020\)](#), os percentuais elevados dos óxidos predominantes, principalmente os de potássio e fósforo, presentes na análise elementar na amostra de CCA podem estar ligados ao tipo de solo e a quantidade de fertilizante<sup>1</sup> utilizada no processo de crescimento do grão de arroz. O valor baixo da área superficial específica da CCA analisada neste estudo pode ser consequência da relativa quantidade de óxido de potássio, o qual segundo [Soltani et al. \(2015\)](#), [Severo et al. \(2020\)](#) tal óxido realiza um efeito de agregação pela aceleração da cristalização da sílica quando em processo de degradação térmica por meio de pirólise.

#### 5.1.4 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros do resíduo de cinza da casca de arroz do PU Controle e do compósitos estão mostrados na Figura 38. A CCA apresentou picos na região de número de onda de 1097 cm<sup>-1</sup>, 795 cm<sup>-1</sup> e 453 cm<sup>-1</sup>. [Azat et al. \(2019\)](#) pontuam que o pico pronunciado de 1095 cm<sup>-1</sup> na amostra de CCA indica vibrações de fases altamente condensadas de grupos siloxanos (Si-O). [Ahmaruzzaman e Gupta \(2011\)](#), [Kieling \(2016\)](#) evidenciam que os grupos funcionais (Si-H) vibram na região de número de onda equivalente a 793 cm<sup>-1</sup>. [Liou e Liou \(2021\)](#) ressaltam a proeminência de picos próximos a 3400 cm<sup>-1</sup> resultado de vibrações de vários grupos hidroxilas, além de [Ahmaruzzaman e Gupta \(2011\)](#) denotarem a presença de silanóis em regiões de banda 2800 cm<sup>-1</sup> e 3700 cm<sup>-1</sup> com pequenas bandas próximas a 3400 cm<sup>-1</sup> e 2920 cm<sup>-1</sup>, não sendo observados tais aspectos na análise da amostra de CCA utilizada. O PU Controle apresentou pico ligeiramente maior em intensidade perante os compósitos na banda de ligação (N-H) em 3311 cm<sup>-1</sup> evidenciando maior presença destas ligações. Na banda de número de onda de 1058 cm<sup>-1</sup> registrou-se vibrações de grupos (Si-O-Si) resultante da utilização do surfactante de silicone, sendo estes picos mais pronunciados nos compósitos afetados pela presença da CCA. Na região

<sup>1</sup> NPK - É a base para uma classe de fertilizantes com diferentes concentrações de nitrogênio proveniente de uréia, fósforo originado pela reação de rochas fosfáticas com ácidos fortes e potássio oriundo de cloreto de potássio usada como fonte de macronutrientes para diferentes culturas.

de banda  $1184\text{ cm}^{-1}$  evidenciou-se a presença dos grupos carbonila acompanhados por radicais etér. O que se viu para os compósitos para estes compostos foi sua presença na região de  $1215\text{ cm}^{-1}$ . Em outra posição do espectro o mesmo efeito foi percebido para carbonilas, sendo em  $1695\text{ cm}^{-1}$  observadas vibrações de carbonila no PU Controle e em  $1707\text{ cm}^{-1}$  estiramentos observados nos compósitos.

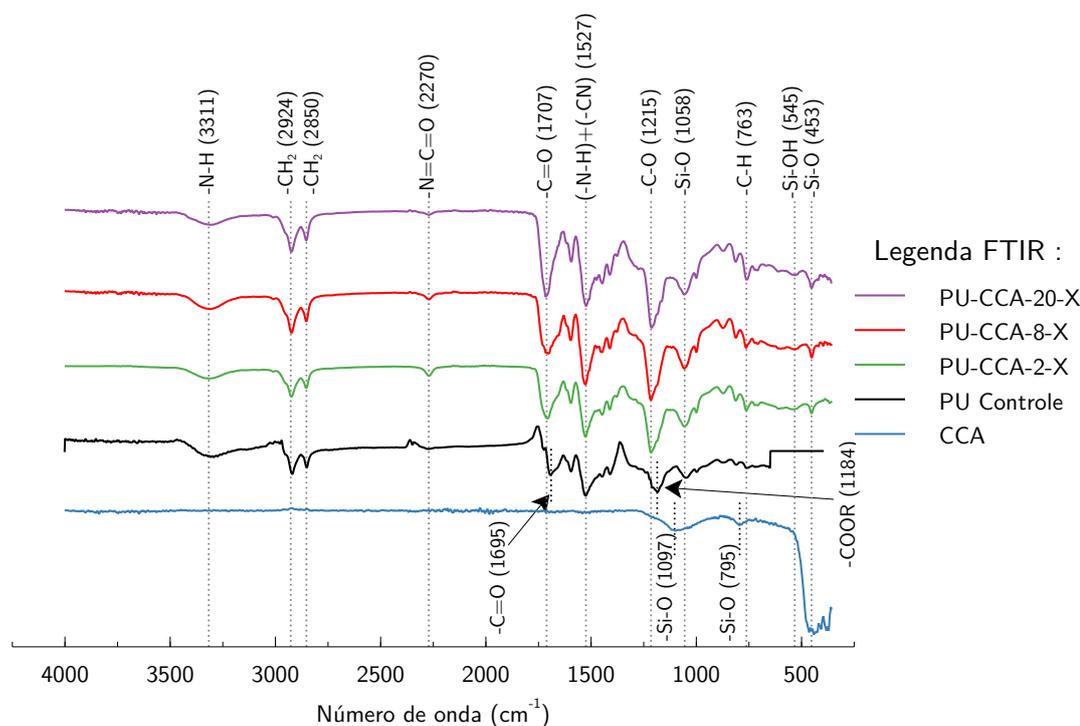


Figura 38 – Espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier da CCA.

O compósito com carga de CCA em 2% da massa de polióis apresentou picos nas bandas  $3315\text{ cm}^{-1}$  e  $1527\text{ cm}^{-1}$  relacionadas às vibrações dos radicais (N-H) presentes nos grupos uretanos, evidenciados também nas caracterizações da CCA em [Lyu et al. \(2019\)](#), [Almeida \(2017\)](#), [Cakić et al. \(2019\)](#). A análise mostrou que encontram-se presentes também os grupos siloxanos estabelecidos pelas vibrações de deformação nas bandas mostradas na Tabela 38. [Pergal et al. \(2021\)](#) informam sobre a existência de pico na banda de  $2270\text{ cm}^{-1}$  relativa a presença de grupos isocianato na matriz polimérica e que denota o modo incompleto de consumo do reagente na síntese dos compósitos, fato que não ocorreu com a espuma de PU Controle.

Conforme as observações feitas por [Li et al. \(2021\)](#), [Nandiyanto et al. \(2019\)](#), [Almeida \(2017\)](#), [Mistry \(2009\)](#), [Stuart \(2004\)](#) os principais grupos funcionais identificados nos materiais analisados estão organizados na Tabela 17.

Tabela 17 – Faixa de vibrações por grupos funcionais na região de radiação infravermelha.

Grupo Funcional	Banda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Tipo	Intensidade
-N=C=O	2240-2275	Estiramento	Variável
-NH	2240-2275	Estiramento simétrico	Médio a forte
(-NH) + (-C-N)	2240-2275	Deformação	Forte
-CH <sub>2</sub>	2915-2940	Estiramento	Médio
-C=O	1670-1710	Estiramento	Forte
-C-O	1200-1275	Estiramento	Variável
-(C=O)-O-R	1185-1175	Estiramento	Variável
-Si-O	830-1100	Deformação	—
Arom.-H	600-810	Deformação	—
-Si-O-Si	600-810	Deformação	—
-Si-O-Si	≈470	Deformação	—

Fonte: Adaptado de Stuart (2004), Mistry (2009), Nandiyanto et al. (2019), Li et al. (2021), Almeida (2017).

### 5.1.5 Microtomografia de raios X ( $\mu\text{Ct}$ )

Os resultados do emprego da técnica de caracterização por microtomografia de raios X estão mostrados nas Figura 39, 40 e 41. A Figura 39 mostrou que a espuma de PU Controle apresentou em sua matriz polimérica maiores frequências para uma faixa ampla de diâmetro médio dos poros dentre as amostras analisadas.

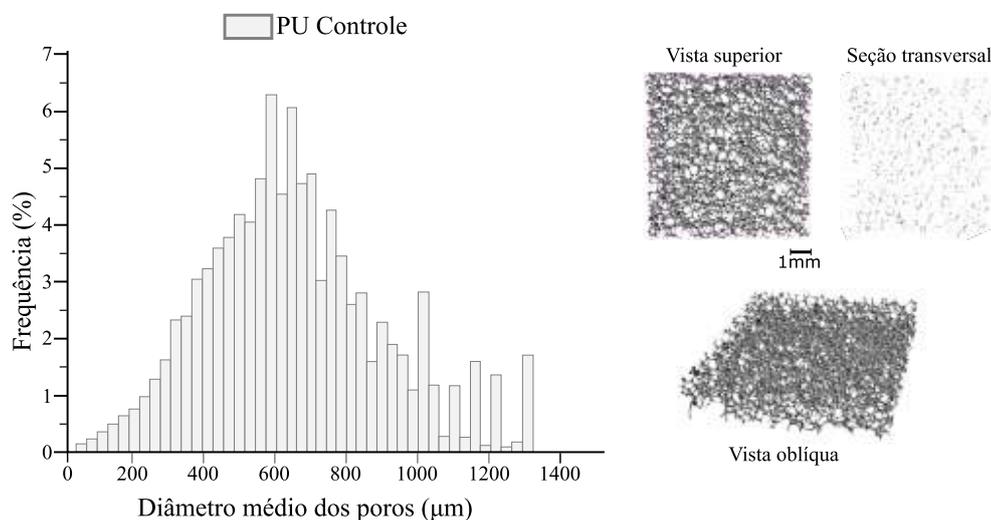


Figura 39 – Microtomografia para a espuma PU Controle.

A Figura 40 mostra que a distribuição espacial de resíduo de CCA na matriz polimérica foi satisfatória dada a textura uniforme da representação em 3D, consequência do modo de mistura da CCA com os reagentes no processo de síntese dos compósitos. O compósito de PU-CCA-8-X apresentou o menor diâmetro médio dos poros dentre as amostras analisadas e também obteve maior uniformidade do diâmetro médio dos poros.

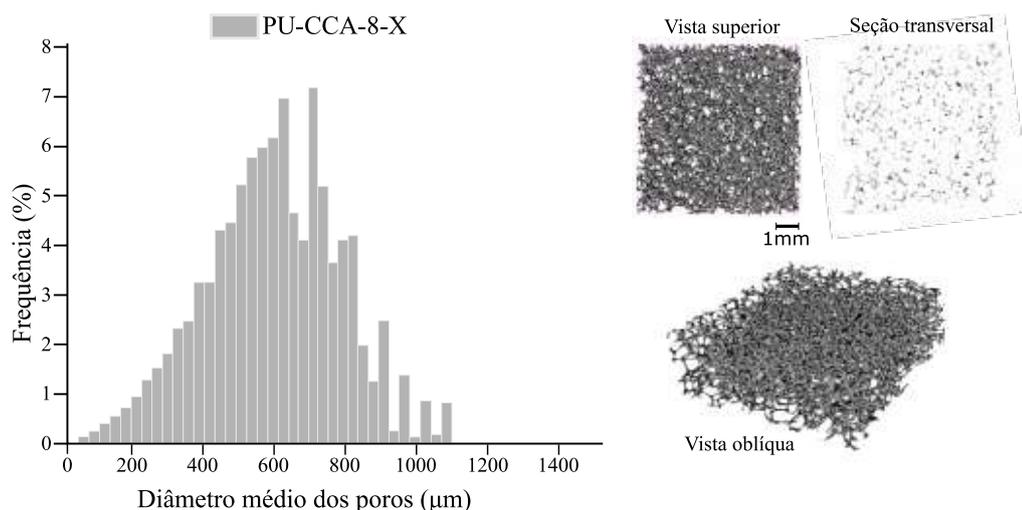


Figura 40 – Microtomografia para o compósito com 8% de CCA incorporada.

A Figura 41 mostrou tom mais escuro e uniforme para o compósito PU-CCA-20-X na textura da representação 3D do que para o compósito com 8% de teor de CCA, evidenciando que a incorporação do resíduo de CCA manteve sua distribuição homogênea na matriz. A amostra de PU-CCA-20-X apresentou aumento do diâmetro médio dos poros, além de descontinuidade .

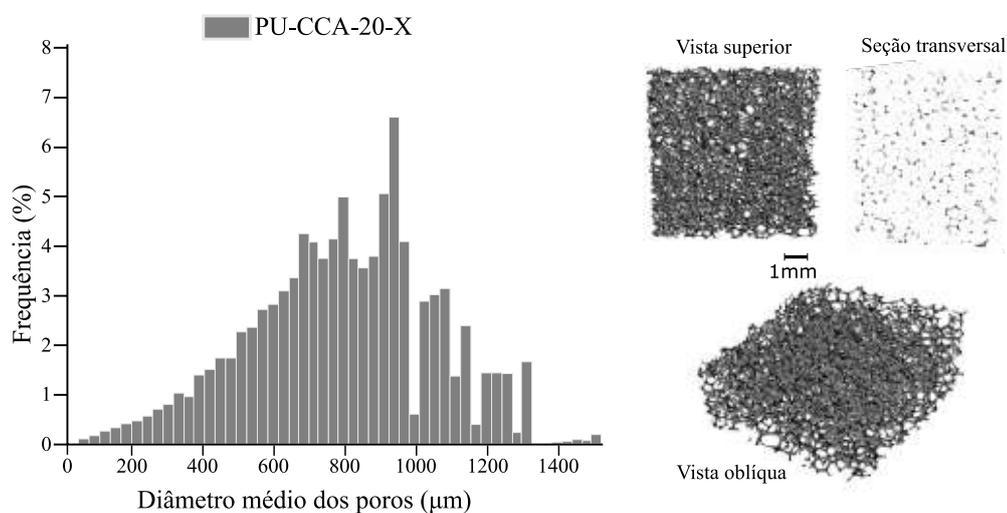


Figura 41 – Microtomografia para o compósito com 20% de incorporação de CCA na matriz polimérica.

Foi possível perceber que para diâmetros médios dos poros inferiores à mediana as amostras analisadas apresentam aspecto contínuo, ou seja nenhuma faixa de diâmetro ficou sem registro de frequência. No entanto, quando estes vazios tiveram diâmetros médios maiores observam-se descontinuidades em todas as amostras.

Com base nos dados extraídos da  $\mu$ Ct, evidenciou-se o elevado percentual de porosidade aberta dos compósitos, conforme os parâmetros mostrados na Tabela 18, e ressalta o favorecimento na sorção de substâncias contidas em meio aquoso dada a interconectividade

satisfatória para o contato de solutos com a área superficial presente, assim como evidenciado nos trabalhos de Almeida (2017), Almeida et al. (2018).

A pouca variabilidade da porosidade fechada foi constatada nos compósitos em relação a Espuma Controle, mesmo com a inserção de resíduos na matriz polimérica, também destacado por Leszczyńska et al. (2020). A Tabela 18 mostra a tendência no aumento da espessura média das paredes dos compósitos com o aumento do teor de CCA incorporada. Nikkhah et al. (2015) ressaltam o fato da melhor estruturação dos compósitos quando a espessura média das paredes de matrizes do poliuretano sofrem aumento pela presença de materiais de preenchimento, e que favorecem a capacidade de sorção de óleos derivados de petróleo.

A distribuição de frequências dos vazios para a espuma PU Controle evidenciou-se mais concentrada em torno do valor de 656  $\mu\text{m}$ , mostrada na Tabela 18, sendo que a maioria dos poros está compreendida entre os diâmetros de 500  $\mu\text{m}$  e 700  $\mu\text{m}$ . Em relação aos aspectos morfológicos relacionados aos vazios, o compósito com carga de CCA de 8% apresentou conformidade aos valores observados apresentados pela espuma PU Controle, com média do diâmetro dos poros de 591  $\mu\text{m}$ , sendo a discrepância destacada pela ausência de vazios superiores a 1100  $\mu\text{m}$  no compósito. Já o compósito com 20% de carga de CCA teve uma média de diâmetros dos poros maior, no valor de 806  $\mu\text{m}$ , com certa descontinuidade da distribuição dos poros para aos diâmetros em torno dos 900  $\mu\text{m}$ .

Tabela 18 – Parâmetros estruturais obtidos por meio de  $\mu\text{Ct}$ .

Material / Compósito	Espessura média ( $\mu\text{m}$ )	Diâmetro médio dos vazios ( $\mu\text{m}$ )	Porosidade fechada (%)	Porosidade aberta (%)
PU Controle	57	656	0	97
PU-CCA-8-X	69	591	0	95
PU-CCA-20-X	83	806	0	96

#### 5.1.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS)

As imagens obtidas por MEV para o resíduo da cinza da casca de arroz estão mostradas na Figura 42. A morfologia das partículas do resíduo denota-se pelo amorfismo, com irregularidades, agregações de partículas e também presença de mesoporos, conforme observações em CCA relatadas por Azat et al. (2019), Kieling (2016), Correa (2020), as quais favorecem o processo de sorção.

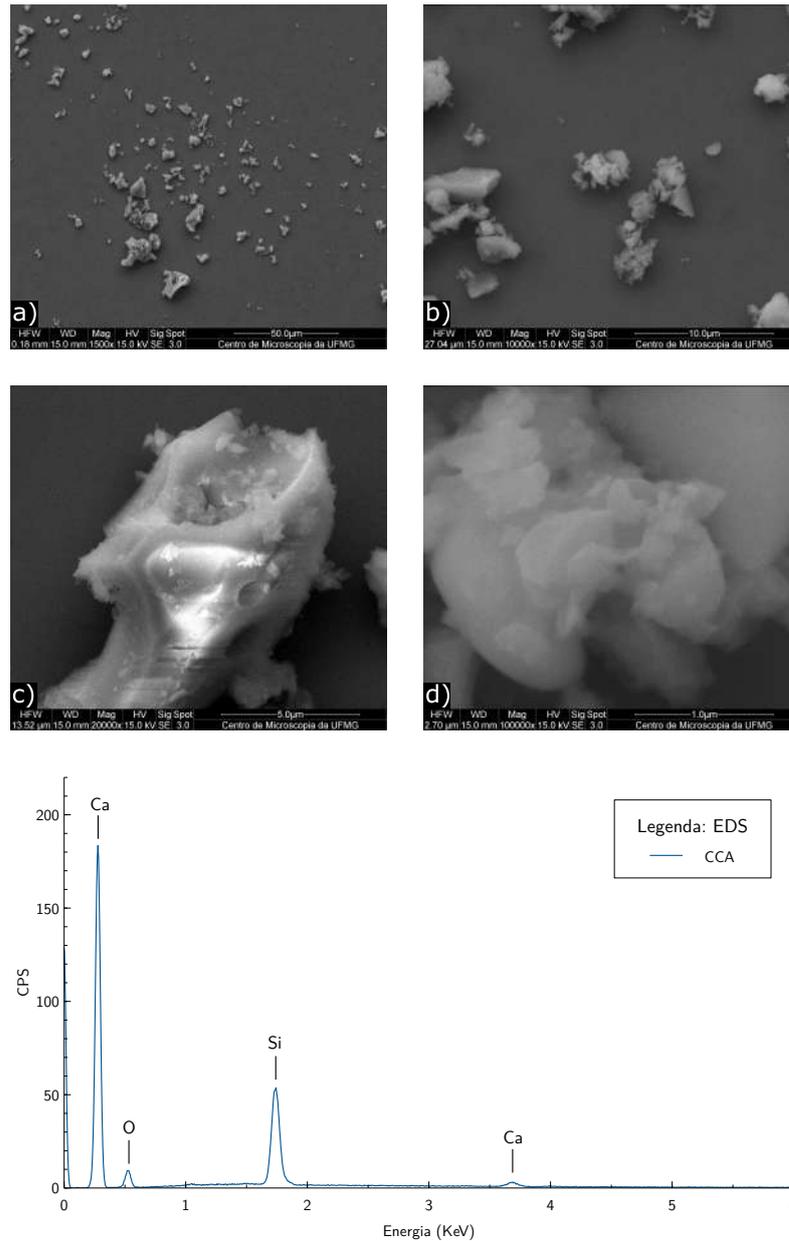


Figura 42 – Microscopia eletrônica de varredura na CCA com ampliações de: a)1.500x, b)10.000x, c)20.000x, d)100.000x, e resultado de análise elementar semiquantitativa do resíduo CCA por meio de EDS

A preparação da amostra de CCA para análise por EDS se deu com a dispersão em substrato de silício metálico, o que comprometeu qualitativamente a determinação do silício de acordo com a técnica empregada. Para [Azat et al. \(2019\)](#) a presença de elevada intensidade do cálcio na CCA pode ser proveniente de impurezas que ocorrem no tratamento térmico do resíduo, levando a purzas relativamente baixas de  $\text{SiO}_2$  no resíduo. No trabalho realizado por [Chen et al. \(2015\)](#) que caracterizou CCA proveniente de leito fluidizado houve a presença além do cálcio, mas também de potássio e ferro.

As observações da morfologia do PU controle estão dispostas na Figura 43. Evidencia-se a presença da porosidade aberta na matriz polimérica, aspecto que tende a favorecer fenômenos

ligados a sorção, o que corrobora com os resultados alcançados por Almeida (2017), Almeida et al. (2018), Bonab et al. (2019). As células possuem formatos irregulares e diâmetros de poros variáveis, assim com os observados em Almeida (2017), Bonab et al. (2019).

