



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

HUGO VINICIUS SOUZA COSTA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE
POLIURETANO/SÍLICA EXTRAÍDA DA CASCA DE ARROZ
PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES**

Londrina
2020

HUGO VINICIUS SOUZA COSTA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE
POLIURETANO/SÍLICA EXTRAÍDA DA CASCA DE ARROZ
PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES**

Dissertação de Mestrado apresentado ao Programa de pós Graduação em Química da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química

Orientador: Prof. Dr. Gizilene Maria de Carvalho

Londrina
2020

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

H895 Costa, Hugo Vinicius Souza Costa.
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE POLIURETANO/SÍLICA EXTRAÍDA DA CASCA DE ARROZ PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES / Hugo Vinicius Souza Costa Costa. - Londrina, 2020.
79 f. : il.

Orientador: Gizilene Maria de Carvalho.
Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2020.
Inclui bibliografia.

1. Cinética sorção - Tese. 2. Espuma de poliuretano - Tese. 3. Limpeza de derramamento de óleo - Tese. 4. Sorventes - Tese. I. Carvalho, Gizilene Maria de. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU 54

HUGO VINICIUS SOUZA COSTA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE
POLIURETANO/SÍLICA EXTRAÍDA DA CASCA DE ARROZ PARA
TRATAMENTO DE EFLUENTES**

Dissertação de Mestrado apresentado ao Programa de pós Graduação em Química da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química

BANCA EXAMINADORA

Orientadora: Profa. Dra. Gizilene Maria de Carvalho
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Profa. Dra. Maria Josefa Santos Yabe
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Profa. Dra. Juliana Carla Garcia Moraes
Universidade Estadual de Maringá – UEM

Londrina, 27 de março de 2020

AGRADECIMENTOS

À mais merecedora de cumprimentos, senhora minha mãe, que a seu modo nunca me deixou na mão nos momentos de necessidade e que acreditou em mim quando eu não acreditava mais.

A minha senhora, dona Gabriela, que tem me coberto de carinho e afeto por dez anos seguidos, me dando suporte nos bons e maus momentos, bem como a seus irmãos e pais, que fizeram com que meus dias ruins fossem menos miseráveis.

A minha professora orientadora, que estendeu sua mão a mim quando eu já me encontrava caído e moralmente derrotado, além de ceder sua paciência extraordinária. Sua importância não pode ser mensurada.

Aos professores e técnicos que participaram de minha formação e ao grupo de pesquisa, especialmente Kaellen, Bruna, Mariana e as Irmãs Maravilha.

À flor-do-dia, Patrícia, que me deu suporte inimaginável nos piores momentos, mesmo estando fisicamente distante.

A minha irmã, que some e aparece em tempos aleatórios, mas que merece cada mordida que leva na cabeça.

Aos meus amigos presentes nas madrugadas de lamentação, Felipe e Gordão.

Aos meus amigos presentes em lamentações que ocorrem em outros momentos do dia, Jão, Arthur, Oaj, Piruka, Kong, Cinder e Big Gustafson, o nórdico araçatubense.

Por fim, aos dois polos de luz, Kellen e Nathália, que trazem alegria aos meus dias.

Não teria conseguido se não fosse por vocês. Todos vocês.

“I just want to be in the shade with everyone I need.”

COSTA, Hugo Vinicius Souza. **Síntese e caracterização de compósitos de poliuretano/sílica extraída da casca de arroz para tratamento de efluentes**. 2020. 79 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina. Londrina. 2020.