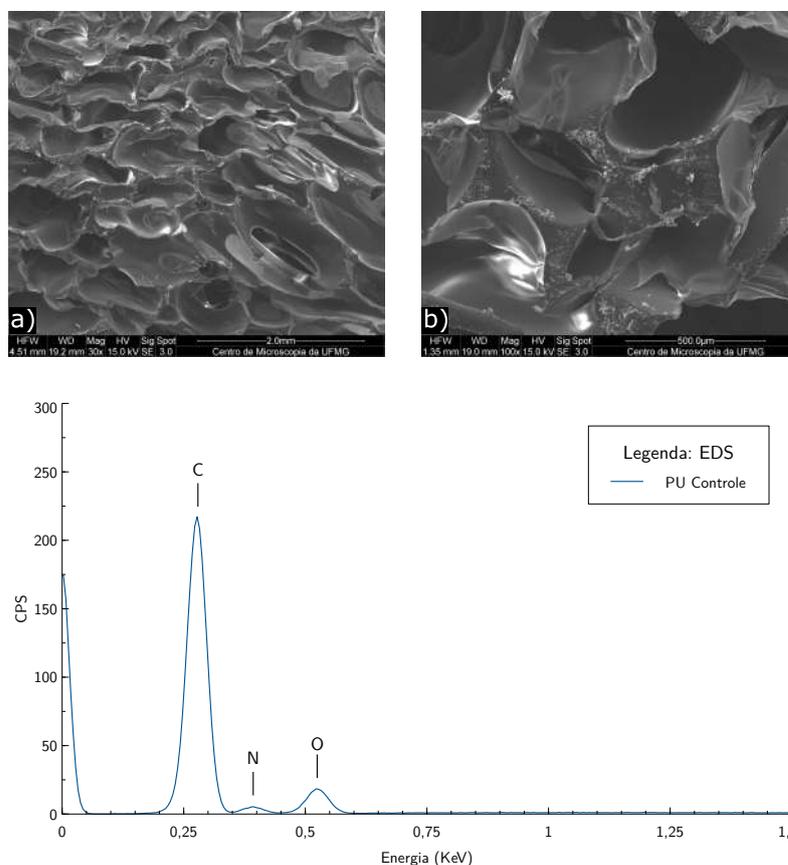


Figura 43 – Imagens de MEV do PU Controle com as ampliações que se seguem: a) 30x, b) 100x, e determinação elemental do polímero semiquantitativa por EDS.

Pela diferença entre as intensidades de energia atribuídas ao carbono em relação aos outros elementos da amostra de espuma controle, sua maior ocorrência se dá pela presença nos grupos aromáticos e alifáticos provenientes dos reagentes para a síntese do PU. Os menores picos de detecção de energia relativos ao oxigênio e nitrogênio tem origem nas carbonilas, hidroxilas, aminas e cianatos que formam os compostos uretânicos.

A morfologia obtida por MEV do compósito com incorporação de 2% de CCA na matriz polimérica de PU se encontra na Figura 44. A deposição de partículas do resíduo nas paredes da célula do PU se assemelharam às observadas em Bonab et al. (2019), Bui et al. (2020), em que houve a presença de sílica calcinada em sítios polares da superfície do polímero de PU.

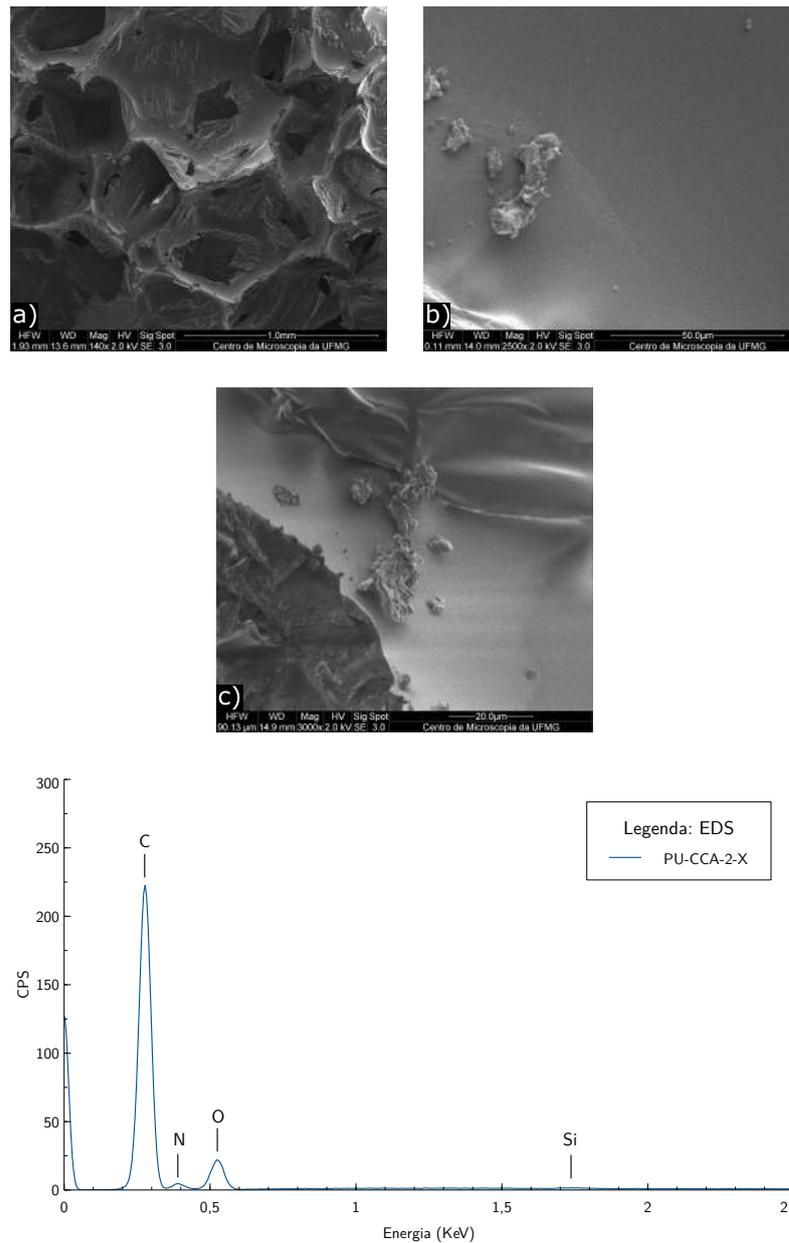


Figura 44 – Imagens de MEV com as ampliações que se seguem: a) 140x, b)2500x, c)3000x, e determinação elemental semiquantitativa por EDS do compósito PU-CCA-2-X.

A análise dos elementos por meio do EDS no compósito de PU com teor de 2% de CCA mostrou a presença do silício, que se encontra aderido às paredes da células do polímero constituindo o compósito, e os picos dos elementos carbono, oxigênio e nitrogênio seguiram a mesma proporcionalidade observadas na análise da espuma de PU controle.

A Figura 45 evidencia os tamanhos distintos de cinzas presentes na superfície e no interior do compósito PU-CCA-8-X e mostra a incorporação destas partículas amorfas de CCA na matriz de poliuretano, de forma semelhante às partículas de CCA nos compósitos propostos por Bui et al. (2020).

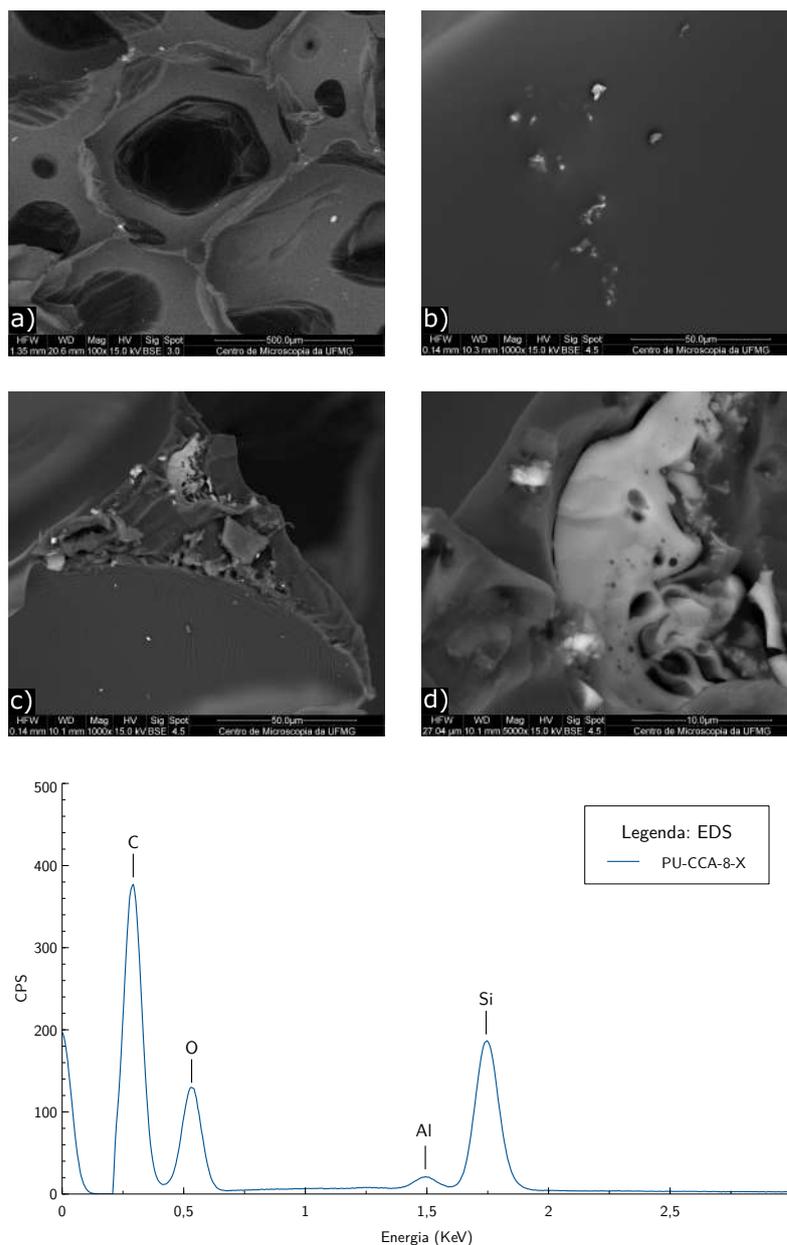


Figura 45 – Imagens de MEV com as ampliações que se seguem: a) 100x, b)1000x, c)1000x, d)5000x, e determinação elemental semiquantitativa por EDS do compósito PU-CCA-8-X.

O resultado da análise semiquantitativa pela espectroscopia por dispersão de energia pronunciou pico mais acentuado do elemento silício, além da presença de alumínio que foi observado na forma de óxido no resultado da fluorescência mostrado na Tabela 16. O pico de nitrogênio observado na amostra de PU-CCA-2-X foi suprimido pelos picos mais intensos de carbono e oxigênio, possivelmente pela presença de maior intensidade relacionada ao óxido de sílica.

O resultado da análise por MEV do compósito PU-CCA-20-X está presente na Figura 46. A porosidade aberta presente corrobora com os valores obtidos na análise de  $\mu$ Ct. A Figura 46 também evidencia a incorporação de CCA na matriz polimérica contendo um mapa de composição elemental seletiva entre os dois elementos mais abundantes na porção da amostra

contendo CCA e matriz polimérica.

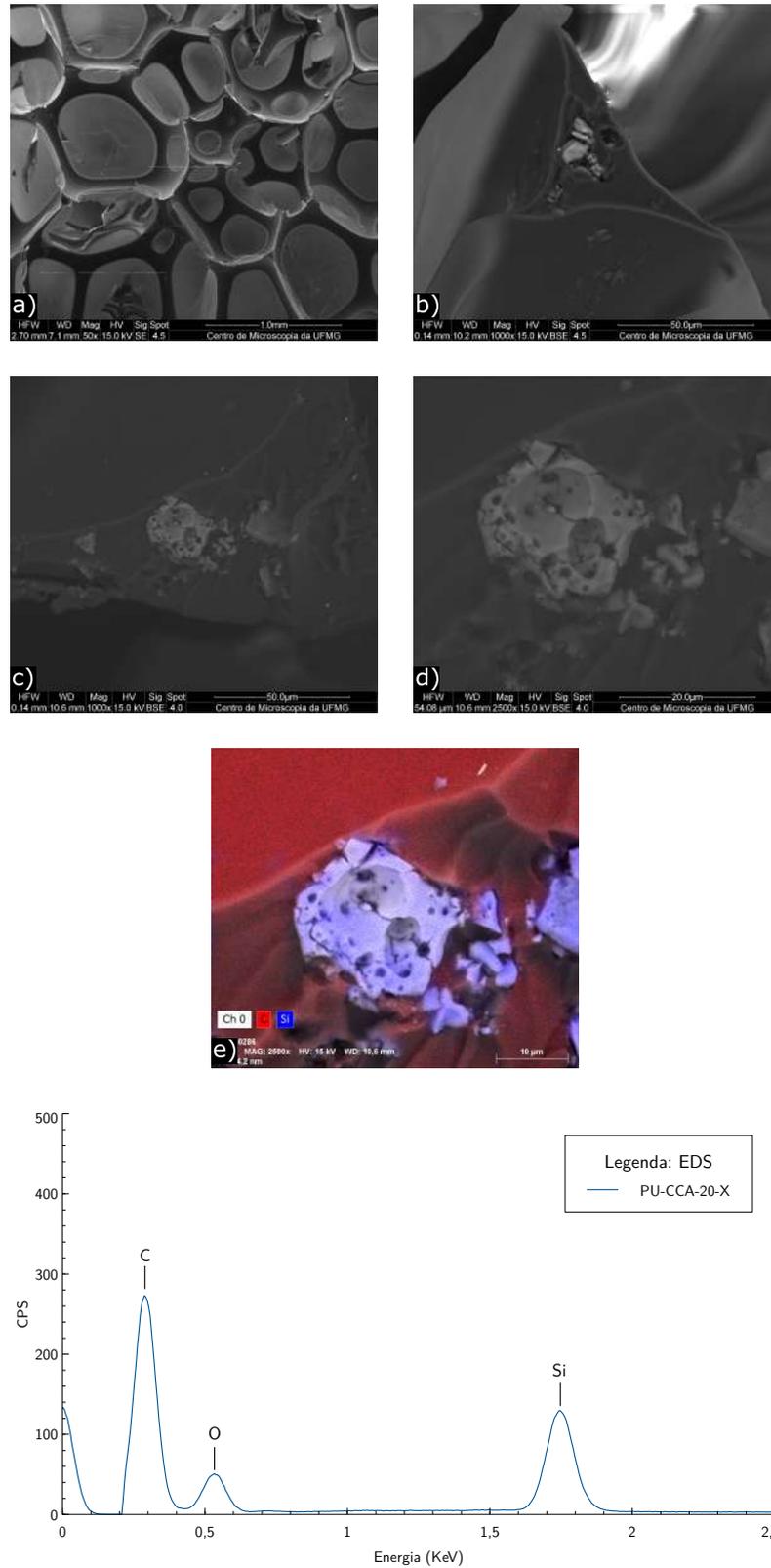


Figura 46 – Imagens de MEV com as ampliações que se seguem: a) 50x, b)1000x, c)1000x, d)2500x, e) mapa colorimétrico elementar de carbono e silício, e deteminação elementar semiquantitativa por EDS do compósito PU-CCA-20-X.

Os resultados de EDS dos compósitos mostraram direta proporcionalidade entre o aumento na intensidade do silício e de oxigênio, evidenciando que a sensibilidade de um elemento era vinculada ao outro devido a presença de sílica SiO<sub>2</sub>.

A análise por EDS dos compósitos PU-CCA-20-X constatou a continuidade dos elementos carbono, oxigênio e silício e também a supressão do pico de nitrogênio observado no compósito PU-CCA-8-X, também devido à elevação no teor de sílica no material.

Em todas as amostras analisadas no EDS ocorreram picos menos pronunciados de potássio, cálcio, magnésio, ferro, manganês e alumínio. Estes elementos percebidos corroboram com a presença dos óxidos evidenciados no FRX da Tabela 16.

É importante salientar que as Figuras 45 e 46 evidenciam o aumento da espessura média das paredes dos compósitos observada na  $\mu$ Ct de raios X.

#### 5.1.7 Termogravimetria (TG) e Termogravimetria derivada (DTG)

A análise térmica mostrou que a amostra de CCA experimentou pouca perda de massa da CCA com o avanço da temperatura na TG, visto que o material já experimentou calcinação prévia devido ao tratamento térmico, além de ser composto mais de 90% por sílica, fato ressaltado por [Azat et al. \(2019\)](#), [Attia et al. \(2015\)](#), [Boonsong e Khaokong \(2022\)](#). [Shen et al. \(2021\)](#) informam da elevada energia de dissociação observado nos siloxanos e que confere a sílica elevada estabilidade térmica em altas temperaturas.

Os resultados da termogravimetria da espuma de PU Controle mostrados na Figura 47 também evidenciou os três estágios de perda de massa característicos das espumas de poliuretano, conforme visto em [Pergal et al. \(2021\)](#), [Behnam et al. \(2018\)](#), [Cakić et al. \(2016\)](#), [Zafar e Sharmin \(2012\)](#). O primeiro estágio de perda de massa terminou em 330°C e degradou termicamente 40% da espuma, e compreendeu da perda de compostos uretano e uréia, aminas e isocianatos conforme citado por [McKenna e Hull \(2016\)](#). O segundo estágio de perda de massa foi relacionada a transformação em fase gasosa dos segmentos flexíveis do composto poliól poliéster e se estendeu até a temperatura de 417°C, verificado por [Almeida \(2017\)](#) para a mesma matriz polimérica. A mesma autora relata que o terceiro estágio de degradação térmica que termina em torno de 500°C há a degradação de segmentos rígidos poliéster do poliuretano.

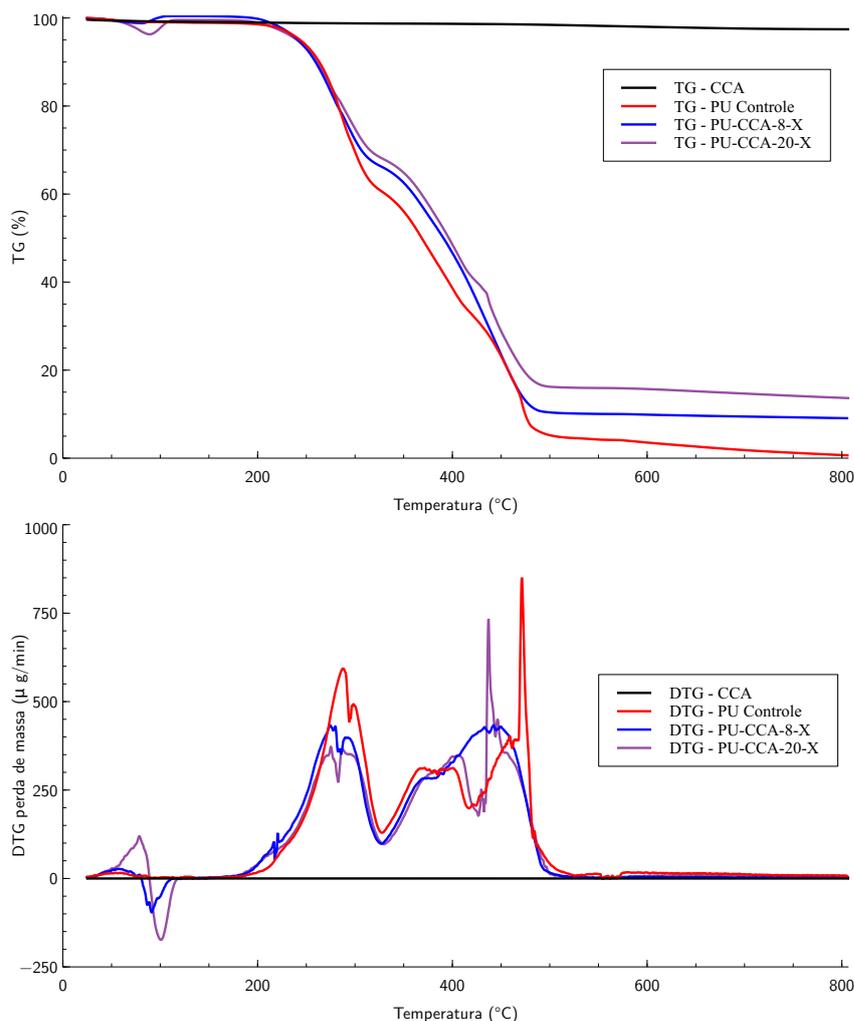


Figura 47 – Termogravimetria e diferencial da espuma de poliuretano e dos compósitos de PU-CCA.

Observa-se na Figura 47 uma proporção direta do teor de resíduo de CCA incorporado aos compósitos evidenciado pelo valor crescente de material remanescente à temperaturas superiores a 500°C, também verificado em Dourbash et al. (2016), Liu e Kwon (2018), Chai et al. (2018) na Figura 26 e mostrado na Tabela 19. Os teores do percentual de resíduo observados na Tabela 19 acompanhou o teor empregado de CCA nas incorporações, principalmente ao compósito de PU-CCA-8-X.

Tabela 19 – Dados extraídos da termogravimetria entre os materiais analisados.

Material	T <sub>10%</sub> (°C)	T <sub>50%</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)	% de resíduo calcinado
CCA	—	—	>800	>97
PU Controle	263,2	368,4	471,5	< 1
PU-CCA-8-X	259,4	390,7	442,7	9,1
PU-CCA-20-X	260,7	396,4	437	13,7

Nota: T<sub>10%</sub>: temperatura em que 10% do material sofreu decomposição térmica por volatilização; T<sub>50%</sub>: temperatura em que metade do peso do material foi decomposto termicamente; T<sub>max</sub>: temperatura em que o material apresenta maior pico exotérmico relativo à perda de massa por unidade de tempo na análise diferencial.

O comportamento de degradação térmica do PU Controle se mostrou próximos aos resultados de degradação de compósito de espuma de poliuretano com casca de arroz vistos em [Phan et al. \(2019\)](#) até a perda de 50% da amostra. Após o primeiro pico endotérmico dos compósitos na termogravimetria diferencial é evidenciado um aspecto de estabilidade e proteção térmica logo após o primeiro estágio de decomposição de compostos voláteis, por volta da temperatura de 315°C. Tal comportamento na curvas de TG e DTG mostram a elevação da temperatura de degradação dos materiais compósitos e suas menores taxas de perda de material na pirólise, sendo que a maior diferença entre temperaturas de decomposição observadas neste intervalo é de 42,3°C para o compósito PU-CCA-20-X seguido pelo compósito de PU-CCA-8-X com 32,8°C com ganhos percentuais de estabilidade próximos de 13% e 10% respectivamente.

[Maia et al. \(2022\)](#) salientam que a estabilidade na pirólise é um parâmetro de energia de ligações envolvidas entre os elementos presentes no material de incorporação e sítios de ligação presentes na matriz polimérica de poliuretano na região dos isocianatos. O comportamento de resistência na degradação térmica mostrado pelos compósitos analisados não foram observados em [Amorim et al. \(2021\)](#), [Martins et al. \(2020\)](#), [Maia et al. \(2022\)](#), ressaltando a importância do histórico prévio de degradação térmica que o resíduo de CCA utilizado neste estudo possui, e que contribui para um melhor desempenho na estabilidade dimensional.

O primeiro estágio de consumo dos compostos voláteis dos materiais representados na Figura 47 mostraram picos de degradação térmica entre 250°C e 300°C, sendo o compósito PU-CCA-20-X o mais estável seguido pelo compósito PU-CCA-8-X, e o menos estável foi a espuma de PU Controle.

O segundo estágio de degradação há a quebra de grupos uretanos formando aminas e olefinas, e nos materiais analisados apresentou temperaturas de maior consumo entre 350°C e 400°C, com estabilidade equivalente entre as amostras, com vantagem para o compósito PU-CCA-8-X frente aos demais. O mesmo aconteceu no terceiro estágio quando há a quebra de grupos éster nos polióis, apresentado na curva de DTG da Figura 47 entre as temperatura de 400°C e 500°C, havendo na curva de DTG menores perdas para o compósito de PU-CCA-8-X.

Os valores empregados na Tabela 19 mostram que quando se tem perda de 10% da massa de cada um dos materiais analisados ocorre tênue redução da estabilidade térmica com o aumento do teor de CCA incorporada ao PU Controle. Contudo em temperaturas as quais se consomem 50% da massa dos materiais analisados é evidenciada maior estabilidade térmica dos compósitos em relação ao PU Controle. Os resultados da Tabela 19 mostram um estabilidade térmica melhor do que os evidenciados em compósitos de PU de estudos feitos por [Son et al. \(2020\)](#).

## 5.2 Resultados de desempenho

### 5.2.1 Ângulo de contato

As observações do ângulo de contato da espuma controle e dos compósitos estão mostradas na Figura 48. Os ângulos de contato observados apresentaram-se variáveis em relação a teores crescentes do resíduo de CCA incorporados à matriz polimérica. O caráter hidrofóbico da espuma controle de PU e dos compósitos foi evidenciado pelo valor  $\theta > 100^\circ$ . Os valores de  $\theta$  se mostraram menores sem a presença da CCA na espuma e para baixos teores de incorporação de CCA em relação aos ângulos verificados para os teores de 8% e 20%. Tais valores indicam a utilização dos compósitos de PU com incorporação da CCA em sorção de contaminantes que possuam comportamento hidrofóbico. Apesar da CCA utilizada neste estudo conter mais de 90% de sílica, segundo a Tabela 16, notoriamente é um material hidrofílico pela presença de grupos siloxanos em sua superfície. Pongdong et al. (2018) verificaram que a superfície prensada de CCA submetida à calcinação de até  $700^\circ\text{C}$  por 6h registrou ângulo de contato  $\theta \approx 100^\circ$ , apesar de ser reconhecidamente um resíduo que tende a ser hidrofílico por conter grupos hidroxilas ou silanóis na superfície, no entanto, foi verificada uma baixa polaridade do resíduo o que explicou o elevado ângulo de contato. Dourbash et al. (2016) evidenciou aumento do ângulo de contato entre a gotículas de água e a superfície de compósitos de poliuretano com teores crescentes de sílica aerogel.

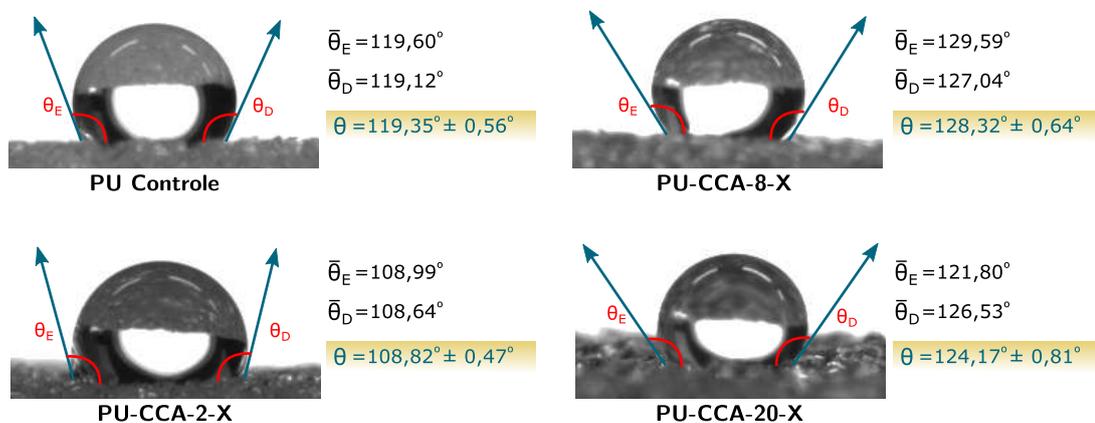


Figura 48 – Medição de ângulo de contato da espuma controle e dos compósitos de PU incorporados com CCA por meio de 10 medições e nível de significância de 5%.

Os valores de ângulo de contato mostrados na Figura 48 podem ser influenciados pelos estados de Wenzel ou de Cassie-Baxter, com contribuição da rugosidade do material quando se eleva o teor de CCA na matriz polimérica de PU.

### 5.2.2 Capacidade de sorção

Os ensaios executados para determinar a fração de óleo diesel sorvida por peso de sorvente da espuma de PU ou dos compósitos de PU-CCA seguiu premissas presentes no ensaio

rápido da norma ASTM F-726/12, presentes nas metodologias Almeida (2017), Amorim et al. (2021), Martins et al. (2020), Mansur e Almeida (2020). A Figura 49 mostra os compósitos utilizados na determinação da capacidade de sorção por meio da Equação 4.1 para o sistema monofásico somente com o óleo diesel.



Figura 49 – Amostras de PU controle e PU-CCA-2-X em cubos e submissão destas em contato com óleo diesel por meio do ensaio rápido da ASTM F-726/12.

A Figura 50 mostra o gráfico resultado do ensaio estático em sistema monofásico que evidenciou a sorção de óleo diesel com o teor crescente de CCA incorporado na matriz polimérica. A menor quantidade de óleo diesel sorvida em função do peso de sorvente dentre as amostras ensaiadas foi de  $3847 \text{ mg.g}^{-1}$  observada na espuma de PU Controle, sendo este um valor muito próximo aos  $3693 \text{ mg.g}^{-1}$  obtidos por Hoang et al. (2018).

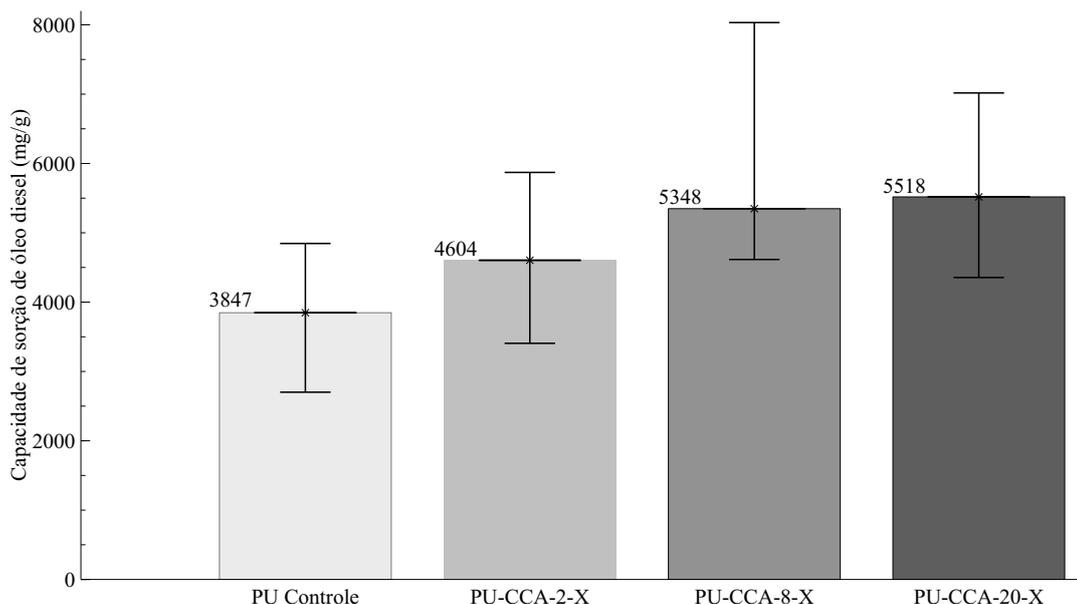


Figura 50 – Sorção de óleo diesel pela espuma de PU e compósitos por meio do ensaio estático rápido da ASTM F726-12.

A diferença das sorções de óleo diesel entre a espuma de PU Controle e o compósito PU-CCA-2-X foi de  $757 \text{ mg.g}^{-1}$ , o que representa um ganho de 19,7% na capacidade de sorção pela incorporação da CCA. A diferença de sorções entre o compósito PU-CCA-8-X e a espuma de PU Controle foi de  $1501 \text{ mg.g}^{-1}$  contribuindo para um aumento de 39% em relação a capacidade de sorção. O compósito PU-CCA-20-X apresentou o melhor desempenho dentre os materiais analisados com ganho de 43,4% em relação à sorção de óleo diesel pela espuma de PU Controle e diferença de sorção em  $1671 \text{ mg.g}^{-1}$ .

A diferença de sorções entre os compósitos PU-CCA-2-X e PU-CCA-8-X foi de  $744 \text{ mg.g}^{-1}$  contribuindo para um aumento de 16,2% em relação a sorção de óleo diesel por peso de sorvente.

Gandara et al. (2020) evidenciaram a tendência linear do aumento da capacidade de sorção de substâncias apolares por fibras *in natura* incorporadas em matriz polimérica de PU. A mesma observação de comportamento linear da capacidade de sorção só aconteceu entre a espuma de PU controle e o compósito PU-CCA-2-X e entre os compósitos PU-CCA-2-X e PU-CCA-8-X. Já entre os compósitos de PU-CCA-8-X e PU-CCA-20-X a diferença cai para um valor de  $170 \text{ mg.g}^{-1}$  indicando uma diminuição da diferença entre as capacidades de sorção de óleo diesel dos compósitos com teores crescentes de CCA. Este fato indica um valor limite de sorção para compósitos com teores de incorporação maior que 20 % na matriz polimérica com as amostras sintetizadas.

Como o tratamento térmico é uma etapa necessária na cadeia de agregação de valor da casca de arroz *in natura*, para a gaseificação em leito fluidizado e geração de energia termoelétrica,

o potencial do compósito do ponto de vista ambiental se mostra promissor com os valores de sorção encontrados para os compósitos produzidos neste estudo.

Comparando os resultados obtidos com outros materiais presentes na literatura e mostrados na Tabela 20, evidencia o compósito de poliuretano com a incorporação de cinza da casca de arroz desenvolvido neste estudo com capacidades equivalentes e superiores à compósitos com incorporações *in natura* vistos em Amorim et al. (2021), Hoang et al. (2018), Maia et al. (2022).

Tabela 20 – Valores de sorção de substâncias apolares em compósitos com matriz polimérica de poliuretano.

Compósito	sorvato	Quantidade sorvida (mg.g <sup>-1</sup> )	Referência
PU + casca de arroz	Óleo diesel	2711 - 12012	Hoang et al. (2018)
PU + bagaço de cana	Óleo vegetal	5400 - 10410	Gandara et al. (2020)
PU + casca de café	Óleo diesel	3000 - 6900	Maia et al. (2022)
PU + lignina	Petróleo leve	3802 - 6591	Mohammadpour e Sadeghi (2020)
PU + fibra de palma	Óleo diesel	< 10090	Martins et al. (2020)
PU + bagaço de malte	Lubrificante, Querosene, e Óleo diesel	< 3811	Amorim et al. (2021)
PU + resíduos de acerola	Lubrificante, Querosene, e Óleo diesel	< 9255	Amorim et al. (2021)
PU + cinza da casca de arroz	Óleo diesel	4064 - 5518	No estudo atual

Kenes et al. (2012) verificaram que a CCA tratada termicamente apresentou valores máximos de capacidade de sorção da ordem de 1500 mg.g<sup>-1</sup> sob condições semelhantes a desempenhadas neste estudo. Tal desempenho corrobora com o efeito sinérgico da matriz de PU atuando conjuntamente com a CCA incorporada.

Mohammadpour e Sadeghi (2020), Hoang et al. (2018) ressaltam sobre a possibilidade de fenômenos de capilaridade de crescimento gradual na sorção em compósitos de PU. Ge et al. (2018), Yu et al. (2016) explicam sobre a influência do diâmetro médio dos vazios ser inversamente proporcional à pressão de intrusão por capilaridade em materiais porosos por meio do modelo de Young-Laplace. Este fato pode estar ligado ao decréscimo da capacidade de sorção, com tendência esperada acima de 6000 mg.g<sup>-1</sup> para o compósito PU-CCA-20-X, e que apresentou maior valor de diâmetro médio dentre os materiais analisados na Tabela 18.

Santos et al. (2017a) atribuíram resultados satisfatórios de sorção de derivados de petróleo por espumas de poliuretano à baixa densidade da matriz polimérica de PU e pela presença de glicóis como extensores de cadeia na composição. Os mesmos autores também observaram melhores desempenho de sorção destes contaminantes orgânicos em compósitos de maior

hidrofobicidade, verificado também para a espuma de PU Controle e os compósitos analisados neste estudo, conforme a Figura 48.

Os resultados da análise estatística (ANOVA) para as amostras contidas na Tabela 14 indicaram o valor de F maior que 1. Esta situação indica que a hipótese inicial do teste de variâncias seja rejeitada. Levando em conta o teores de CCA presentes nos compósitos, estão mostrados na Tabela 21 os valores encontrados na análise estatística.

Tabela 21 – Resultado da análise de variância (ANOVA) com o teor de incorporação de CCA como único fator.

Variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrados médios	F
Entre	13.629.954,46	3	4.543.318,15	<b>4,068</b>
Dentro	22.339.624,50	20	1.116.981,23	

Como o valor "estudentizado" de  $F_{crit}$  com nível de significância de 0,05 é de 3,098 (p-valor=0,021) para os graus de liberdade encontrados constata-se a rejeição da hipótese inicial de que as médias não variam significativamente entre si. Isso leva a investigação de como tais médias de capacidade de sorção se diferem entre si ao ponto de serem consideradas significativamente diferentes. Por meio da análise Tukey obteve-se as comparações entre as diferenças mínimas significativas (d.m.s) e o parâmetro estatístico  $|\hat{Y}|$  mostrado na Equação 4.4. A Tabela 22 mostra que com 8% e 20% de incorporação de CCA nos compósitos já é possível perceber os efeitos do aumento do potencial de sorção dos compósitos sintetizados em relação ao PU Controle.

Tabela 22 – Resultado da análise de Tukey de comparações entre as variâncias.

Comparação entre compósitos	$\Delta$ (d.m.s.)	$ \hat{Y} $	Significância
PU Controle vs PU-CCA-2-X	2021,73	752,83	Não
PU Controle vs PU-CCA-8-X	2021,73	1.854,50	<b>Sim</b>
PU Controle vs PU-CCA-20-X	2021,73	1.711,17	<b>Sim</b>
PU-CCA-2-X vs PU-CCA-8-X	2021,73	1.101,67	Não
PU-CCA-2-X vs PU-CCA-20-X	2021,73	958,33	Não
PU-CCA-8-X vs PU-CCA-20-X	2021,73	143,33	Não

Procedeu-se à determinação da capacidade de sorção de forma estática e dinâmica, segundo o ensaio curto da ASTM F726-12 com amostras cúbicas (1x1x1) cm de PU Controle e de PU-CCA-20-X. Por meio de análise gravimétrica durante o processo de sorção foram obtidas as capacidades de sorção utilizando a Equação 4.1.

Tabela 23 – Gravimetria da capacidade de sorção do PU Controle e do compósito PU-CCA-20-X por meio do ensaio rápido estático da ASTM F726-12

Material	Capacidade sorção estática $mg.g^{-1}$
PU Controle	4878,27
PU-CCA-20-X	4061,89

A análise por termogravimetria pode ser utilizada para determinar a quantidade sorvida de óleos em materiais sorventes, como evidenciado em Almeida (2017), Mansur e Almeida (2020). Levando em consideração que o início da faixa de ebulição do óleo diesel ocorre a partir de 170 °C<sup>1</sup> observa-se na curva de DTG qual a temperatura ocorre o fim do primeiro estágio de decomposição termogravimétrica sinalizado no valor mínimo local em 256°C da taxa de perda do PU Controle com óleo diesel, como mostrado na Figura 51.

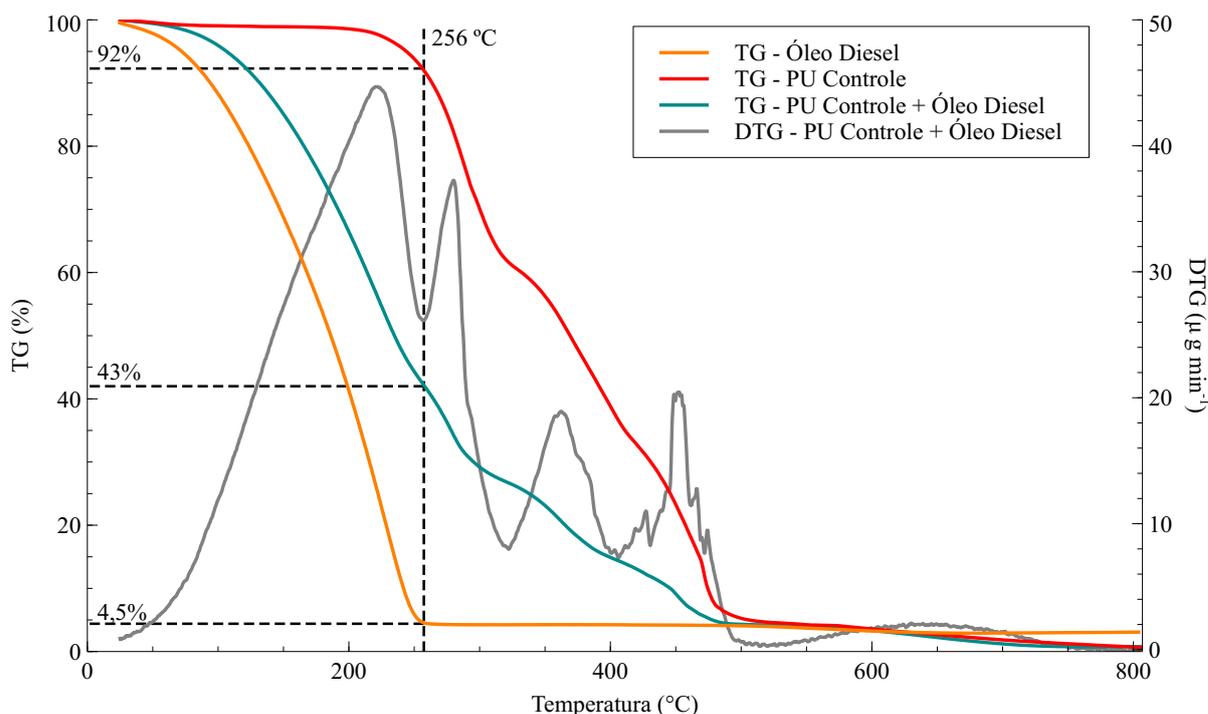


Figura 51 – Análise térmica para determinar a capacidade sorvida de óleo diesel no PU Controle realizada no ensaio rápido estático da ASTM F726-12.