RESUMO

A remoção ou recuperação de óleo de ambientes aquáticos através do uso de sorventes é o método mais utilizado devido às altas taxas de remoção, baixo custo, recuperação do óleo e reutilização do sorvente. A utilização de compósitos poliméricos para a produção de sorventes necessita de conhecimento dos processos cinéticos de sorção e da relação entre a estrutura do material sintetizado e os mecanismos de sorção. Este estudo propõe a síntese de um compósito de poliuretano e sílica extraída da casca de arroz como uma alternativa para o destino de um resíduo agroindustrial e de questões ambientais em diferentes frentes. Para a síntese dos compósitos, sílica foi extraída da casca de arroz, sofrendo um processo de redução de tamanho de partículas. O tamanho das partículas foi reduzido em aproximadamente 120% com secagem por liofilização (90 nm aproximadamente). A sílica foi modificada quimicamente e foi utilizada como reforço na síntese de espumas de poliuretano. Foi avaliada a influência da quantidade e do tipo de sílica utilizada na morfologia e na capacidade de sorção de óleo e de solventes orgânicos com diferentes polaridades dos compósitos produzidos. Segundo as análises de MEV, BJH e DH, a morfologia das espumas, bem como sua quantidade e tamanho dos poros não variou de forma significativa de acordo com a sílica utilizada na síntese. Apenas a espuma PU-0,1SLM apresentou a degradação térmica mais acentuada que as outras espumas após T90, bem como um aumento repentino na degradação em 566°C. A cinética de sorção de óleo pelas espumas se mostrou melhor descrita pelo modelo de pseudo-segunda ordem, indicando que a adsorção acontece em dois tipos de sítios de sorção, e os parâmetros de sorção aumentam consideravelmente quando em meio úmido quando comparados aos de meio seco. A capacidade de sorção de outros solventes orgânicos pela espuma foi testada, e foi concluído que a espuma apresenta parâmetros de sorção maiores conforme o aumento da polaridade do solvente, sendo um potencial agente no controle de efluentes industriais polares.

Palavras-chave: Cinética sorção. Espuma de poliuretano. Limpeza de derramamento de óleo. Solventes.

COSTA, Hugo Vinicius Souza. **Synthesis and characterization of polyurethane/silica extracted from rice husk composites for effluent treatment.** 2020. 78 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina. Londrina. 2020.

ABSTRACT

The removal or recovery of oil from aquatic environments using sorbents is the most used method due to the high rates of removal, low cost, oil recovery and sorbent reuse. The use of polymeric composites to produce sorbents requires knowledge of the sorption kinetic processes and the relationship between the structure of the synthesized material and the sorption mechanisms. Thus, this work proposes the synthesis of a composite made from polyurethane and silica extracted from rice husk as an alternative for the disposal of agro-industrial residues, with the objective of addressing environmental issues on different fronts. Silica particles from rice husk were decreased by approximately 120% up to 90 nm by freeze-drying, to synthesize the composites. The silica was chemically modified to give better properties to the material and was used as reinforcement to polyurethane foams in the composite. The influence of the amount and type of silica used in the morphology and in the sorption capacity of oil and organic solvents with different polarities of the produced composites was evaluated. According to the SEM, BJH and DH results, the foam morphology, as well as its quantity and pore size did not vary significantly depending on the silica used in the synthesis. Only the PU-0.1SLM foam showed relevant differences in the thermogravimetric analysis curve, with more pronounced thermal degradation than the other foams after T90, as well as a sudden increase in degradation at 566°C. The kinetics of oil sorption by foams proved to be better described by the pseudo-second order model, indicating that the adsorption occurs by two types of sorption sites, and the sorption parameters increase considerably when in humid environments compared with dry environments. In addition, the sorption capacity of other organic solvents by the foam increases with the solvent polarity, demonstrating greater effectiveness for organic solvent sorption than for oil removal. Therefore, the produced composite is a potential agent to control polar industrial effluents.