Na temperatura de 256°C a curva de decomposição termogravimétrica indica a remanescência de 43% do conteúdo presente no PU Controle após a sorção com óleo diesel, mostrando que 57% do peso da espuma com o hidrocarboneto foi consumido desde o início da decomposição térmica até a decomposição de quase a totalidade do óleo verificada por sua curva de TG. Esse valor indica que a amostra de PU Controle sorveu cerca 1419 mg.g<sup>-1</sup>.

Realizando a mesma análise para o compósito de PU-CCA-20-X, foi observado na Figura 52 que o compósito se decompôs termicamente cerca de 58,5 % na temperatura de 256°C. Com os dados obtidos a sorção observada para o compósito nesta metodologia foi de 1509 mg.g<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup> Dado extraído da Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico - FISPQ para o óleo diesel S500, fornecido pela PETROBRAS. Acesso em: 18 maio de 2023.

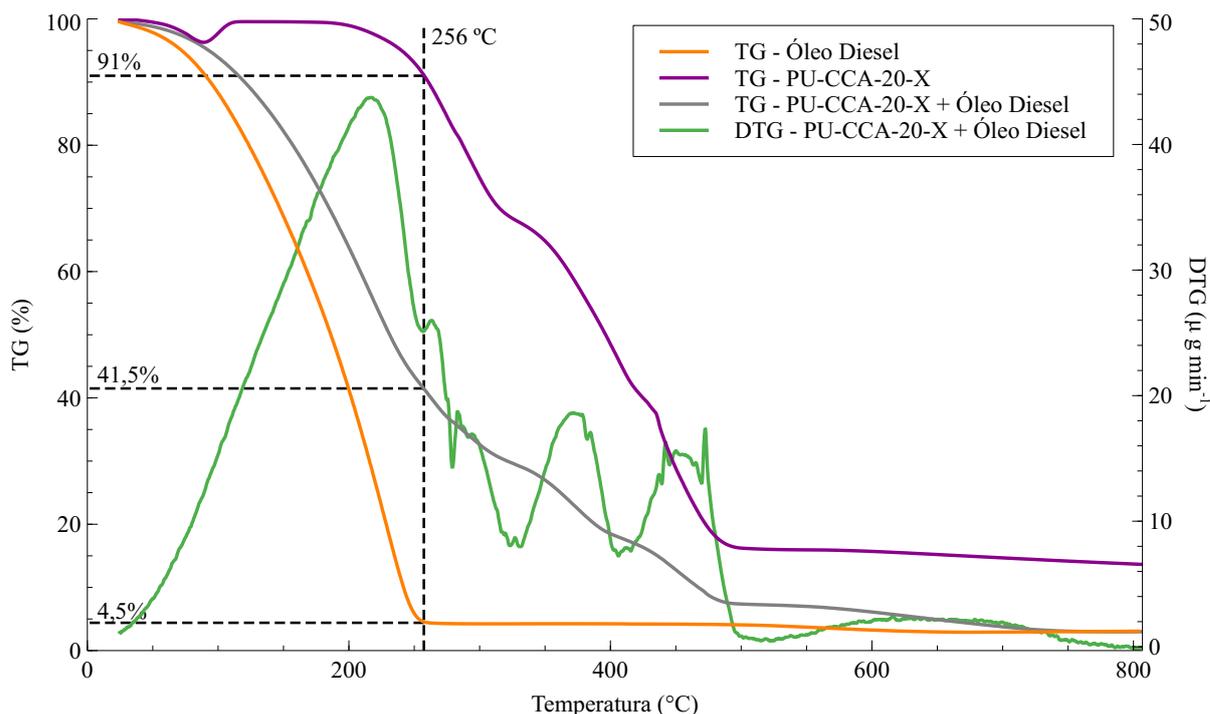


Figura 52 – Análise térmica para determinar a capacidade sorvida de óleo diesel no compósito PU-CCA-20-X realizada no ensaio rápido estático da ASTM F726-12.

Os resultados da sorção por contato dos materiais sorventes por 48h em sistemas bifásicos continuou apresentando variabilidade nas observações. A utilização da Equação 4.2 pede a verificação do valor de sorção de água para a mesma duração do ensaio, que para a espuma de PU Controle foi de  $1870 \text{ mg.g}^{-1}$ , para o PU-CCA-2-X foi de  $1550 \text{ mg.g}^{-1}$  o menor entre as sorções encontradas. Já para o compósito PU-CCA-8-X a sorção de água foi de  $1855 \text{ mg.g}^{-1}$  e para o PU-CCA-20-X encontrou-se uma sorção de  $1919 \text{ mg.g}^{-1}$ , apresentando uma tendência de crescimento com o aumento no teor de CCA na matriz polimérica.

A Figura 53 mostra que em sistema bifásico com concentração de 10 g/L o compósitos não apresentaram tendência de crescimento da sorção, contudo é possível observar que os valores máximos de sorção desde a espuma de PU Controle até o compósito PU-CCA-8-X apresentaram tendência crescente. O maior aumento percentual de sorção observada entre os compósitos em relação ao PU Controle foi cerca de 74% para o compósito PU-CCA-2-X com sorção de óleo diesel e água de  $2148 \text{ mg.g}^{-1}$ , seguido do compósito PU-CCA-8-X com  $1529 \text{ mg.g}^{-1}$  sorvido e aproximadamente 24% de aumento em relação à espuma se adição de CCA.

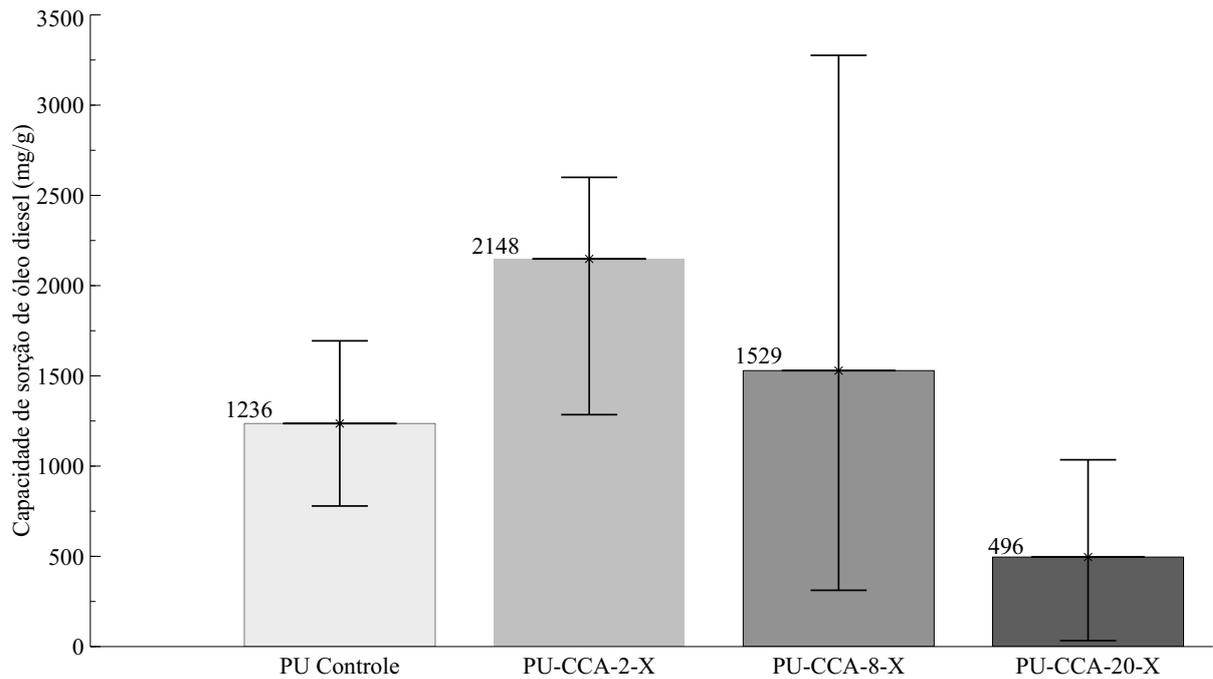


Figura 53 – Sorção em sistema bifásico óleo em água na concentração 10 g/L no modo estático da ASTM F726-12.

O resultado da sorção por 48h em concentração de 50 g/L mostrado na Figura 54 apresentou aumento de sorção em todos os tipos de amostras em relação às observadas para a concentração de 10 g/L, sendo que as médias apresentaram aspecto de decrescimento com o aumento no teor de CCA nos compósitos. Tais valores se aproximam dos observados nas sorções observadas somente em óleo diesel, presentes na Figura 50, sendo que Santos et al. (2017a) relatam o fato do ângulo de contato mais hidrofílico influenciar no aumento da capacidade de sorção de água em sistemas bifásicos de óleo em água, podendo justificar os maiores valores de sorção para o compósitos PU-CCA-2-X e para o PU Controle em relação às outras amostras mais hidrofóbicas. Todas as sorções foram equiparadas em relação à observada na mistura com concentração de 10 g/L, mas entre os compósitos a maior sorção ficou por conta do compósito PU-CCA-2-X com  $4322 \text{ mg.g}^{-1}$ , cerca de pouco menos de 6% em relação a sorção observada para o PU Controle no valor de  $4525 \text{ mg.g}^{-1}$ .

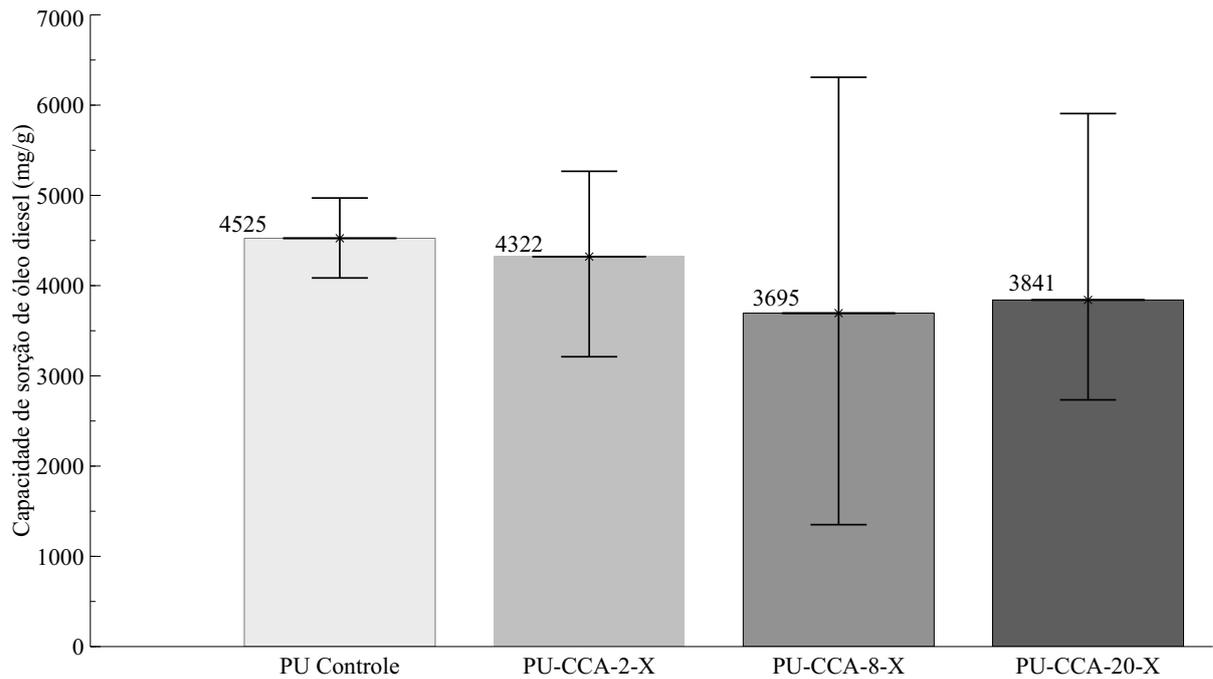


Figura 54 – Sorção em sistema bifásico óleo em água na concentração 50 g/L no modo estático da ASTM F726-12.

Na Figura 55 seguiu o perfil de decrescimento observada nas concentrações anteriores, assemelhando-se mais ao aspecto das sorções observadas na concentração de 10 g/L. Os compósitos de PU-CCA-2-X e PU-CCA-8-X tiveram desempenho de sorção bem próximos, com diferenças bem parecidas em relação ao PU Controle. A maior diferença percentual foi aproximadamente 34% para o PU-CCA-2-X com sorção de  $5794 \text{ mg.g}^{-1}$  e por volta de 31% a mais para o PU-CCA-8-X que sorveu  $5646 \text{ mg.g}^{-1}$ .

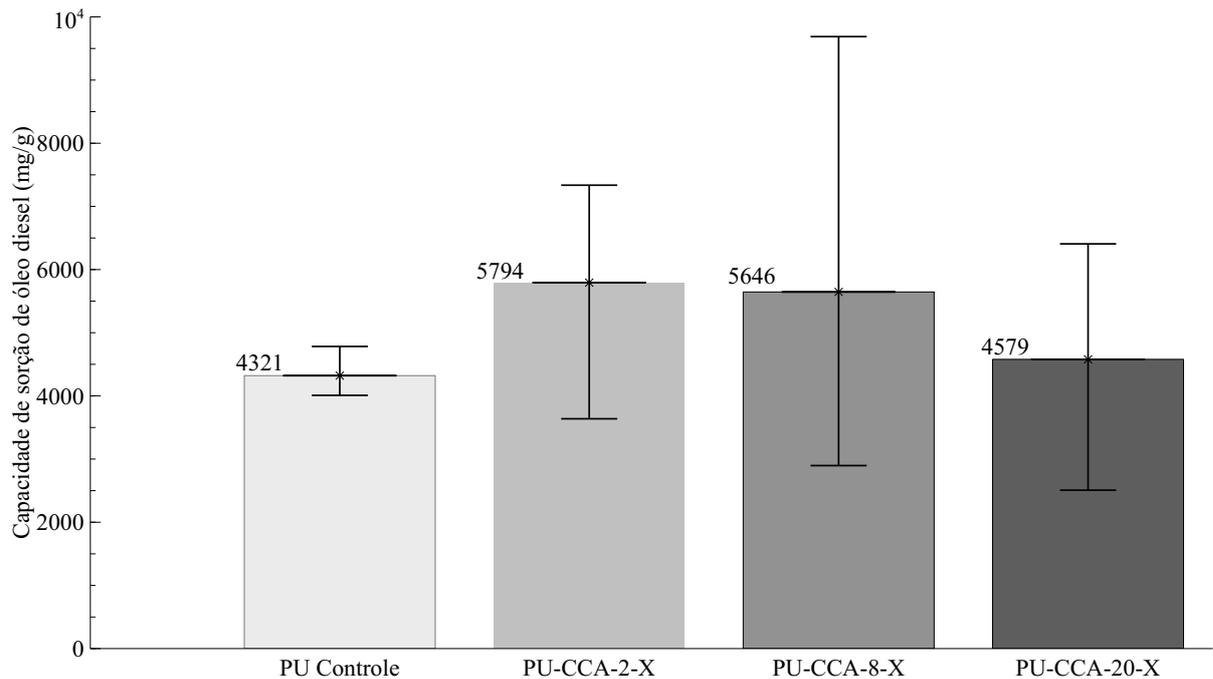


Figura 55 – Sorção em sistema bifásico óleo em água na concentração 150 g/L no modo estático da ASTM F726-12.

Os valores mais altos de sorção estiveram relacionados aos menores valores de sorção de água, sendo um dos fatores do bom desempenho do compósito PU-CCA-2-X. As sorções em sistemas bifásicos mostram-se com maior variabilidade para as amostras de PU-CCA-8-X, seguidas das amostras de PU-CCA-20-X, na sequência pelo compósito PU-CCA-2-X e com menor variabilidade para o PU Controle.

Com base na sorções observadas para o compósito PU-CCA-20-X para todas as concentrações, verifica-se que além de obter a maior sorção de água, tendo maiores massas de diesel retiradas em cada observação de sorção, a presença CCA em teores da ordem de 20% influenciou de forma negativa na melhora da capacidade de sorção de óleo diesel em sistemas bifásicos.

### 5.2.3 Cinéticas de sorção

A análise de cinética de sorção de óleo diesel pelos compósitos e pela espuma de PU Controle foi realizada em sistema monofásico e de modo estático no contato com os sorventes e o óleo diesel em sistema, baseada nos trabalhos de Amorim et al. (2021), Martins et al. (2020), Santos et al. (2017a), por estes terem desenvolvidos compósitos com o mesmo tipo de matriz polimérica e avaliarem o mesmo tipo de contaminante orgânico.

O aspecto das curvas de cinética de sorção evidenciadas na Figura 56 se assemelham às encontradas em Santos et al. (2017a), Santos et al. (2017b), Singh e Vaish (2019) em que se chega rapidamente próximo às capacidades de sorção no equilíbrio em óleos derivados de

petróleo. Os níveis de capacidade de sorção de óleo diesel nas cinéticas também observadas na Figura 56 acompanharam a proporção vista na Figura 50, as quais maiores incorporações de CCA à matriz polimérica de PU obtiveram maiores sorções do que a matriz polimérica, como observado em Amorim et al. (2021), Martins et al. (2020).

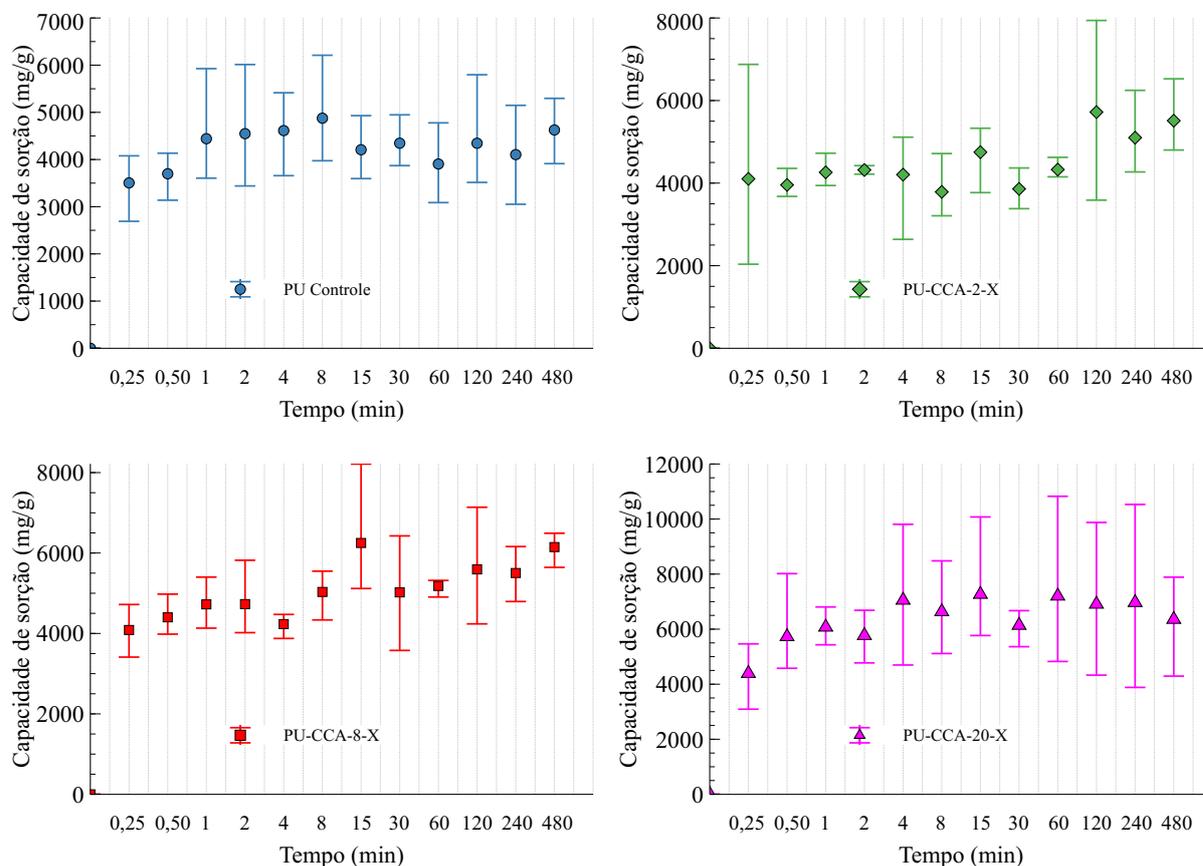


Figura 56 – Cinéticas de sorção para a espuma PU Controle e compósitos.

Os desvios em relação à média da triplicata em cada ponto evidenciaram sensibilidade nas medições em relação aos resultados gráficos, e que também são observados em Martins et al. (2020), Santos et al. (2017a).

Durante os primeiros 8 minutos das cinéticas mostradas na Figura 56, o crescimento da capacidade de sorção de óleo diesel na espuma de PU Controle foi evidente, sendo variante a diferença da sorção do hidrocarboneto em torno de um valor próximo à capacidade máxima em tempos maiores. Maia et al. (2022) salientam que os valores máximos de capacidade de sorção de óleo diesel em matrizes de poliuretano estão presentes entre 4 e 60 minutos após o início do processo de batelada.

Já para os compósitos com incorporação de CCA no PU observa-se que as capacidades de sorção próximas ao patamar de equilíbrio são estabelecidas em tempos menores. Este fato pressupõe que o resíduo de CCA acelera o processo de sorção devido ao aumento da espessura da parede do compósitos em relação à espuma de PU. Outro fator que pode justificar a rápida sorção é a elevada porosidade aberta da matriz polimérica que dispõe o acesso do contaminante

em todo o volume do sorvente já no início do contato. Amorim et al. (2021) estabelecem que sorções rápidas ocorrem devido à fisissorções das moléculas de óleo diesel que são atraídas por forças fracas de Van der Waals em multicamadas na superfície do compósitos.

Por meio de regressão linear com o intuito de ajustar os resultados das cinéticas obtidas para a espuma PU Controle e os compósitos buscou-se obter funções segundo a Equação 3.10 e que estão mostradas na Figura 57.

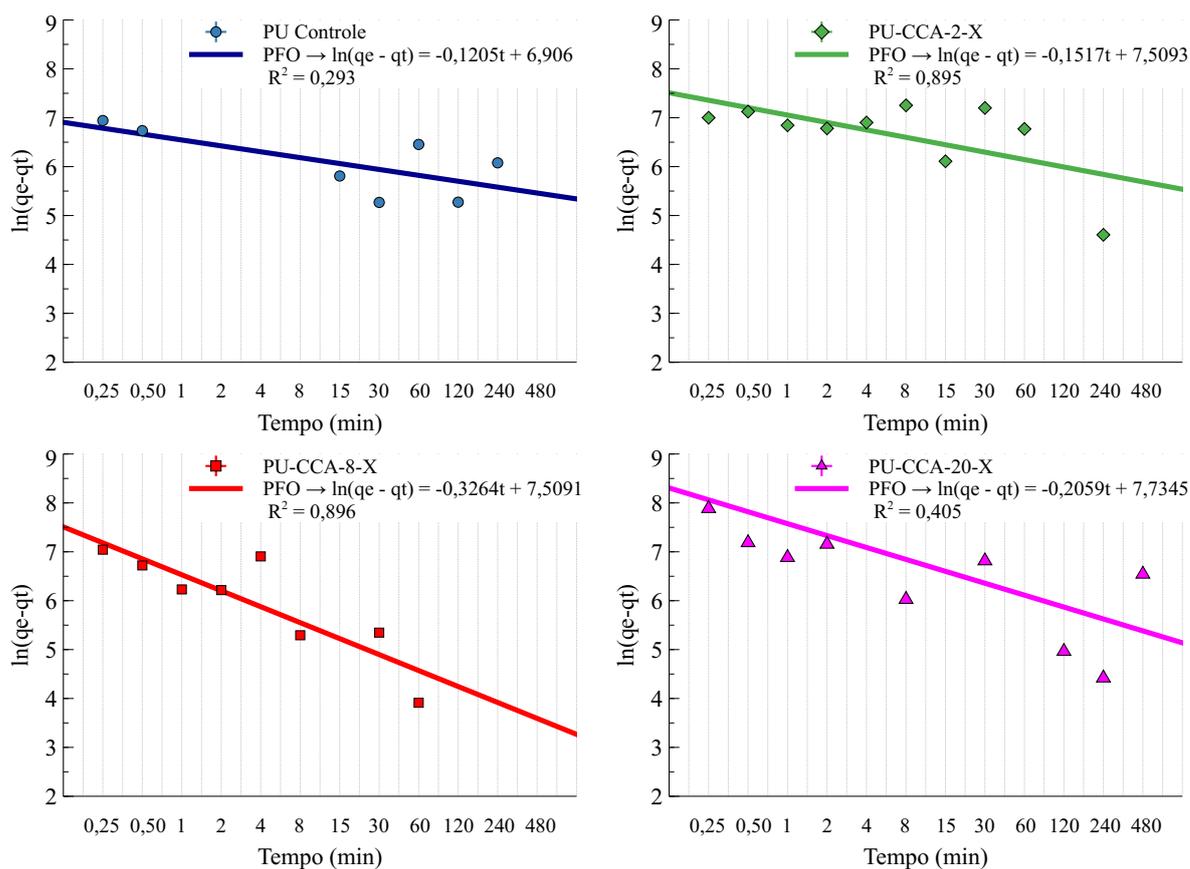


Figura 57 – Método empírico de Lagergren de pseudoprimeira ordem da espuma PU Controle e compósitos.

Levando em conta as considerações feitas por Revellame et al. (2020) em que se evita a descontinuidade dos pontos que compõe o modelo linear de pseudoprimeira ordem, o que tendenciosamente aumentaria o coeficiente de determinação  $R^2$  como parâmetro de validação do modelo, observa-se pelos resultados mostrados na Figura 57 e na Tabela 24 que os valores da taxa de sorção  $k_1$  e capacidade teórica de sorção apresentam tendência de crescimento com o aumento da incorporação do resíduo de CCA na matriz polimérica de PU, como o observado na Figura 56. Li et al. (2017) reforçam a dificuldade em se conseguir alcançar os valores teóricos de capacidade de adsorção por meio do modelo de Lagergren linearizado, sendo evidenciados os baixos valores na Tabela 24, até mesmo para os resultados de capacidade de sorção alcançados no ensaio curto da ASTM F726-12 (2012) e que estão mostrados na Figura 50.

Tabela 24 – Resultado da cinética de sorção de óleo diesel com avaliação do modelo de pseudoprimeira ordem linearizado.

Amostra	Regressão Linear	Capacidade de sorção teórica (mg/g)	Constante de sorção $k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )
PU Controle	$\ln(q_e - q(t)) = -0,1205.t + 6,906$	998,25	0,1205
PU-CCA-2-X	$\ln(q_e - q(t)) = -0,1517.t + 7,5093$	1824,94	0,1517
PU-CCA-8-X	$\ln(q_e - q(t)) = -0,3264.t + 7,5091$	1824,57	0,3264
PU-CCA-20-X	$\ln(q_e - q(t)) = -0,2059.t + 7,7345$	2285,87	0,2059

Além de apresentar o maior ângulo de contato entre as amostras, o compósito PU-CCA-8-X apresentou o menor diâmetro médio de vazios de acordo com a Tabela 18. Por meio da Tabela 24 é possível verificar uma elevação em 290% do potencial de sorção máxima de óleo diesel do compósito PU-CCA-20-X em relação à espuma de PU Controle. Já a taxa de sorção de primeira ordem teve um aumento de 183% observado para o compósito PU-CCA-8-X em relação ao poliuretano sem incorporação. Com isso, observa-se a coerência dos resultados obtidos na cinética com a análise de diferenças significativas de Tukey apresentada na Tabela 22.

Partindo da avaliação do modo de adsorção pela relação característica ( $k_1.t_{ref}$ ) proposta por Tseng et al. (2010), os coeficientes de sorção encontrados para os compósitos multiplicados pelo tempo de referência de 480 minutos evidenciaram um fenômeno drástico de sorção. Os valores superaram o absoluto de 25 conforme Tabela 7, e estão apresentados na Tabela 25. Caso o tempo de referência utilizado para o contato entre os sorventes e o óleo diesel fosse de 210 minutos, todos os compósitos ainda se enquadrariam em nível drástico de sorção devido aos valores de taxa de sorção de primeira ordem mostrados na Tabela 24.

Tabela 25 – Sorções características segundo o modo de sorção com tempo de referência de 480 minutos para análise de cinética linearizada.

Amostra	$k_1.t_{ref}$	Nível de sorção	Zona
PU Controle	57,60	Drástico	IV
PU-CCA-2-X	72,82	Drástico	IV
PU-CCA-8-X	156,67	Drástico	IV
PU-CCA-20-X	98,83	Drástico	IV

Os parâmetros de validação para a análise do modelo de Lagergren evidenciaram melhor ajuste ao fenômeno de sorção mais adequada ao compósito PU-CCA-2-X. No entanto, as respostas apresentadas pela espuma de PU Controle e o compósito PU-CCA-20-X não acompanharam o mesmo nível de ajuste, fato ligado a sensibilidade encontrada na obtenção das observações gravimétricas das amostras. Simonin (2016) esclarece que o modelo de pseudoprimeira ordem é comprometido com as observações próximas ao equilíbrio, tendo seu valor interferido pela variabilidade presente em tempos elevados de contato entre o material sorvente e os sorvatos.

Os modelos de pseudossegunda ordem linearizados mostrados na Figura 58 se mostraram mais ajustados ao parâmetro de validação  $R^2$  o que mostra a concordância com as afirmações de Revellame et al. (2020), Simonin (2016). A Figura 58 mostra como as observações em tempos de contato mais longos variam mais do que os pontos menores de sorção. Os resultados da análise que estão mostrados na Tabela 26 mostram tendência de crescimento do da capacidade de sorção teórica, e valores mais próximos ao desempenho evidenciados pelos resultados da capacidade de sorção em 15 minutos apresentados na Figura 50. A maior proporção de aumento das capacidades de sorção teórica se fez em 142% entre o compósito PU-CCA-20-X e a espuma de PU Controle.

Apesar das capacidades de sorção teórica apresentarem tendência de crescimento direta com o aumento no teor de CCA incorporada, as taxas de sorção  $k_2$  apresentaram inversão de proporcionalidade. Além disso, deve ser ressaltado os baixos valores da constante segundo o modelo aplicado, podendo ser um fator que tende a elevar o coeficiente  $R^2$  e reduzir os valores da soma do quadrado dos desvios (SSE).

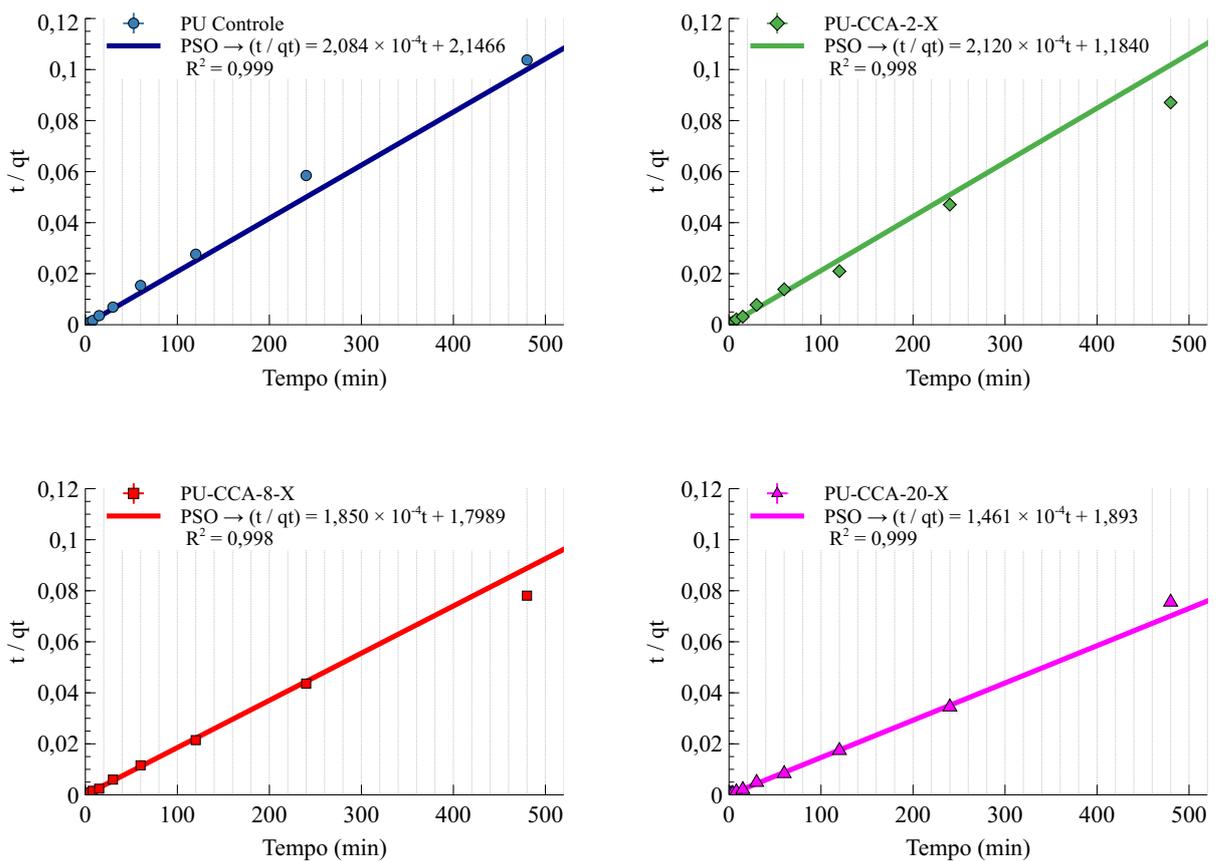


Figura 58 – Método empírico de Ho-McKay de pseudossegunda ordem da espuma PU Controle e compósitos.

Tabela 26 – Resultado da cinética de sorção de óleo diesel com avaliação do modelo de pseudossegunda ordem linearizado.

Amostra	Regressão Linear	Capacidade de sorção teórica (mg/g)	Constante de sorção $k_2$ (g/(mg.min))
PU Controle	$(t/q(t)) = 2,084 \times 10^{-4} \cdot t - 2,1466$	4798,46	$2,023 \times 10^{-8}$
PU-CCA-2-X	$(t/q(t)) = 2,120 \times 10^{-4} \cdot t - 1,1840$	4716,98	$3,796 \times 10^{-8}$
PU-CCA-8-X	$(t/q(t)) = 1,850 \times 10^{-4} \cdot t - 1,7989$	5405,41	$1,903 \times 10^{-8}$
PU-CCA-20-X	$(t/q(t)) = 1,461 \times 10^{-4} \cdot t - 1,893$	6844,3	$1,128 \times 10^{-8}$

Por meio da comparação entre os parâmetros da Tabela 27 os modelos linearizados de pseudossegunda ordem de Ho-McKay em sua maioria, se ajustaram satisfatoriamente ao fenômeno observado nos experimentos em detrimento do pseudoprimeira ordem de Lagergren, vistos os valores encontrados com os parâmetros estatísticos de validação de ajuste. O melhor coeficiente de determinação encontrado nesta abordagem de linearização dos dados foi para o modelo de pseudossegunda ordem no compósito com 2% de incorporação de CCA, acompanhado pelo menor valor de soma do quadrado dos desvios (SSE).

Tabela 27 – Parâmetros estatísticos de validação da análise linear da cinética de sorção para a espuma e os compósitos.

Material	Pseudo 1ª Ordem		Pseudo 2ª Ordem	
	R <sup>2</sup>	SSE	R <sup>2</sup>	SSE
PU Controle	0,293	1004,04	0,998	3,108
PU-CCA-2-X	0,895	90,39	0,999	2,112
PU-CCA-8-X	0,896	316,30	0,998	1,747
PU-CCA-20-X	0,405	12168,33	0,999	1,434

Considerando as vantagens de uma técnica de ajuste não-linear listadas por [Revellame et al. \(2020\)](#), [Wang e Guo \(2020\)](#) foram empregadas as análises de cinética não-lineares. A otimização das funções objetivo  $\chi^2$  se mostrou mais ajustada às observações de sorção com o tempo do que as linearizações propostas pelas Equações 3.10 e 3.12. O resultado da análise não-linear de primeira ordem apresentou capacidade de sorção teóricas próximas às observadas na linearização do modelo de pseudossegunda ordem de Ho-McKay mostrados na Tabela 26. As taxas de sorção  $k_1$  e as sorções observadas no equilíbrio não apresentaram tendência de crescimento com maiores teores de incorporação de CCA no PU, sendo o compósito de PU-CCA-2-X o que apresenta melhor desempenho, seguido pelo compósito PU-CCA-8-X. O modelo de primeira ordem mostrado na Figura 59 apresenta um patamar de equilíbrio constante corroborando com uma possível capacidade teórica de sorção no equilíbrio.

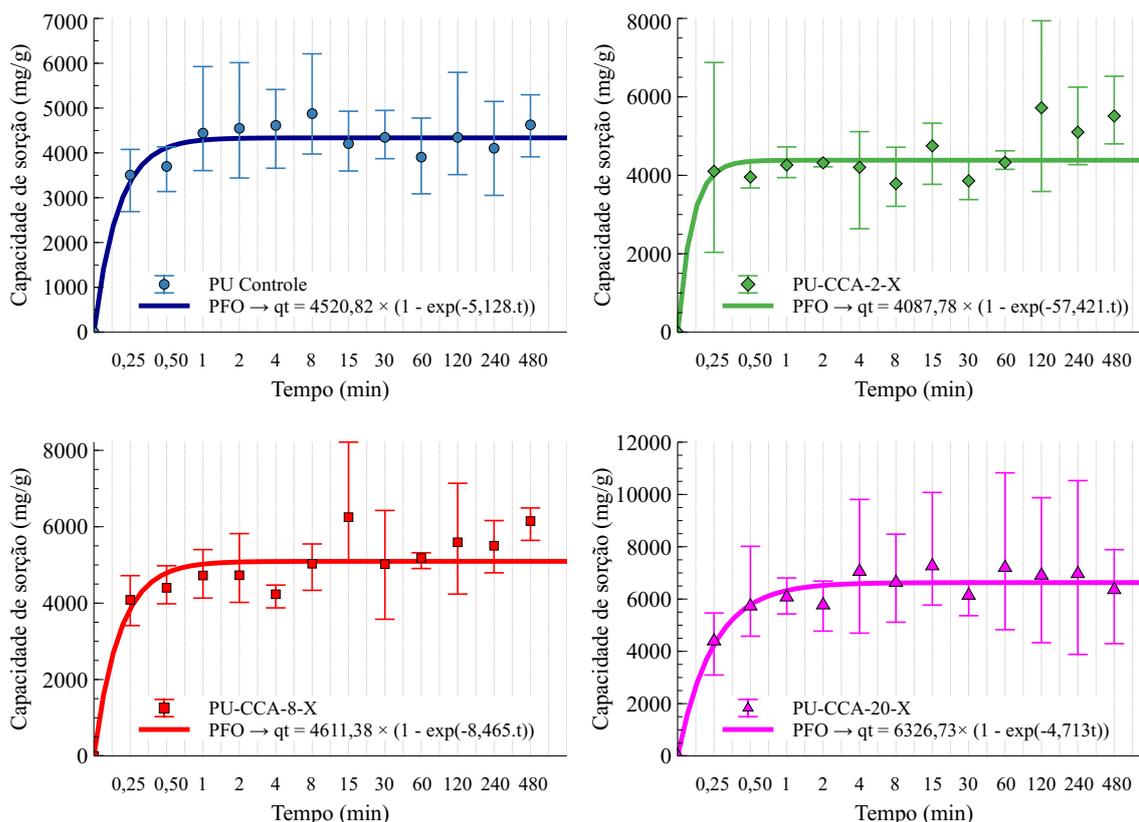


Figura 59 – Curvas de cinética de sorção para a espuma e para os compósitos segundo a análise não-linear pseudoprimeira ordem de Lagergren.

Tabela 28 – Resultado da análise não-linear da cinética de sorção de óleo diesel com avaliação do modelo de pseudoprimeira ordem.

Amostra	Modelo não-linear de pseudoprimeira ordem	Capacidade de sorção teórica (mg/g)	Constante de sorção $k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )
PU Controle	$q(t)t = 4520,82 \times (1 - e^{-5,128t})$	4520,82	5,128
PU-CCA-2-X	$q(t) = 4087,78 \times (1 - e^{-57,421t})$	4087,78	57,421
PU-CCA-8-X	$q(t) = 4611,38 \times (1 - e^{-8,465t})$	4611,38	8,465
PU-CCA-20-X	$q(t) = 6326,73 \times (1 - e^{-4,713t})$	6326,73	4,713

Por meio dos resultados da Tabela 28 é possível verificar tendência de proporção direta entre a capacidade teórica de sorção e o crescente aumento no teor de CCA incorporada aos compósitos. A maior diferença observada para o potencial de sorção entre os compósitos e a espuma PU Controle foi de 40% para o PU-CCA-20-X. Já as taxas de sorção  $k_1$  se mostraram mais variantes, corroborando com o relato de Simonin (2016) que esclarece a maior incerteza na obtenção da taxa de sorção do modelo de pseudoprimeira ordem atribuída à diferença entre a quantidade sorvida observada e a ajustada pelo modelo que é constante no equilíbrio. Segundo as curvas apresentadas na Figura 59 são percebidas elevadas inclinações no trecho entre 0-0,25 minutos para a cinética do compósito PU-CCA-2-X, o que justificaria uma taxa quase sete vezes à apresentada pela segunda maior taxa de sorção conseguida pelo compósito PU-CCA-8-X.

Tomando-se como base a categorização da sorção de acordo com o Tseng et al. (2010) em um tempo de referência de 480 minutos, todos os processos se deram de forma drástica ( $k_1 \cdot t_{ref} \gg 25$ ) conforme os valores que estão apresentados na Tabela 29. Se o tempo de referência fosse apenas de 8 minutos, todos os compostos se enquadrariam em nível drástico de sorção devido aos valores de taxa de sorção de primeira ordem mostrados na Tabela 28.

Tabela 29 – Sorções características segundo o modo de sorção com tempo de referência de 480 minutos para análise da cinética não-linearizada.