Keywords: Sorption kinetics. Polyurethane Foam. Oil spil cleanup sorbents

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	6
2	OBJETIVO	7
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
3.1	DERRAMAMENTO DE ÓLEO	6
3.2	SÍLICA	7
3.3	MODIFICAÇÃO QUÍMICA.....	8
3.4	POLIURETANOS.....	9
3.5	COMPÓSITOS POLIMÉRICOS	10
3.6	MODELOS DE CINÉTICA	11
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	13
4.1	REAGENTES E SOLVENTES	13
4.2	EXTRAÇÃO DA SÍLICA DA CASCA DO ARROZ.....	13
4.3	REDUÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS DE SÍLICA	14
4.4	MODIFICAÇÃO QUÍMICA DA SÍLICA	14
4.5	OBTENÇÃO DOS COMPÓSITOS SÍLICA-PU (ESPUMA)	15
5	CARACTERIZAÇÃO	17
5.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX).....	17
5.2	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADAS DE FOURIER (FT-IR)	17
5.3	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	17
5.4	TAMANHO E DISPERSÃO DE PARTÍCULAS	17
5.5	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	18
6	CINÉTICA DE SORÇÃO	19
6.1	SORÇÃO EM SISTEMA DINÂMICO – SECO (EM MEIO NÃO-AQUOSO)	19
6.2	SORÇÃO EM SISTEMA DINÂMICO – ÚMIDO (EM MEIO AQUOSO)	19
6.3	AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE REUTILIZAÇÃO DO COMPÓSITO	19
6.4	SORÇÃO DE SOLVENTES.....	20

7	RESULTADOS E DISCUSSÃO	21
7.1	CARACTERIZAÇÃO DA SÍLICA	21
7.1.2	DRX.....	21
7.1.1	FT-IR.....	22
7.1.2	DRX.....	24
7.1.3	MEV	24
7.1.4	Tamanho E Dispersão De Partículas	26
7.1.5	FT-IR Para Amostras Quimicamente Modificadas	27
7.2	CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO POLIURETANO/SÍLICA.....	30
7.2.1	FT-IR Para Amostras De Compósito Poliuretano/Sílica.....	30
7.2.2	Análise Termogravimétrica	33
7.2.3	Análise De Área Superficial, Volume De Poros E Tamanho De Poros Por Método De BJH (Barret, Joyner E Halenda) E DH (Dollimore E Heal)	35
7.2.4	MEV	36
7.3	CINÉTICA DE SORÇÃO	38
7.3.1	Cinética De Sorção Em Sistema Dinâmico – Seco	38
7.3.2	Cinética De Sorção Em Sistema Dinâmico – Úmido.....	40
7.3.3	Reutilização Das Espumas	41
7.3.4	Sorção De Solventes Orgânicos Em Sistema Dinâmico Seco	43
8	CONCLUSÃO	45
	REFERÊNCIAS	46
	ANEXOS	52
	ANEXO A	52
	ANEXO B	71

1 Introdução

A preocupação com o meio ambiente é bastante grande na sociedade contemporânea. Com o advento da industrialização em massa dos meios de produção, é inevitável que haja deslizamentos, sejam por acidente ou pura negligência, comprometendo a qualidade do ambiente e, conseqüentemente, a qualidade de vida humana e de outros animais. Desta forma, é nosso dever buscar métodos para que eventos como esses sejam cada vez menos constantes, além de saber lidar com eventos de contaminação caso aconteçam.

O vazamento de petróleo e seus derivados em ambientes aquáticos é mais comum do que deveria. No ano de 2018, foram registrados três vazamentos grandes (mais de 700 toneladas) e três vazamentos médios (entre 7 e 700 toneladas) em diferentes pontos do planeta, totalizando mais de 116000 toneladas de óleo derramadas no ambiente (ITOPF, 2018).

Visando a remediação desses ambientes, os processos de sorção são frequentemente utilizados. Um dado material sorvente, uma vez que apresenta afinidade física ou química pelo óleo, permite a adsorção do óleo sobre sua superfície. Desta forma, o material sorvente é então coletado juntamente do óleo sorvido, promovendo a remediação do ambiente aquático, reduzindo ou eliminando a concentração do poluente ali presente (Encyclopædia Britannica, Inc., 2018; Nwadiogbu et al., 2015). As espumas de poliuretano, por sua vez, se apresentam como uma boa alternativa para o controle e remoção desses poluentes, devido à sua boa capacidade de sorção, reciclabilidade, ausência de solventes em sua síntese e baixo custo de produção (Xiong et al., 2016; Ge, 2016). Já oferecendo bons resultados, é natural que se ampliem as pesquisas para que o material seja ainda mais efetivo no que se propõe (Li et al., 2013; Quek et al., 2006). A associação de espumas de poliuretano com diferentes materiais visando a obtenção de compósitos tem se mostrado uma alternativa para aumentar a funcionalidade do material, obtendo-se uma espuma ainda mais eficiente na sorção de óleos (Macedo et al., 2017; Qiu et al., 2019).

Conhecida por sua capacidade de melhorar as propriedades de outros materiais, a sílica é amplamente utilizada como reforço (Xia et al., 2019; Chen et al., 2004), e a modificação química de sua superfície permite que as propriedades do material sejam alteradas, potencializando sua utilidade em diferentes sistemas (Mao et al., 2016; Sodipo

et al., 2016). A sílica utilizada pode ser extraída de biomassa, tal qual a casca de arroz, que é uma fonte renovável, podendo ser utilizada na produção de compósitos poliméricos visando melhorar suas propriedades mecânicas, térmicas e de sorção (Sathler et al., 2011). Desta forma, levantamos a hipótese de que o novo compósito de poliuretano/sílica quimicamente modificada tenha a capacidade de sorver compostos como óleos de forma satisfatória, a fim de restaurar ambientes degradados.

2 Objetivo

Extrair a sílica da casca de arroz e sintetizar um compósito de poliuretano/sílica, promovendo uma alternativa para o destino de um resíduo agroindustrial, bem como a remediação de ambientes contaminados.

3 Revisão Bibliográfica

3.1 Derramamento de óleo

Desastres ambientais provocados pelo derramamento de óleo em ambientes aquáticos são testemunhados todos os anos em diferentes pontos do mundo. Apesar da gradativa queda na quantidade de desastres na última década frente a décadas passadas, foram registrados seis derramamentos de nível considerado ao menos médio, com mais de 116000 toneladas de óleo e derivados derramados no ano de 2018 (ITOPF, 2018).

A grande dependência do petróleo na sociedade moderna faz com que a indústria dos derivados de petróleo (combustíveis, graxas, óleos, etc) se torne um negócio bastante lucrativo. Em 2015, um ano considerado de baixa frente aos preços comumente praticados, a União Européia movimentou 187 e 62 bilhões de euros referentes à importação de óleo cru e combustíveis refinados, respectivamente. Desta forma, se fazem necessárias as etapas de extração, refinamento, transporte e armazenamento do óleo, sendo estes os pontos mais comuns de derramamento no ambiente (Tewari e Sirvaiya, 2015; Cambridge Econometrics, 2016). Os vazamentos podem ocorrer por acidente, como aconteceu no Golfo do México em 2017, devido a uma rachadura na tubulação de transporte do óleo, mas podem também ocorrer de forma totalmente intencional, como ocorreu no Golfo Persa durante a guerra do golfo, em 1991, quando tropas iraquianas abriram as válvulas de poços e tubulações ao fugirem da área (The New York Times, 2017; The New York Times, 1993).

Os derramamentos de óleo e seus derivados em ambientes aquáticos podem causar a contaminação da fauna e flora, direta ou indiretamente, e a desestabilização do ecossistema, gerando riscos para a saúde humana (Baker, 1983; Howarth e Teal, 1984). Além disso, há as implicações econômicas do desastre. Em 2010, um vazamento de cerca de 696 milhões de litros de óleo no Golfo do México gerou um ônus de 4 bilhões de dólares à empresa que foi responsabilizada pelo ocorrido apenas em relação à contenção e remediação da área afetada. As indústrias do turismo e pesca locais, principais afetados pelo desastre, movimentam até 4,5 bilhões de dólares por ano (The Balance, 2018).

A remediação dos pontos de derramamento envolve diferentes abordagens, como a contenção e dispersão natural do óleo, dispersão química, queima do óleo superficial e remoção mecânica por materiais sorventes (Cohen et al., 2000; Maulion et al., 2015).