Amostra	$k_1 t_{ref}$	Nível de sorção	Zona
PU Controle	2461,44	Drástico	IV
PU-CCA-2-X	27557,76	Drástico	IV
PU-CCA-8-X	4063,20	Drástico	IV
PU-CCA-20-X	2262,24	Drástico	IV

Os resultados da Tabela 25 que listam os modos de sorção a partir da linearização da solução de Lagergren e da Tabela 29 que representam os modos de sorção por meio da análise não-linear corroboram com o modo abrupto de sorção de derivados de petróleo observados em Martins et al. (2020), Amorim et al. (2021), Singh e Vaish (2019).

Como ocorrido no modelo de pseudoprimeira ordem, a abordagem da cinética feita na otimização da função objetivo  $\chi^2$  também apresentou fatores de validação bem melhores que os propostos pela Equação 3.12 e que estão apresentados na Tabela 26.

A Figura 60 mostra um melhor perfil de ajuste da abordagem de análise de cinética não-linear de pseudossegunda ordem frente à não-linear de pseudoprimeira ordem, visto que em tempos de contato maiores, o modelo tende a diminuir os desvios com as observações de sorção feitas em laboratório. Simonin (2016) acrescenta que o modelo de segunda ordem sugere uma etapa inicial de sorção limitada à difusão acompanhada por uma segunda etapa de difusão em poros menores, ou por baixa sorção. Varela (2023) esclarece que o modelo de pseudossegunda ordem considera processos de quimissorção em sítios ativos disponíveis no material sólido.

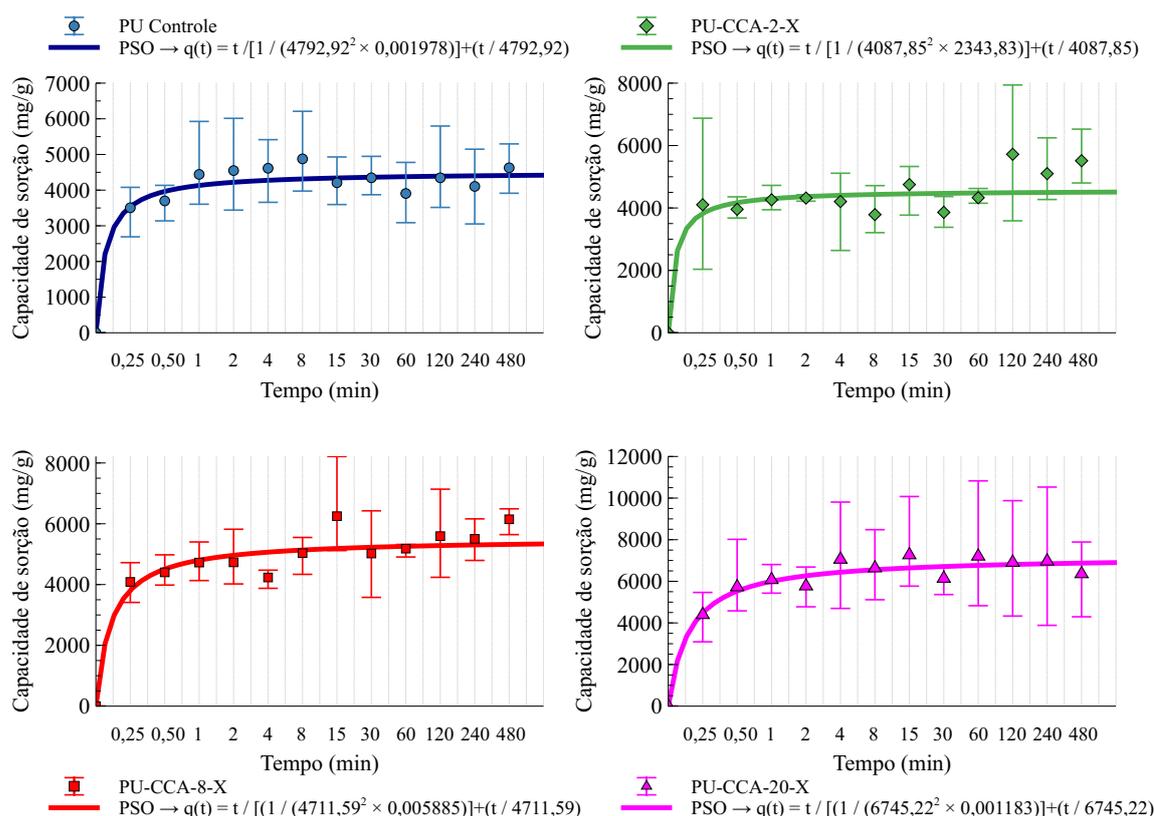


Figura 60 – Curvas de cinética de sorção para a espuma e para os compósitos segundo a análise não-linear pseudossegunda ordem de Ho-McKay.

Tabela 30 – Resultado da análise não-linear da cinética de sorção de óleo diesel com avaliação do modelo de pseudossegunda ordem.

Amostra	Modelo não-linear de pseudossegunda ordem	Capacidade de sorção teórica (mg/g)	Constante de sorção $k_2$ (g/(mg.min))
PU Controle	$q(t) = t / [1 / (4792,92^2 \times 0,001978)] + (t / 4,793)$	4792,92	0,001978
PU-CCA-2-X	$q(t) = t / [1 / (4087,05^2 \times 2343,83)] + (t / 4,088)$	4087,05	2343,83
PU-CCA-8-X	$q(t) = t / [1 / (4711,59^2 \times 0,005885)] + (t / 4,712)$	4711,59	0,005885
PU-CCA-20-X	$q(t) = t / [1 / (6745,22^2 \times 0,001183)] + (t / 6,744)$	6745,22	0,001183

Os resultados presentes na Tabela 30 também nos informam da tendência de proporcionalidade entre a capacidade teórica de sorção e o aumento no teor de CCA incorporada aos compósitos, com valores ligeiramente superiores aos encontrados na análise não-linear de pseudoprimeira ordem devido à natureza da função quadrática em não apresentar um valor limite que representaria o patamar de equilíbrio.

As taxas de sorção  $k_2$  se mostraram como as encontradas pelo modelo de pseudoprimeira ordem, incluindo o valor excepcional do compósito PU-CCA-2-X motivado pela elevada inclinação inicial apresentada na Figura 60. Os valores da constante de sorção  $k_2$  se assemelharam aos observados em Amorim et al. (2021).

Tabela 31 – Parâmetros estatísticos de validação da análise não-linear da cinética de sorção para a espuma e os compósitos.

Amostra	Pseudo 1ª Ordem			Pseudo 2ª Ordem		
	R <sup>2</sup>	SSE	$\chi^2$	R <sup>2</sup>	SSE	$\chi^2$
PU Controle	0,974	1,145	10,80	0,968	1581739,29	3,206
PU-CCA-2-X	0,720	6,470	5,081	0,900	324742,74	5,082
PU-CCA-8-X	0,737	7,660	6,917	0,932	3852633,21	6,858
PU-CCA-20-X	0,925	3,391	9,237	0,980	1638444,25	7,764

Comparando os resultados dos parâmetros de validação da Tabela 31 com os dos modelos de linearização presentes na Tabela 27 verificam-se melhores ajustes das funções não-lineares para o fenômeno de sorção desenvolvido neste trabalho. Os modelos não-lineares de segunda ordem foram os que apresentaram menores desvios relativos em relação aos valores ótimos dos parâmetros de validação do modelo, inclusive pela verificação visual no ajuste das funções com os resultados obtidos no experimentos e que estão mostrados na Figura 60. Os valores absolutos da soma dos quadrados dos desvios mostram que a utilização do parâmetro não seja indicado para validar o ajuste do modelo, mesmo com melhores valores dos parâmetros relativos  $R^2$  e  $\chi^2$  em relação à análise não-linear de pseudoprimeira ordem.

#### 5.2.4 Inflamabilidade

Foram verificados os comportamentos de propagação à chama entre o PU Controle e o compósito PU-CCA-8-X por meio do ensaio de inflamabilidade de espumas da UL-94 (2013) com condicionamento das amostras em  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  e umidade higroscópica. A aplicação da chama em uma das extremidades das amostras se deu por 60 segundos. A Figura 61 mostra o aparato utilizado para a degradação térmica dos materiais ensaiados.

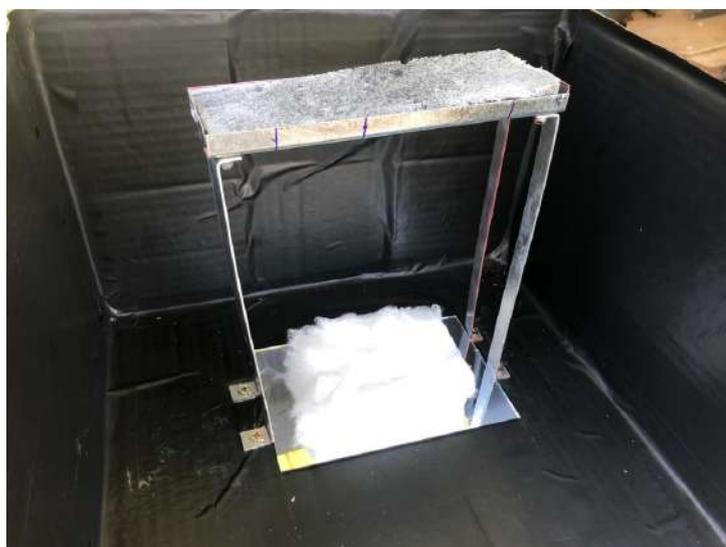


Figura 61 – Aparato montado para o teste de inflamabilidade dos materiais ensaiados neste estudo.

A propagação de chama na espuma de PU Controle pouco avançou na marcação inicial de 25 mm em que se começaria a medir a velocidade de propagação de chama no material. Das 5 amostras previstas num lote de avaliação para categorizar um material pela [UL-94 \(2013\)](#), as de PU Controle não alcançaram fulgor para se decompor termicamente até a porção central da espuma analisada, segundo mostrado na Figura 62.



Figura 62 – Resultado de queima das amostras de PU Controle.

Vale ressaltar que duas das cinco amostras iniciais de PU Controle iniciaram o processo de queima com propagação de chama, no entanto, as chamas em cada uma das amostras se extinguíram-se em menos de 2 segundos após seu início. No processo de propagação da chama no PU Controle ocorreram o desprendimento de fase condensada na forma líquida da matriz polimérica derretida no algodão logo abaixo do suporte, contudo não houve ignição. Pela [UL-94 \(2013\)](#) o enquadramento da espuma PU Controle estaria na classe de HF-1.

O resultado do ensaio quanto à propagação de chamas para o compósito de PU-CCA-8-X se mostrou melhor do que o desempenho observado para a espuma de PU Controle. A Figura 63 mostra que em nenhuma das cinco amostras de espuma foi verificada qualquer propagação de chama que ultrapassasse a marca inicial de 25 mm, o que representa um fator de retardância a chama deste compósito com CCA incorporada.

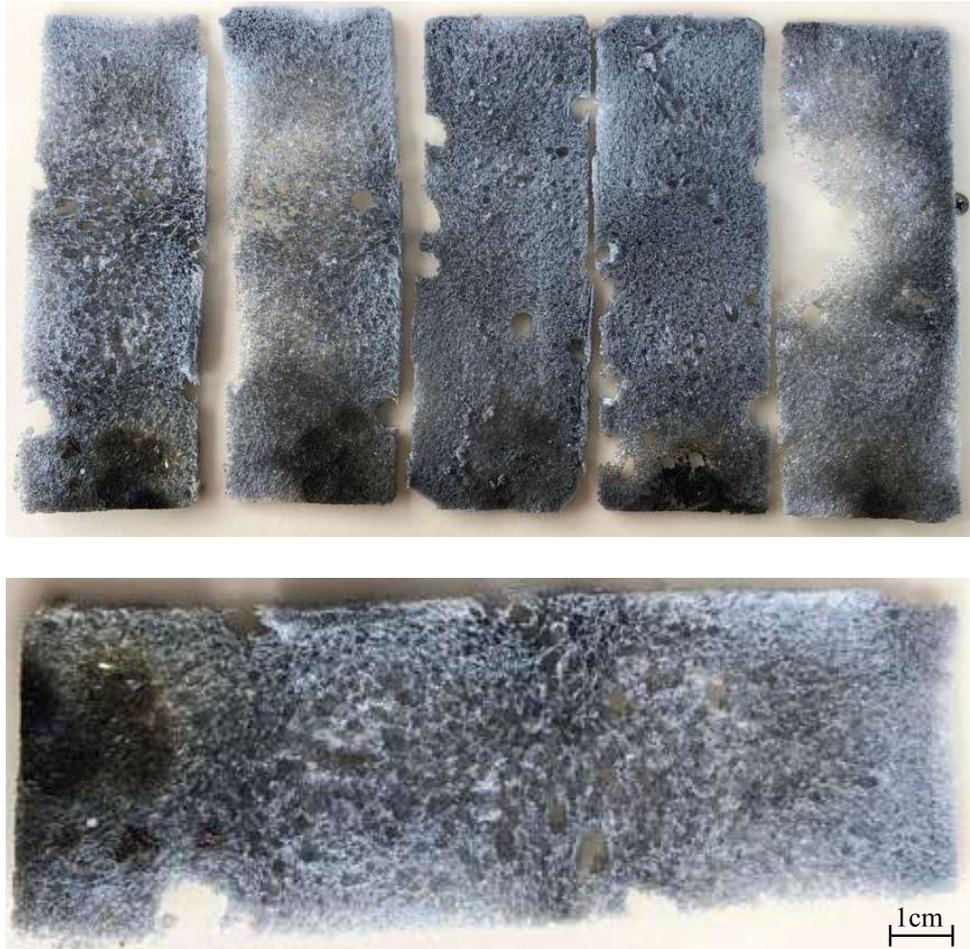


Figura 63 – Resultado de queima das amostra de PU-CCA-8-X.

Segundo a [UL-94 \(2013\)](#) a categoria do compósito é a HBF. Em nenhum dos ensaios aos compósitos foi observado qualquer desprendimento de material inerte incandescente e que tenha tido contato com o algodão na base do suporte.

Uma explicação para o melhor desempenho do compósito com CCA incorporada está no histórico de degradação térmica a elevadas temperaturas que o resíduo foi previamente submetido. Por não conter compostos orgânicos voláteis e combustíveis, a CCA não contribui para a progressão do processo de combustão de voláteis e que elevam a ocorrência de inflamabilidade, pois minimiza ao processo de degradação pela ação da temperatura. Tal processo foi também observado em [Attia et al. \(2015\)](#) no uso de casca de arroz in natura incorporada em poliestireno. Outro fator ressaltado por [Shen et al. \(2021\)](#), [Chai et al. \(2018\)](#), [Hu e Wang \(2020\)](#) e que pode estar presente na melhoria da retardância a propagação de chamas dos compósitos com partículas de  $\text{SiO}_2$  incorporada como carga é a formação de uma camada de sílica durante a queima, e que funciona como um escudo para a matriz polimérica mais interna.

## 6 CONCLUSÕES

A estratégia de síntese da espuma controle e dos compósitos produziram materiais adequados ao desenvolvimento da pesquisa. A cinza da casca de arroz previamente tratada por meio de combustão em leito fluidizado utilizada neste estudo mostra potencial para ser incorporada materiais compósitos de poliuretano, apresentando-se como uma alternativa sustentável às propostas estudadas.

A constituição da cinza da casca de arroz apresentou presença predominante de sílica com morfologia amorfa na difratometria de raios X e também a presença de fases cristalinas de cristobalita, que advém de processo de combustão observados em plantas de gaseificação com leitos fluidizados.

As presenças dos óxidos de potássio e cálcio evidenciadas na fluorescência podem justificar aglomerações de partículas do resíduo, interferindo em sua área superficial específica. A detecção de  $\text{SiO}_2$  obtida com as análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier mostrou vibração de grupos siloxanos na superfície do resíduo. A análise sobre os grupos moleculares na espuma e compostos evidenciou a presença dos grupos carbonila, alifáticos, aminas e siloxanos.

A morfologia da espuma de poliuretano se mostrou adequada para o processo de remoção de compostos orgânicos em meios aquosos, com porosidade aberta superior a 95%, fato favorável ao contato com a solução por apresentar maior disponibilidade de sítios ativos de sorção. A espectroscopia por dispersão de energia reforçou os elementos presentes nos materiais sintetizados, com destaque para predominância de carbono, oxigênio, nitrogênio presentes na matriz polimérica de poliuretano e de silício e oxigênio presentes no resíduo.

Foi possível perceber que o método de incorporação escolhido foi capaz de integrar satisfatoriamente o resíduo na matriz polimérica demonstrado pela presença do resíduo depositado nas paredes do polímero na microscopia eletrônica de varredura.

A microtomografia de raios X evidenciou o aumento da concentração de resíduo na matriz do poliuretano por meio dos modelos tridimensionais. A técnica também evidenciou a pouca variabilidade da porosidade fechada e o aumento da espessura das paredes dos compósitos para os teores de resíduos incorporados, fator importante que explica o ganho de estabilidade estrutural e aumento da retenção de compostos orgânicos na fase aquosa dentro dos poros.

O ângulo de contato da espuma e dos compósitos apresentaram características hidrofóbicas o que favorece os fenômenos de fisissorção de compostos orgânicos com predominância de grupos apolares em suas estruturas moleculares. Mesmo com o aumento dos teores de resíduos com características hidrofílicas à matriz polimérica, o que se observou foi a tendência do aumento da hidrofobicidade devido ao aumento de cinza da casca de arroz incorporada.

As análises de termogravimetria mostraram o ganho de estabilidade térmica dos

compósitos proporcional ao teor de cinza da casca de arroz incorporada à matriz de poliuretano, principalmente nos estágios de decomposição dos grupos de uretano para o compósito com 20% de cinza da casca de arroz. Já na fase de desprendimento dos polióis o compósito mais estável foi com teor de 8% de resíduo contido no poliuretano.

Houve uma relação direta do aumento do teor de incorporação de cinza da casca de arroz à matriz polimérica e a capacidade de sorção de óleo diesel nos compósitos analisados. A análise estatística mostrou que as diferenças significativas de sorção ocorrem para os compósitos com teor acima de 8% de cinza da casca de arroz incorporada. Devido a tendência de diminuição da diferença da capacidade de sorção entre compósitos de maior e menor teor de resíduo incorporado é presumida a existência de um teor limite para incorporação em compósitos usados para adsorver hidrocarbonetos derivados de petróleo, onde os efeitos de hidrofobicidade predominam no fenômeno de sorção. O tamanho diâmetro médio dos poros da matriz de poliuretano pode interferir na sorção por meio da presença de força capilar nos compósitos.

Na sorção em sistemas aquosos, os compósitos apresentaram relação direta entre maior capacidade de sorção de mistura heterogênea de óleo diesel e água com menores ângulos de contato. O compósito com 2% de teor de cinza da casca de arroz apresentou melhor desempenho de sorção de óleo diesel e o pior desempenho ficou com compósito com 20% de resíduo incorporado.

As observações experimentais desenvolvidas para a análise da cinética de sorção apresentaram elevada inclinação nos tempos de contato iniciais dos sorventes com o óleo diesel e de forma rápida, com valores próximos às capacidades máximas de sorção em apenas 8 minutos. Os modelos cinéticos lineares e não-lineares, de forma geral, se ajustaram adequadamente aos dados experimentais, comprovados pelos parâmetros de validação encontrados. Para este estudo, os modelos cinéticos não-lineares forneceram melhores ajustes aos dados experimentais do que as linearizações promovidas nos modelos de cinética de sorção de pseudoprimeira ordem e segunda ordem. Dentre as amostras investigadas, os compósitos com teor de incorporação de 8% e 20% de cinza da casca de arroz mostraram diferença significativa em melhorar a capacidade de sorção em relação à matriz de poliuretano.

A partir dos dados e informações obtidas no estudo de sorção de óleo diesel concluiu-se que a espuma e os compósitos sintetizados de poliuretano com cinza da casca de arroz apresentam potencial utilização em iniciativas de melhoria da qualidade da água, principalmente em locais onde há manejo inadequado.

A propriedade de retardância à propagação de chama foi observada para o material com 8% de cinza incorporada ao poliuretano que se enquadrou na melhor classe da norma de desempenho de resistência à chama. O ensaio de inflamabilidade serviu como ponto de partida para constatação da propriedade citada nos materiais analisados. O resultado da termogravimetria corroborou com este efeito devido a baixa perda de massa observada na cinza da casca de arroz utilizada na síntese dos compósitos e que contribuiu para o ganho de estabilidade térmica dos

compósitos em temperaturas superiores a 250°C. Em primeira análise observa-se o potencial do uso destes compósitos em soluções de proteção térmica de edificações.

#### Sugestões para trabalhos futuros

Para futuras investigações, sugere-se observar a sorção de óleo diesel para faixas maiores de teor incorporado de resíduo de cinza da casca de arroz. Ficam sugeridas futuras observações de sorção em sistemas turbulentos monofásico e bifásicos aquosos, além de investigações de ensaios de sorção até a saturação dos materiais para construção de isotermas e dos parâmetros termodinâmicos. É importante avaliar futuramente estudos quanto à seletividade de sorção entre diferentes compostos no meio aquoso. Sugere-se ainda a necessidade de estudos de dessorção com o intuito de investigar os ciclos de reuso dos compósitos com CCA incorporada visto os menores tempo de sorção de equilíbrio encontradas.

É relevante avaliar a propriedade de retardância à propagação de chama dos compósitos sintetizados por ensaios característicos e com aspectos peculiares aos materiais aferidos para uso em resistência térmica de edificações.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMARUZZAMAN, M.; GUPTA, V. K. Rice husk and its ash as low-cost adsorbents in water and wastewater treatment. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, American Chemical Society (ACS), v. 50, n. 24, p. 13589–13613, nov 2011.