Desta forma o processo de adsorção, combinado com outras técnicas de remoção de poluentes é uma etapa importante no processo de remediação ambiental. O desenvolvimento de novos materiais para aplicação como adsorventes para aprimoramento do processo de adsorção envolve o esforço de diferentes áreas de pesquisa (Zhao et al., 2012; Vianna et al., 2004; Songsaeng et al., 2019).

3.2 Sílica

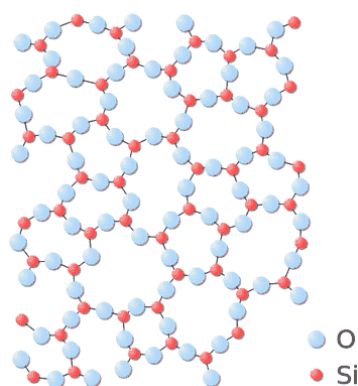
A sílica tem se mostrado um material com bom potencial para aplicação em compósitos devido a suas propriedades mecânicas e térmicas, baixa toxicidade, alta biocompatibilidade e afinidade com diversos outros materiais (Mao et al., 2016). Suas características permitem que a sílica seja utilizada em diversas áreas, como eletrônicos, cimentos e na indústria de polímeros (Thakkar et al., 2016).

A sílica, de fórmula estrutural SiO_2 (dióxido de silício), pode ser obtida sob uma estrutura cristalina ou amorfa (de Soares et al., 2016), compondo cerca de 75% da crosta terrestre e constituindo diversos minerais silicatos (Jaroniec, 2016). O composto pode, contudo, ser adquirido a partir de outras fontes, como a extração a partir de fontes renováveis.

A extração da sílica pode ser feita utilizando a casca de arroz como matéria-prima (Sathler et al., 2011), que é um resíduo agrícola bastante abundante no Brasil. O arroz em casca tem produção estimada de 11,2 milhões de toneladas para o ano de 2019 (Agência IBGE Notícias, 2018), gerando em torno de 2 milhões de toneladas de casca de arroz (Empresa de Pesquisa Energética, 2014). Devido ao fato de ser um resíduo agrícola, pode ser considerada uma fonte renovável, possui entre 18 e 22% de sílica em sua composição, e sua extração é simples, a partir da queima da biomassa (Sembiring et al., 2016; Battezzore et al., 2014). A queima é um destino viável para o resíduo, dando a ele um fim economicamente e ecologicamente positivo, visto que há a geração de energia e se elimina a possibilidade de acúmulo de grandes volumes no ambiente (Foletto et al., 2005). Desta forma, é possível imaginar a associação da geração de energia e extração da sílica num mesmo processo.

A estrutura da sílica amorfa como encontrada no vidro é exibida na **Fig. 1** (Sedano, 2016):

Figura 1 – Estrutura amorfa da sílica do vidro



Fonte: <http://www.chm.bris.ac.uk/motm/silica/silicah.htm>

Extraída a partir da casca de arroz, a sílica se apresenta com superfície irregular e tamanho em escala de micrometros. Contudo, é possível que, com o tratamento químico adequado, o material tenha sua morfologia alterada, passando a ter forma regular, em esferas, e tamanho reduzido, caracterizando-se como nanosílica (Ghorbani, 2015). Ter o controle sobre a morfologia do material é importante devido às alterações que tais modificações exercem em sua aplicação. Na aplicação a concretos de altíssima performance, a nanosílica apresentou resultados semelhantes à microsílica com apenas 10% em massa de material utilizado, mas resultados ainda melhores foram obtidos a partir da mistura de ambos (Gesoglu, 2016).

Uma vez que a sílica apresente a morfologia desejada, permitem-se trabalhos de modificação química sobre ela, de forma a agregar novas propriedades à mesma.

3.3 Modificação química

Processos de modificação química em materiais envolvem o uso do conhecimento de diversos campos, como a termodinâmica e o processamento de polímeros. Deste modo, o avanço gradual nos estudos deste tipo de tecnologia leva à colaboração mútua de cientistas especialistas e várias áreas de conhecimento (Kontopoulou, 2014). A partir da modificação química, um material pode ter suas propriedades modificadas de acordo com a necessidade, podendo ampliar características já positivas do material e corrigindo possíveis características negativas a determinadas aplicações presentes antes da modificação. Desta forma, permite-se ao material ser útil a fins que antes jamais seriam possíveis (Durst et al., 1997).

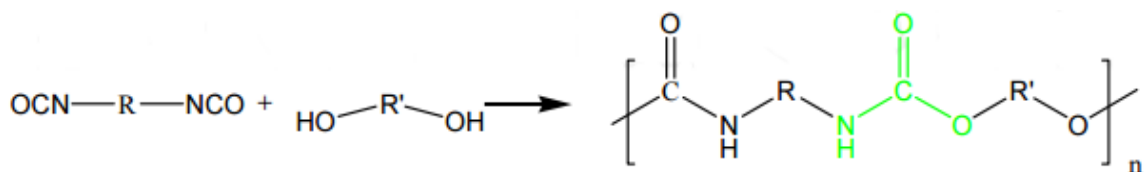
Existem diversas técnicas disponíveis para que seja feita a modificação química de um material (Parsons et al., 2005). Dentre outras possíveis técnicas, a modificação química da sílica pode ser feita pela deposição livre de um polímero sobre o material ou pela formação de ligação covalente de radicais livres (Jal et al., 2004).

A modificação pode ser feita, por exemplo, a fim de aumentar a interação entre a superfície da sílica e a superfície de um polímero hidrofóbico. (Mirmohseni et al., 2016). Modificações da sílica com isocianatos também foram feitas, fazendo com que fosse obtido um material com melhores propriedades mecânicas (Leventis et al., 2002) e térmicas (Mekuria et al., 2019).

3.4 Poliuretanos

Poliuretanos são polímeros que podem ser apresentados em diversas formas, sendo comum a morfologia de espuma (Vilar, 2004). Devido a suas variações estruturais, podem ser utilizados para diversos fins, que vão desde a mera utilização em bens de consumo, como em calçados e espumas para móveis, até o uso na área biomédica e de biorremediação de ambientes contaminados (Sharmin et al., 2012). São sintetizados a partir de uma reação que envolve o uso de polióis e isocianatos, sendo classificados como poliuretanos poliéter ou poliéster, dependendo dos precursores utilizados na reação (Loredo-Treviño, 2011). A reação é demonstrada na **Fig. 2** (Sharmin et al., 2012):

Figura 2 – Reação entre poliól e diisocianato para obtenção de poliuretano.



Fonte: Sharmin et al., 2012

Visando a correção de acidentes ambientais, principalmente em se tratando de vazamentos de óleo em ambientes aquáticos, o poliuretano já é utilizado como material sorvente (Li et al., 2013; Cui et al., 2016). A eficiência da espuma de poliuretano em sorver o óleo contaminante do ambiente depende de parâmetros como o tamanho dos poros da

espuma, a capacidade de sorção após repetidos usos e até mesmo a viscosidade do óleo a ser sorvido (Gumtz et al., 1975). A espuma é, contudo, frequentemente associada a outros materiais que funcionem como aditivos, de modo que sua capacidade de sorção seja aumentada. O revestimento da espuma por polidimetilsiloxano-TiO₂, por exemplo, é feito para que seja possível a sorção seletiva do óleo na água (Shuai et al., 2015). Ainda quanto ao uso de aditivos, a imobilização de microorganismos no interior da espuma pode ser feita com fins de biodegradação do óleo em ambientes marítimos (Quek et al., 2006). Desta forma, a pesquisa por novos materiais, como compósitos de poliuretano, será sempre viável enquanto houver a necessidade socioambiental.