ALMEIDA, M. L. B. **Espumas polimericas contendo residuo de catalisador de industria de petroleo como adsorventes para contaminantes organicos aquosos**. 182 p. Tese de Doutorado — Programa de Pos-Graduacao em Engenharia Metalurgica, Materiais e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, ago. 2017. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/1843/BUBD-AX9LYG>>.

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**, Elsevier BV, v. 346, p. 285–295, mar 2018.

ALVES, L. R.; CARRIELLO, G. M.; PEGORARO, G. M.; FILHO, J. F. A utilização de óleos vegetais como fonte de polióis para a síntese de poliuretano: uma revisão. *Disciplinarum Scientia: Serie Ciencias Naturais e Tecnologicas*, v. 22, n. 1, p. 99–118, 2021.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM dictionary of engineering science & technology**. 10. ed. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2005. ISBN 0803142463.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM INTERNATIONAL. **Standard test method for sorbent performance of adsorbents - F726-12**. West Conshohocken, 2012.

AMORIM, F. V.; PADILHA, R. J. R.; VINHAS, G. M.; LUIZ, M. R.; SOUZA, N. C. de; ALMEIDA, Y. M. B. de. Development of hydrophobic polyurethane/castor oil biocomposites with agroindustrial residues for sorption of oils and organic solvents. **Journal of Colloid and Interface Science**, Elsevier BV, v. 581, p. 442–454, jan 2021.

ASHIDA, K. **Polyurethane and related foams: chemistry and technology**. Boca Raton, FL: CRC/Taylor & Francis, 2007. ISBN 1587161591.

ASSI, A.; BILO, F.; ZANOLETTI, A.; PONTI, J.; VALSESIA, A.; SPINA, R. L.; DEPERO, L. E.; BONTEMPI, E. Review of the reuse possibilities concerning ash residues from thermal process in a medium-sized urban system in northern italy. **Sustainability**, MDPI AG, v. 12, n. 10, p. 4193, 2020.

ATKINS, P. W.; DE PAULA, J. **Atkins' Physical chemistry**. New York: W.H. Freeman, 2006. ISBN 0716787598.

ATTIA, N. F.; AFIFI, H. A.; HASSAN, M. A. Synergistic study of carbon nanotubes, rice husk ash and flame retardant materials on the flammability of polystyrene nanocomposites. **Materials Today: Proceedings**, Elsevier BV, v. 2, n. 7, p. 3998–4005, 2015.

AZAT, S. **Silica: assessment methods of synthesis from rice husk, main physical chemical characteristics and practical applications**. Almaty: Kazakh University, 2018. ISBN 9786010437739.

AZAT, S.; KOROBENYK, A.; MOUSTAKAS, K.; INGLEZAKIS, V. Sustainable production of pure silica from rice husk waste in kazakhstan. **Journal of Cleaner Production**, Elsevier BV, v. 217, p. 352–359, apr 2019.

AZIZAH, A. B.; ROZMAN, H. D.; AZNIWATI, A. A.; TAY, G. S. The effect of filler loading and silane treatment on kenaf core reinforced polyurethane composites: Mechanical and thermal properties. Springer Science and Business Media LLC, v. 28, n. 2, p. 517–531, dec 2019.

BALTRENAS, P.; BALTRENAITE, E. **Sustainable environmental protection technologies: contaminant biofiltration, adsorption and stabilization**. Cham: Springer Nature Switzerland AG, 2020. (Sustainable Environmental Protection Technologies). ISBN 9783030477240.

BEHNAM, R.; ROGHANI-MAMAQANI, H.; SALAMI-KALAJAHI, M. Incorporation of silica nanoparticles and polyurethane into hybrid composites for increase of char residue. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Springer Science and Business Media LLC, v. 135, n. 6, p. 3311–3319, aug 2018.

BHATTACHARYA, S.; GUPTA, A. B.; GUPTA, A.; PANDEY, A. Introduction to water remediation: importance and methods. In: \_\_\_\_\_. Springer Singapore, 2018. cap. 1, p. 3–8. ISBN 9811075506. Disponível em: <[https://www.ebook.de/de/product/30627337/water\\_remediation.html](https://www.ebook.de/de/product/30627337/water_remediation.html)>.

BOINOVICH, L.; EMELYANENKO, A. Wetting and surface forces. **Advances in Colloid and Interface Science**, Elsevier BV, v. 165, n. 2, p. 60–69, jul 2011.

BONAB, S. A.; MOGHADDAS, J.; REZAEI, M. In-situ synthesis of silica aerogel/polyurethane inorganic-organic hybrid nanocomposite foams: Characterization, cell microstructure and mechanical properties. **Polymer**, Elsevier BV, v. 172, p. 27–40, may 2019.

BOONSONG, K.; KHAOKONG, C. Preparation of anionic waterborne polyurethane composites with silica from rice husk ash. **Journal of Polymer Research**, Springer Science and Business Media LLC, v. 29, n. 2, jan 2022.

BOYD, C. E. **Water Quality**. Springer International Publishing, 2019. ISBN 3030233340. Disponível em: <[https://www.ebook.de/de/product/36967642/claude\\_e\\_boyd\\_water\\_quality.html](https://www.ebook.de/de/product/36967642/claude_e_boyd_water_quality.html)>.

BUI, T. M. A.; NGUYEN, T. V.; NGUYEN, T. M.; HOANG, T. H.; NGUYEN, T. T. H.; LAI, T. H.; TRAN, T. N.; NGUYEN, V. H.; HOANG, V. H.; LE, T. L.; TRAN, D. L.; DANG, T. C.; VU, Q. T.; NGUYEN-TRI, P. Investigation of crosslinking, mechanical properties and weathering stability of acrylic polyurethane coating reinforced by SiO<sub>2</sub> nanoparticles issued from rice husk ash. **Materials Chemistry and Physics**, Elsevier BV, v. 241, p. 122445, feb. 2020.

BURGAZ, E. **Polyurethane Insulation Foams for Energy and Sustainability**. Springer International Publishing, 2019. ISBN 3030195570. Disponível em: <[https://www.ebook.de/de/product/36343772/engin\\_burgaz\\_polyurethane\\_insulation\\_foams\\_for\\_energy\\_and\\_sustainability.html](https://www.ebook.de/de/product/36343772/engin_burgaz_polyurethane_insulation_foams_for_energy_and_sustainability.html)>.

CAKIĆ, S. M.; RISTIĆ, I. S.; M.-CINCOVIĆ, M.; STOJILJKOVIĆ, D. T.; B.-SIMENDIĆ, J. Preparation and characterization of waterborne polyurethane/silica hybrid dispersions from castor oil polyols obtained by glycolysis poly(ethylene terephthalate) waste. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, Elsevier BV, v. 70, p. 329–341, oct 2016.

CAKIĆ, S. M.; VALCIC, M. D.; RISTIĆ, I. S.; RADUSIN, T.; CVETINOV, M. J.; BUDINSKI-SIMENDIĆ, J. Waterborne polyurethane-silica nanocomposite adhesives based on castor oil-recycled polyols: Effects of (3-aminopropyl)triethoxysilane (APTES) content on properties. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, Elsevier BV, v. 90, p. 22–31, apr 2019.

CANEVAROLO Júnior, S. V. (Coord.). **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artiliber, 2003. 434 p.

CHABANNES, M.; GARCIA-DIAZ, E.; CLERC, L.; BÉNÉZET, J.-C.; BECQUART, F. **Lime Hemp and Rice Husk-Based Concretes for Building Envelopes**. Springer-Verlag GmbH, 2017. ISBN 3319676598. Disponível em: <[https://www.ebook.de/de/product/29860950/morgan\\_chabannes\\_eric\\_garcia\\_diaz\\_laurent\\_clerc\\_jean\\_charles\\_benezet\\_frederic\\_becquart\\_lime\\_hemp\\_and\\_rice\\_husk\\_based\\_concretes\\_for\\_building\\_envelopes.html](https://www.ebook.de/de/product/29860950/morgan_chabannes_eric_garcia_diaz_laurent_clerc_jean_charles_benezet_frederic_becquart_lime_hemp_and_rice_husk_based_concretes_for_building_envelopes.html)>.

CHAI, H.; DUAN, Q.; JIANG, L.; SUN, J. Effect of inorganic additive flame retardant on fire hazard of polyurethane exterior insulation material. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Springer Science and Business Media LLC, v. 135, n. 5, p. 2857–2868, nov. 2018.

CHANG, Q. **Colloid and interface chemistry for water quality control**. London: Academic Press, an imprint of Elsevier, 2016. ISBN 9780128093153.

CHEN, G.; DU, G.; MA, W.; YAN, B.; WANG, Z.; GAO, W. Production of amorphous rice husk ash in a 500kw fluidized bed combustor. **Fuel**, Elsevier BV, v. 144, p. 214–221, 2015.

CHUN, J.; LEE, J. H. Recent progress on the development of engineered silica particles derived from rice husk. **Sustainability**, MDPI AG, v. 12, n. 24, p. 10683, dec 2020.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA (BRASIL). **Resolução nº 357, de 17 de março de 2005**. Brasília, 2005.

CORREA, P. M. **Concreto ambientalmente mais sustentável com inclusão de cinza de casca de arroz sem controle de queima e polipropileno pós-consumo**. Tese de Doutorado — UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, Porto Alegre, 2020.

COSTA, J. A. S.; PARANHOS, C. M. Systematic evaluation of amorphous silica production from rice husk ashes. **Journal of Cleaner Production**, Elsevier BV, v. 192, p. 688–697, aug 2018.

COTRUVO, J. **Drinking water quality and contaminants guidebook**. Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2018. ISBN 9781351110471.

DOURBASH, A.; BURATTI, C.; BELLONI, E.; MOTAHARI, S. Preparation and characterization of polyurethane/silica aerogel nanocomposite materials. **Journal of Applied Polymer Science**, Wiley, v. 134, n. 8, oct 2016.

ESCUDERO, L. B.; QUINTAS, P. Y.; WUILLOUD, R. G.; DOTTO, G. L. Green adsorbents for pollutant removal. In: \_\_\_\_\_. [S.l.]: Springer Nature Switzerland AG, 2018. cap. Biosorption of metals and metalloids, p. 51. ISBN 978-3-319-92161-7.

FABCO INDUSTRIES. **Trench drain filter brochure**. Estados Unidos da América: [s.n.], 2022. Disponível em: <<https://fabco-industries.com/trench-drain-inlet-filter-system/>>. Acesso em: 13 dez. 2022.

FERNANDES, I. J.; SÁNCHEZ, F. A.; JURADO, J. R.; KIELING, A. G.; ROCHA, T. L.; MORAES, C. A.; SOUSA, V. C. Physical, chemical and electric characterization of thermally treated rice husk ash and its potential application as ceramic raw material. **Advanced Powder Technology**, Elsevier BV, v. 28, n. 4, p. 1228–1236, apr 2017.

FERNANDES, J. R.; MOISÉS, M. P.; GIROTTO, E. M.; FAVARO, S. L.; RADOVANOVIC, E. Nanopartículas de sílica silanizada como compatibilizante em compósitos de fibras de sisal/polietileno. **Polímeros**, FapUNIFESP (SciELO), v. 27, n. spe, p. 61–69, jan 2017.

FOO, K.; HAMEED, B. Utilization of rice husk ash as novel adsorbent: A judicious recycling of the colloidal agricultural waste. **Advances in Colloid and Interface Science**, Elsevier BV, v. 152, n. 1-2, p. 39–47, nov 2009.

GALLO, J. B.; AGNELLI, J. A. M. Aspectos do comportamento de polímeros em condições de incêndio. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p. 23–37, 1998. ISSN 0104-1428.

GANDARA, M.; MULINARI, D. R.; MONTICELI, F. M.; CAPRI, M. R. Sugarcane bagasse fibers reinforced in polyurethane for sorption of vegetal oil. *Informa UK Limited*, v. 18, n. 12, p. 1983–1994, jan 2020.

GAUTO, M. A.; ROSA, G. R. **Processos e operações unitárias da indústria química**. Rio de Janeiro: Ciência Moderna, 2011. ISBN 9788539900169.

GE, J.; WANG, F.; YIN, X.; YU, J.; DING, B. Polybenzoxazine-functionalized melamine sponges with enhanced selective capillarity for efficient oil spill cleanup. **ACS Applied Materials & Interfaces**, American Chemical Society (ACS), v. 10, n. 46, p. 40274–40285, oct. 2018.

GENIEVA, S.; TURMANOVA, S.; DIMITROV, A.; PETKOV, P.; VLAEV, L. Thermal degradation of rice husks on a pilot plant. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Springer Science and Business Media LLC, v. 110, n. 1, p. 111–118, feb 2012.

GŁOWIŃSKA, E.; DATTA, J.; PARCHETA, P. Effect of sisal fiber filler on thermal properties of bio-based polyurethane composites. *Springer Science and Business Media LLC*, v. 130, n. 1, p. 113–122, mar 2017.

GOLD, C. **UL-94 - Test for flammability of plastics materials for parts in devices and appliances**. 2003. Disponível em: <<http://cdn.lairdtech.com/home/brandworld/files/EMIUL-94TestforFlammabilityofPlasticMaterialsforPartsinDevicesandAppliancesTechnicalNoteDownload.pdf>>. Acesso em: 14 abr. 2022.

GOMES, G. M. F.; PHILIPSEN, C.; BARD, E. K.; ZEN, L. D.; SOUZA, G. de. Rice husk bubbling fluidized bed combustion for amorphous silica synthesis. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Elsevier BV, v. 4, n. 2, p. 2278–2290, 2016.

GONÇALVES, O. G. **O mercado brasileiro de diesel, gasolina e glp entre 2000 e 2019: caracterização histórica e panorama atual**. Dissertação de Mestrado — Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2020.

GU, R.; SAIN, M. M.; KONAR, S. K. A feasibility study of polyurethane composite foam with added hardwood pulp. Elsevier BV, v. 42, p. 273–279, mar 2013.

HEJNA, A. Clays as inhibitors of polyurethane foams' flammability. **Materials**, MDPI AG, v. 14, n. 17, p. 4826, 2021.

HOANG, A. T.; LE, V. V.; AL-TAWAHA, A. R. M.; NGUYEN, D. N.; AL-TAWAHA, A. R. M.; NOOR, M. M.; PHAM, V. V. An absorption capacity investigation of new absorbent based on polyurethane foams and rice straw for oil spill cleanup. *Informa UK Limited*, v. 36, n. 5, p. 361–370, jan 2018.

HSU, C. S.; ROBINSON, P. R. **Petroleum Science and Technology**. Springer International Publishing, 2019. ISBN 3030162745. Disponível em: <[https://www.ebook.de/de/product/35596317/chang\\_samuel\\_hsu\\_paul\\_r\\_robinson\\_petroleum\\_science\\_and\\_technology.html](https://www.ebook.de/de/product/35596317/chang_samuel_hsu_paul_r_robinson_petroleum_science_and_technology.html)>.

HU, S.; LUO, X.; LI, Y. **Bio-based Polyols and Polyurethanes**. Springer-Verlag GmbH, 2015. ISBN 9783319215396. Disponível em: <[https://www.ebook.de/de/product/24997568/shengjun\\_hu\\_xiaolan\\_luo\\_yebo\\_li\\_bio\\_based\\_polyols\\_and\\_polyurethanes.html](https://www.ebook.de/de/product/24997568/shengjun_hu_xiaolan_luo_yebo_li_bio_based_polyols_and_polyurethanes.html)>.

HU, Y.; WANG, X. (Ed.). **Flame Retardant Polymeric Materials: A handbook**. [S.l.]: Francis & Taylor Group, 2020. (Materials Science and Engineering). ISBN 978-1-138-29579-7.

INSTITUTO BRASILEIRO DE PETRÓLEO, GÁS e BIOCOMBUSTÍVEIS. **Estudo para suporte de análise de riscos ambientais**. Rio de Janeiro, 2014. Disponível em: <<https://www.ibp.org.br/personalizado/uploads/2021/06/ibp-ara-layout-final-2014-12-16.pdf>>. Acesso em: 24 jan. 2022.

JU, Z.; HE, Q.; ZHAN, T.; ZHANG, H.; SUN, L.; HONG, L.; SHI, X.; LU, X. Steam exploded peanut shell fiber as the filler in the rigid polyurethane foams. *Computers, Materials and Continua (Tech Science Press)*, v. 7, n. 11, p. 1077–1091, 2019.

JU, Z.; HE, Q.; ZHANG, H.; ZHAN, T.; CHEN, L.; LI, S.; HONG, L.; LU, X. Steam explosion of windmill palm fiber as the filler to improve the acoustic property of rigid polyurethane foams. *Wiley*, v. 41, n. 7, p. 2893–2906, apr 2020.

KAIRYTĖ, A.; KIRPLUKS, M.; IVDRE, A.; CABULIS, U.; VAITKUS, S.; PUNDIENĖ, I. Cleaner production of polyurethane foam: Replacement of conventional raw materials, assessment of fire resistance and environmental impact. **Journal of Cleaner Production**, Elsevier BV, v. 183, p. 760–771, may 2018.

KENES, K.; YERDOS, O.; ZULKHAIR, M.; YERLAN, D. Study on the effectiveness of thermally treated rice husks for petroleum adsorption. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Elsevier BV, v. 358, n. 22, p. 2964–2969, nov 2012.

KEPPEL, G.; WICKENS, T. D. **Design and analysis: a reseracher's handbook**. 4. ed. Upper Saddle River: Pearson Education, Inc., 2004. ISBN 0-13-515941-5.

KIELING, A. G. **Adsorção de BETX - Benzeno, tolueno, etil benzeno e Xileno - em cinza de casca de arroz e carvão ativado**. Tese de Doutorado — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

KURANCHIE, C.; YAYA, A.; BENSAH, Y. D. The effect of natural fibre reinforcement on polyurethane composite foams: A review. *Elsevier BV*, v. 11, p. e00722, mar 2021.

LARSON, R.; FARBER, B. **Estatística Aplicada**. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2015. ISBN 9780134683416.

LAW, K.-Y.; ZHAO, H. **Surface Wetting**. Springer International Publishing, 2015. ISBN 3319252127. Disponível em: <[https://www.ebook.de/de/product/24969157/kock\\_yee\\_law\\_hong\\_zhao\\_surface\\_wetting.html](https://www.ebook.de/de/product/24969157/kock_yee_law_hong_zhao_surface_wetting.html)>.

LESZCZYŃSKA, M.; RYSZKOWSKA, J.; SZCZEPKOWSKI, L.; KURAŃSKA, M.; PROCIAK, A.; LESZCZYŃSKI, M. K.; GLOC, M.; ANTOS-BIELSKA, M.; MIZERA, K. Cooperative effect of rapeseed oil-based polyol and egg shells on the structure and properties of rigid polyurethane foams. **Polymer Testing**, Elsevier BV, v. 90, p. 106696, oct 2020.

LI, H.; FENG, Z.; AHMED, A. T.; YOMBAH, M.; CUI, C.; ZHAO, G.; GUO, P.; SHENG, Y. Repurposing waste oils into cleaner aged asphalt pavement materials: A critical review. **Journal of Cleaner Production**, Elsevier BV, v. 334, p. 130230, feb 2022.

LI, H.; LI, Y.; YANG, W.; CHENG, L.; TAN, J. Needleless melt-electrospinning of biodegradable poly(lactic acid) ultrafine fibers for the removal of oil from water. **Polymers**, MDPI AG, v. 9, n. 12, p. 3, jan 2017.

LI, T.-T.; LING, L.; WANG, X.; JIANG, Q.; LIU, B.; LIN, J.-H.; LOU, C.-W. Mechanical, acoustic, and thermal performances of shear thickening fluid-filled rigid polyurethane foam composites: Effects of content of shear thickening fluid and particle size of silica. **Journal of Applied Polymer Science**, Wiley, v. 136, n. 18, p. 47359, jan 2019.

LI, X.-G.; XIE, Y.-B.; HUANG, M.-R.; UMEYAMA, T.; IMAHORI, H. Development of clean performance-tunable waterborne polyurethane using acetyl tributyl citrate for transferable holographic films. **Journal of Cleaner Production**, Elsevier BV, v. 279, p. 123496, jan. 2021.

LIAN, Z.; WANG, Y.; ZHANG, X.; YUSUF, A.; FAMIYEH, L.; MURINDABABISHA, D.; JIN, H.; LIU, Y.; HE, J.; WANG, Y.; YANG, G.; SUN, Y. Hydrogen production by fluidized bed reactors: A quantitative perspective using the supervised machine learning approach. **J**, MDPI AG, v. 4, n. 3, p. 266–287, jul 2021.

LIBÂNIO, M. **Fundamentos de qualidade e tratamento de água**. 3. ed. Campinas: [s.n.], 2010. 485 p. ISBN 978-85-7670-165-1.

LIBERMAN, M. A. **Introduction to Physics and Chemistry of Combustion**. Springer Berlin Heidelberg, 2008. ISBN 3540787585. Disponível em: <[https://www.ebook.de/de/product/7281422/michael\\_a\\_liberman\\_introduction\\_to\\_physics\\_and\\_chemistry\\_of\\_combustion.html](https://www.ebook.de/de/product/7281422/michael_a_liberman_introduction_to_physics_and_chemistry_of_combustion.html)>.