3.5 Compósitos poliméricos

Compósitos são, por definição, materiais compostos por multifases não-gasosas onde ao menos uma das fases é contínua (IUPAC, 1997), de forma que a fase contínua é a matriz e a fase descontínua é o reforço. A síntese de compósitos é feita para que um material apresente propriedades melhoradas a partir da mistura com outros componentes. Os componentes do todo, tanto da matriz quanto do reforço, precisam ser compatíveis entre si. Caso esse requisito não seja atendido, o material da matriz pode apresentar propriedades ainda piores do que apresentaria sem a mistura (ASM International, 2010; Handbook of Composite Materials, 2002).

O uso de sílica como reforço de um compósito é bastante comum. O compósito polietileno tereftalato (PET)/SiO₂ pode ser sintetizado a partir da mistura da sílica a grânulos fundidos de PET, resultando na alteração das propriedades de superfície de um material que é amplamente utilizado, por exemplo, em embalagens que ficam em contato direto com alimento (Parvinzadeh et al., 2009). Em outro caso, a sílica tem sua superfície modificada com camadas ultrafinas de grafeno e é incorporada numa matriz de epóxi, aumentando grandemente suas propriedades mecânicas (Chen et al., 2012).

Poliuretanos também são utilizados em compósitos, e apresentam versatilidade ainda maior que a do material puro quanto a possíveis aplicações. Dentre esses tipos de compósito, estão filmes de poliuretano sintetizados contendo sílica quimicamente modificada, podendo ser utilizado em revestimentos de materiais flexíveis e melhorando sua durabilidade (Fan et al., 2015); filmes de poliuretano e nanotubos de carbono modificados com polietilenoglicol para detecção de vapores químicos através da

decomposição dos filmes (Lee et al., 2010); filme de poliuretano e grafeno bi-camada para uso como capacitor, aliando as boas capacidades eletroquímicas do grafeno e o poliuretano como matriz de contenção (Tai et al., 2012); compósitos poliuretano/sílica modificada por metiltrietóxissilano, de forma que a sílica modificada é dispersa uniformemente pela matriz polimérica por uma mistura em emulsão entre os polímeros, aumentando sua resistência à abrasão e, conseqüentemente, diminuindo a perda de massa por uso (Fan et al., 2015). Além disso, assim como as espumas de poliuretano puras, seus compósitos são também amplamente utilizados como sorventes de óleo em compósitos poliuretano/TiO₂, no qual a água é repelida e o óleo atraído, aumentando sua eficiência como sorvente seletivo em ambientes aquáticos (Shuai et al., 2015). Compósitos poliuretano/carvão ativado aumentam sua área superficial e, conseqüentemente, o número de possíveis sítios de sorção de óleo (Medjahdi et al., 2016).

Compósitos que envolvem espumas de poliuretano utilizando a sílica como reforço da matriz polimérica também já mostraram sua eficiência aumentada. Em um exemplo, a nano-sílica é dispersa fazendo uso da técnica de sol-gel, formando, por sua vez, agregados de polissiloxanos compostos pela nanosílica agregada à matriz polimérica. Desta forma, a espuma teve sua condutividade térmica diminuída, melhorando sua eficiência como material isolante, e ser utilizado, por exemplo, em refrigeradores (Verdolotti et al., 2015).

Tendo em vista o potencial oferecido por compostos poliméricos e a necessidade de remediação criada a partir de desastres ambientais, é razoável concluir que tais compostos possam ser utilizados para este fim.

3.6 Modelos de cinética

Modelos de cinética de adsorção são essenciais para entender o mecanismo pelo qual a adsorção acontece, bem como comparar os resultados teóricos com os resultados práticos. Vários são os modelos matemáticos utilizados para se caracterizar a cinética de sorção do material, estando entre eles os modelos de pseudo-primeira ordem de Lagergren e pseudo-segunda ordem de Ho (Rudzinski et al., 2006), bem como o modelo cinético de Elovich (Largitte et al., 2016).