LIOU, T.-H.; LIOU, Y. H. Utilization of rice husk ash in the preparation of graphene-oxide-based mesoporous nanocomposites with excellent adsorption performance. **Materials**, MDPI AG, v. 14, n. 5, p. 1214, mar 2021.

LIU, C.; KWON, Y. Mechanical and thermal insulation properties of porous silica/polyurethane composites. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, American Scientific Publishers, v. 18, n. 9, p. 6055–6062, sep 2018.

LIU, S.; CHEN, X.; ZHANG, X. Influence of surface chemical properties and pore structure characteristics of activated carbon on the adsorption of nitrobenzene from aqueous solution. **Environ. Sci.**, v. 29, n. 5, p. 1192–1196, 2008.

LOPES, E.; MEDINA, A.; RIBEIRO, A.; BRANDALISE, J.; NUNES, A. CARACTERIZAÇÃO ELEMENTAR DA CASCA DE ARROZ e SUAS CINZAS POR MIP OES APÓS DECOMPOSIÇÃO ÁCIDA COM SISTEMA DE REFLUXO. **Química Nova**, Sociedade Brasileira de Química (SBQ), 2017.

LYU, J.; XU, K.; ZHANG, N.; LU, C.; ZHANG, Q.; YU, L.; FENG, F.; LI, X. In situ incorporation of diamino silane group into waterborne polyurethane for enhancing surface hydrophobicity of coating. **Molecules**, MDPI AG, v. 24, n. 9, p. 1667, apr 2019.

LYUBCHIK, S.; LYUBCHIK, A.; LYGINA, O.; LYUBCHIK, S.; FONSECA, I. Thermodynamics - interaction studies - solids, liquids and gases. In: \_\_\_\_\_. [S.l.]: InTech, 2011. cap. Comparison of the Thermodynamic Parameters Estimation for the Adsorption Process of the Metals from Liquid Phase on Activated Carbons, p. 28. ISBN 978-953-307-563-1.

MAIA, L. S.; ZANINI, N. C.; CAMANI, P. H.; BARBOSA, R. F.; SOUZA, A. G.; MEDEIROS, S. F.; ROSA, D. S. Coffee husks residues incorporated into polyurethane foam towards greener material for diesel S10 and S500 removal and recovery. **Industrial Crops and Products**, Elsevier BV, v. 189, p. 115747, 2022.

MANSUR, H. S.; ALMEIDA, M. L. B. Patente concedida em 03 nov. 2020 - BR1020150280599. INPI - INSTITUTO NACIONAL DE PROPRIEDADE INTELECTUAL, Brasil, **Processo de obtenção de adsorventes a partir de resíduo inorgânico, produtos e uso**. 2020.

MARTINS, L.; ZANINI, N.; PINHEIRO, L.; MULINARI, D. Valorization of banana peel waste used as filler in castor oil polyurethane foam for vegetal oil sorption. Informa UK Limited, p. 1–12, aug 2021.

MARTINS, L. S.; MONTICELLI, F. M.; MULINARI, D. R. Influence of the granulometry and fiber content of palm residues on the diesel s-10 oil sorption in polyurethane /palm fiber biocomposites. **Results in Materials**, Elsevier BV, v. 8, p. 10014310.1007/s10924–019–01650–5, dec 2020.

MCKENNA, S. T.; HULL, T. R. The fire toxicity of polyurethane foams. **Fire Sciences Review**, Springer Open, v. 5, n. 3, p. 1–27, 2016.

MICHAŁOWSKI, S.; HEBDA, E.; PIELICHOWSKI, K. Thermal stability and flammability of polyurethane foams chemically reinforced with POSS. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Springer Science and Business Media LLC, v. 130, n. 1, p. 155–163, apr 2017.

MISTRY, B. **A Handbook of Spectroscopic Data Chemistry: (UV, IR, PMR, <sup>13</sup>CNMR and Mass Spectroscopy)**. Oxford Book Company, 2009. ISBN 9788189473860. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=yvRtPgAACAAJ>>.

MOHAMMADPOUR, R.; SADEGHI, G. M. M. Effect of liquefied lignin content on synthesis of bio-based polyurethane foam for oil adsorption application. **Journal of Polymers and the Environment**, Springer Science and Business Media LLC, v. 28, n. 3, p. 892–905, jan 2020.

MURAKAMI, D.; JINNAI, H.; TAKAHARA, A. Wetting transition from the cassie–baxter state to the wenzel state on textured polymer surfaces. **Langmuir**, American Chemical Society (ACS), v. 30, n. 8, p. 2061–2067, feb 2014.

MUSHTAQ, N.; SINGH, D. V.; BHAT, R. A.; DERVASH, M. A.; HAMEED, O. bin. Freshwater contamination: sources and hazards to aquatic biota. In: \_\_\_\_\_. Springer Singapore, 2019. p. 27–50. ISBN 981138276X. Disponível em: <[https://www.ebook.de/de/product/36577991/fresh\\_water\\_pollution\\_dynamics\\_and\\_remediation.html](https://www.ebook.de/de/product/36577991/fresh_water_pollution_dynamics_and_remediation.html)>.

NANDIYANTO, A. B. D.; OKTIANI, R.; RAGADHITA, R. How to read and interpret FTIR spectroscopy of organic material. **Indonesian Journal of Science and Technology**, Universitas Pendidikan Indonesia (UPI), v. 4, n. 1, p. 97, mar 2019.

NASCIMENTO, R. F. d.; LIMA, C. A. d.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária UFC, 2014. 256 p. (Estudos da Pós-Graduação). ISBN 978-85-7485-186-0.

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

OMS. **Guidelines for drinking-water quality**. 4. ed. Switzerland, 2022. ISBN 978-92-4-004506-4.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS PARA A EDUCAÇÃO, A CIÊNCIA E A CULTURA. **Engenharia para o desenvolvimento sustentável: um resumo**. [S.l.], 2021. Disponível em: <[https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000375634\\_por](https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000375634_por)>. Acesso em: 21 abr. 2022.

PALL CORPORATION. **Phasesep coalescer brochure**. Alemanha: [s.n.], 2022. Disponível em: <<https://shop.pall.com/de/de/chemicals-polymers/polymer/polyurethane-production/zidgri78lil0>>. Acesso em: 13 dez. 2022.

PASTL, C. **Arroz é alimento e muito mais**. 2021. Disponível em: <<https://www.correiodopovo.com.br/especial/arroz-é-alimento-e-muito-mais-1.637217>>. Acesso em: 21 abr. 2022.

PEREIRA, A. G.; VIEIRA, C. da S.; OLIVEIRA, M. B. de; PAIVA, J. C. A.; SILVA, R. L. da; TRINDADE, A. G. da; LACERDA, B. de M. Uma revisão sobre a utilização de cinza de casca de arroz na construção civil. **Research, Society and Development**, Research, Society and Development, v. 10, n. 3, p. e8610312970, mar 2021.

PEREIRA, M. V. V.; BERTAZO, V. O.; AZEVEDO, R. F. de. Determinação de parâmetros de transmissão de calor em uma areia uniforme. **Boletim Técnico da Petrobras**, v. 55, n. 2, p. 81–92, 2012.

PERGAL, M. V.; BRKLJAČIĆ, J.; TOVILOVIĆ-KOVAČEVIĆ, G.; ŠPIRKOVÁ, M.; KODRANOV, I. D.; MANOJLOVIĆ, D. D.; OSTOJIĆ, S.; KNEŽEVIĆ, N. Ž. Effect of mesoporous silica nanoparticles on the properties of polyurethane network composites. **Progress in Organic Coatings**, Elsevier BV, v. 151, p. 106049, feb 2021.

PHAN, H. T.; NGUYEN, B. T.; PHAM, L. H.; PHAM, C. T.; DO, T. V. V.; HOANG, C. N.; NGUYEN, N. N.; KIM, J.; HOANG, D. Excellent fireproof characteristics and high thermal stability of rice husk-filled polyurethane with halogen-free flame retardant. **Polymers**, MDPI AG, v. 11, n. 10, p. 1587, sep 2019.

PODE, R. Potential applications of rice husk ash waste from rice husk biomass power plant. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Elsevier BV, v. 53, p. 1468–1485, jan 2016.

PONGDONG, W.; KUMMERLÖWE, C.; VENNEMANN, N.; THITITHAMMAWONG, A.; NAKASON, C. Thermodynamically and kinetically favored locations of rice husk ash particles in the phase structure, and the properties of epoxidized natural rubber/thermoplastic polyurethane blends. **Journal of Applied Polymer Science**, Wiley, v. 135, n. 38, p. 46681, sep 2018.

POUEY, M. T. F. **Beneficiamento da cinza de casca de arroz residual com vistas a produção de cimento compostos e/ou pozolânico**. Tese de Doutorado — Escola de Engenharia - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

PRASARA-A, J.; GHEEWALA, S. H. Sustainable utilization of rice husk ash from power plants: A review. **Journal of Cleaner Production**, Elsevier BV, v. 167, p. 1020–1028, nov 2017.

RAGHAVAN, V. **Combustion Technology**. [S.l.]: Springer International Publishing, 2021. ISBN 978-3-030-74620-9.

RAMAKRISHNAN, A. S.; JAYARAM, R. R.; PANDIMADEVI, M.; MURALI, H. Treatment of oil spill by adsorption onto activated rice husk and e-waste. **International Journal of Research in Engineering, Science and Management**, v. 4, n. 1, p. 106–113, Jan. 2021. Disponível em: <<https://www.journals.resaim.com/ijresm/article/view/475>>.

RASOUL, B. I. **THE EFFECT OF RICE HUSK ASH ON THE MECHANICAL AND DURABILITY PROPERTIES OF CONCRETE**. Tese de Doutorado — University of Brighton, United Kingdom, 2018.

REVELLAME, E. D.; FORTELA, D. L.; SHARP, W.; HERNANDEZ, R.; ZAPPI, M. E. Adsorption kinetic modeling using pseudo-first order and pseudo-second order rate laws: A review. **Cleaner Engineering and Technology**, Elsevier BV, v. 1, p. 100032, dec 2020.

RIAZI, M. R. **Characterization and properties of petroleum fractions**. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2005. ISBN 0803133618.

SANTOS, L. C. G. de S. **Desenvolvimento de superfícies super-hidrofóbicas em cerâmicas para a aplicação na construção civil através da deposição de recobrimentos sustentáveis**. Tese de Doutorado — Universidade Estadual de Minas Gerais - UEMG, Belo Horizonte, ago. 2021.

SANTOS, O.; SILVA, M. C. da; SILVA, V.; MUSSEL, W.; YOSHIDA, M. Polyurethane foam impregnated with lignin as a filler for the removal of crude oil from contaminated water. **Journal of Hazardous Materials**, Elsevier BV, v. 324, p. 406–413, feb. 2017.

SANTOS, O. S. H.; SILVA, M. C. da; YOSHIDA, M. I. Synthesis and performance of different polyurethane foams as oil sorbents. **Journal of Applied Polymer Science**, Wiley, v. 134, n. 41, p. 45409, jun 2017.

SELVASEMBIAN, R.; GWENZI, W.; CHAUKURA, N.; MTHEMBU, S. Recent advances in the polyurethane-based adsorbents for the decontamination of hazardous wastewater pollutants. **Journal of Hazardous Materials**, Elsevier BV, v. 417, p. 125960, sep 2021.

SEVERO, F. F.; SILVA, L. S. da; MOSCOSO, J. S. C.; SARFARAZ, Q.; JÚNIOR, L. F. R.; LOPES, A. F.; MARZARI, L. B.; MOLIN, G. D. Chemical and physical characterization of rice husk biochar and ashes and their iron adsorption capacity. **SN Applied Sciences**, Springer Science and Business Media LLC, v. 2, n. 7, jun 2020.

SHABAN, M.; ABUKHADRA, M. R.; MOHAMED, A. S.; SHAHIEN, M. G.; IBRAHIM, S. S. Synthesis of mesoporous graphite functionalized by nitrogen for efficient removal of safranin dye utilizing rice husk ash equilibrium studies and response surface optimization. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, Springer Science and Business Media LLC, v. 28, n. 1, p. 279–294, nov 2017.

SHACKELFORD, J. **Introduction to materials science for engineers**. Boston: Pearson, 2015. ISBN 9780133826654.

SHAMSOLLAHI, Z.; PARTOVINIA, A. Recent advances on pollutants removal by rice husk as a bio-based adsorbent: a critical review. **Journal of Environmental Management**, Elsevier BV, v. 246, p. 314–323, sep 2019.

SHAO, D.; DIAO, J.; WANG, L.; LI, L. Effect of surface modification on the compressive properties of silica fume/polyurethane composites. **Journal of Polymer Engineering**, Walter de Gruyter GmbH, v. 36, n. 8, p. 847–852, oct 2016.

SHEN, M.-Y.; KUAN, C.-F.; KUAN, H.-C.; KE, C.-Y.; CHIANG, C.-L. Flame retardance and char analysis of an eco-friendly polyurethane hyperbranched hybrid using the sol-gel method. **Sustainability**, MDPI AG, v. 13, n. 2, p. 486, jan. 2021.

SHEN, Y. Rice husk silica derived nanomaterials for sustainable applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Elsevier BV, v. 80, p. 453–466, dec 2017.

SIMONIN, J.-P. On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. **Chemical Engineering Journal**, Elsevier BV, v. 300, p. 254–263, sep 2016.

SINGH, J. K.; VERMA, N. (Ed.). **Aqueous phase adsorption: theory, simulations, and experiments**. Boca Raton: Taylor & Francis, CRC Press, 2019. ISBN 9781351272520.

SINGH, V. P.; VAISH, R. Candle soot coated polyurethane foam as an adsorbent for removal of organic pollutants from water. **The European Physical Journal Plus**, Springer Science and Business Media LLC, v. 134, n. 9, sep 2019.

SMITTHIPONG, W.; CHOLLAKUP, R.; NARDIN, M. **Bio-Based Composites for High-Performance Materials**. Taylor & Francis Ltd., 2014. ISBN 1482214490. Disponível em: <[https://www.ebook.de/de/product/24343129/bio\\_based\\_composites\\_for\\_high\\_performance\\_materials.html](https://www.ebook.de/de/product/24343129/bio_based_composites_for_high_performance_materials.html)>. Acesso em: 8 nov. 2021.

SOLTANI, N.; BAHRAMI, A.; PECH-CANUL, M.; GONZÁLEZ, L. Review on the physicochemical treatments of rice husk for production of advanced materials. **Chemical Engineering Journal**, Elsevier BV, v. 264, p. 899–935, mar 2015.

SON, T.; NGUYEN, H. T. T.; PHAN, H. T. Q.; PHAM, C. T.; NGUYEN, B. T.; PHAM, L. H.; DO, T. V. V.; VOTHI, H.; KIM, J.; HOANG, D. Q. Phosphorus/phosphorus-nitrogen flame retardants applied to polyurethane/rice husk eco-composites: thermal behavior, flame retardancy, and physico-mechanical properties. **Polymer Bulletin**, Springer Science and Business Media LLC, v. 78, n. 5, p. 2727–2743, may 2020.

SOONENSCHIEIN, M. F. **Polyurethanes: science, technology, markets, and trends**. Hoboken, New Jersey: Wiley, 2015. ISBN 9781118737835.

SPEIGHT, J. G. **The Chemistry and Technology of Petroleum**. Taylor & Francis Ltd., 2014. ISBN 9781439873908. Disponível em: <[https://www.ebook.de/de/product/22077630/james\\_g\\_speight\\_the\\_chemistry\\_and\\_technology\\_of\\_petroleum.html](https://www.ebook.de/de/product/22077630/james_g_speight_the_chemistry_and_technology_of_petroleum.html)>.

STUART, B. H. **Infrared spectroscopy: fundamentals and applications**. Sydney: John Wiley & Sons, 2004. ISBN 0-470-85427-8.

SULZER CHEMTEC. **Liquid-liquid separation technology brochure**. Switzerland: [s.n.], 2022. Disponível em: <[https://www.sulzer.com/-/media/files/products/separation-technology/coalescer/liquid\\_liquid\\_separation\\_technology.pdf?la=en](https://www.sulzer.com/-/media/files/products/separation-technology/coalescer/liquid_liquid_separation_technology.pdf?la=en)>. Acesso em: 13 dez. 2022.

SZKLO, A. S.; ULLER, V. C.; BONFÁ, M. H. (Org.). **Fundamentos do refino de petróleo: tecnologia e economia**. 3. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2012. ISBN 978-85-7193-302-6.

SZYCHER, M. **Szycher's Handbook of Polyurethanes**. Taylor & Francis Ltd., 2012. ISBN 9781439863138. Disponível em: <[https://www.ebook.de/de/product/21177548/szycher\\_s\\_handbook\\_of\\_polyurethanes.html](https://www.ebook.de/de/product/21177548/szycher_s_handbook_of_polyurethanes.html)>.

TIEN, C. **Introduction to adsorption : basics, analysis, and applications**. Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 2019. ISBN 9780128164464.

TIEN, C.; RAMARAO, B. V. On the significance and utility of the lagergren model and the pseudo second-order model of batch adsorption. **Separation Science and Technology**, Informa UK Limited, v. 52, n. 6, p. 975–986, feb 2017.

TSENG, R.-L.; WU, F.-C.; JUANG, R.-S. Characteristics and applications of the lagergren's first-order equation for adsorption kinetics. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, Elsevier BV, v. 41, n. 6, p. 661–669, nov 2010.

UE. **Directive (EU) 2020/2184 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2020 on the quality of water intended for human consumption (recast)**. L435. [S.l.], 2022. v. 63. ISSN 1977-0677.

UNDERWRITER'S LABORATORIES. **UL-94: Standard for Safety for Tests for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances**. 6. ed. [S.l.], 2013.

VAREDA, J. P. On validity, physical meaning, mechanism insights and regression of adsorption kinetic models. **Journal of Molecular Liquids**, Elsevier BV, v. 376, p. 121416, apr 2023.

VILAR, W. **Química e tecnologia dos poliuretanos**. 3. ed. Rio de Janeiro: Vilar Consultoria, 2004. Disponível em: <<https://poliuretanos.com.br>>.

WAGNER, M. **Thermal analysis in practice: fundamental aspects**. Cincinnati, Ohio: Hanser Publications, 2018. ISBN 9781569906439.

WANG, J.; GUO, X. Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. **Chemosphere**, Elsevier BV, v. 258, p. 127279, nov 2020.

WILKIE, C. A.; MORGAN, A. B. **Fire retardancy of polymeric materials**. 2. ed. [S.l.]: CRC Press, 2010. ISBN 9781420083996.

XU, Y.; LU, B.; HE, M.; TIAN, Y.; WANG, W. **Diameter-Transformed Fluidized Bed**. Springer International Publishing, 2020. ISBN 3030475824. Disponível em: <[https://www.ebook.de/de/product/38843669/youhao\\_xu\\_bona\\_lu\\_mingyuan\\_he\\_yujie\\_tian\\_wei\\_wang\\_diameter\\_transformed\\_fluidized\\_bed.html](https://www.ebook.de/de/product/38843669/youhao_xu_bona_lu_mingyuan_he_yujie_tian_wei_wang_diameter_transformed_fluidized_bed.html)>.

YI, Z.; TANG, Q.; JIANG, T.; CHENG, Y. Adsorption performance of hydrophobic/hydrophilic silica aerogel for low concentration organic pollutant in aqueous solution. **Walter de Gruyter GmbH**, v. 8, n. 1, p. 266–274, nov 2019.

YU, Y.; CHEN, H.; LIU, Y.; CRAIG, V. S.; LAI, Z. Selective separation of oil and water with mesh membranes by capillarity. **Advances in Colloid and Interface Science**, Elsevier BV, v. 235, p. 46–55, sep. 2016.

YU, Y.; LIU, Y.; ZHANG, F.; JIN, S.; XIAO, Y.; XIN, B.; ZHENG, Y. Preparation of waterproof and breathable polyurethane fiber membrane modified by fluorosilane-modified silica. **Fibers and Polymers**, Springer Science and Business Media LLC, v. 21, n. 5, p. 954–964, may 2020.

YUSMANIAR, Y.; DARWIS, D.; AFRIZAL, A.; ANNISA, A. Synthesis of silica of rice husk modification (3-aminopropyl) triethoxysilane for adsorption methylene blue. **MATEC Web of Conferences**, EDP Sciences, v. 197, p. 09009, 2018.

ZAFAR, F.; SHARMIN, E. (Ed.). **Polyurethane**. IntechOpen, 2012. 480 p. ISBN 9535107267. Disponível em: <<https://www.ebook.de/de/product/37119100/polyurethane.html>>.

ZHAO, Y.; AL-MAOMERI, H. H.; GHOREISHI, R.; SUPPES, G. J. Modeling impact of surfactants on polyurethane foam polymerization. **Polyurethane Technical Conference of American Chemistry Council**, 2015. Disponível em: <[https://www.researchgate.net/publication/282658067\\_Modeling\\_Impact\\_of\\_Surfactants\\_on\\_Polyurethane\\_Foam\\_Polymerization](https://www.researchgate.net/publication/282658067_Modeling_Impact_of_Surfactants_on_Polyurethane_Foam_Polymerization)>. Acesso em: Out. 2021.

ZOU, Y.; YANG, T. Rice husk, rice husk ash and their applications. In: **Rice Bran and Rice Bran Oil**. [S.l.]: Elsevier, 2019. cap. 9, p. 207–246.