O modelo de pseudo-primeira ordem de Lagergren indica que a adsorção acontece pela reação do sorvato com um único tipo de sítio de sorção do sorvente. No modelo de pseudo-segunda ordem de Ho, admite-se que a taxa de ocupação dos sítios é proporcional

ao quadrado do número de sítios disponíveis e que os sítios de adsorção são energeticamente heterogêneos, sendo indicação de que essa sorção é feita através de dois tipos de sítio (Rudzinski et al., 2006). O modelo de Elovich, por sua vez, indica que a sorção se dá pela interação adsorvente-adsorvato em um único tipo de sítio de sorção, e envolve a interação entre as moléculas do sorvato (Largitte et al., 2016). As equações referentes ao método de regressão não-linear dos modelos citados são apresentadas na **Tab. 1** e descritos pelas **Eq. (1)**, **Eq. (2)** e **Eq. (3)**, respectivamente.

Tabela 1 – Modelos cinéticos não-lineares de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich (Vrtoch, L. 2009).

Modelo cinético	Equação não-linear	
Pseudo-primeira ordem	$Q_t = Q_e(1 - e^{-k_1 t})$	Eq. (1)
Pseudo-segunda ordem	$Q_t = \frac{Q_e^2 k_2 t}{1 + k_2 t Q_e}$	Eq. (2)
Elovich	$Q_t = (1/\beta)\ln(1 + \alpha\beta t)$	Eq. (3)

Nos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, Q_t e Q_e são a quantidade de óleo sorvido no tempo t em equilíbrio, respectivamente; k_1 e k_2 são as constantes de equilíbrio de primeira e segunda ordem, respectivamente. No modelo de Elovich, Q_e é a quantidade de óleo sorvido no tempo t ; α é a taxa de sorção inicial no modelo de Elovich; β é a constante relacionada à extensão da cobertura de superfície e energia de quimissorção no modelo de Elovich.

4 Procedimento experimental

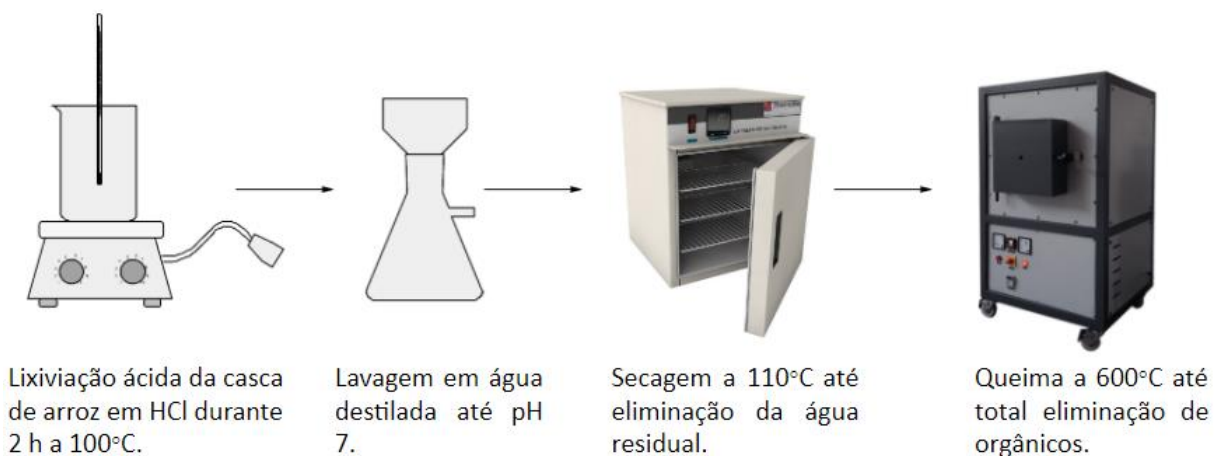
4.1 Reagentes e solventes

Os reagentes utilizados neste estudo são de grau analítico e a sílica obtida é proveniente da casca de arroz. Foram utilizados ácido clorídrico, hidróxido de sódio, ácido sulfúrico, 4,4-difenilmetano diisocianato (MDI), acetato de etila, polietilenoglicol, polidimetilsiloxano, octanoato de estanho, acetato de etila e glicerol.

4.2 Extração da sílica da casca do arroz

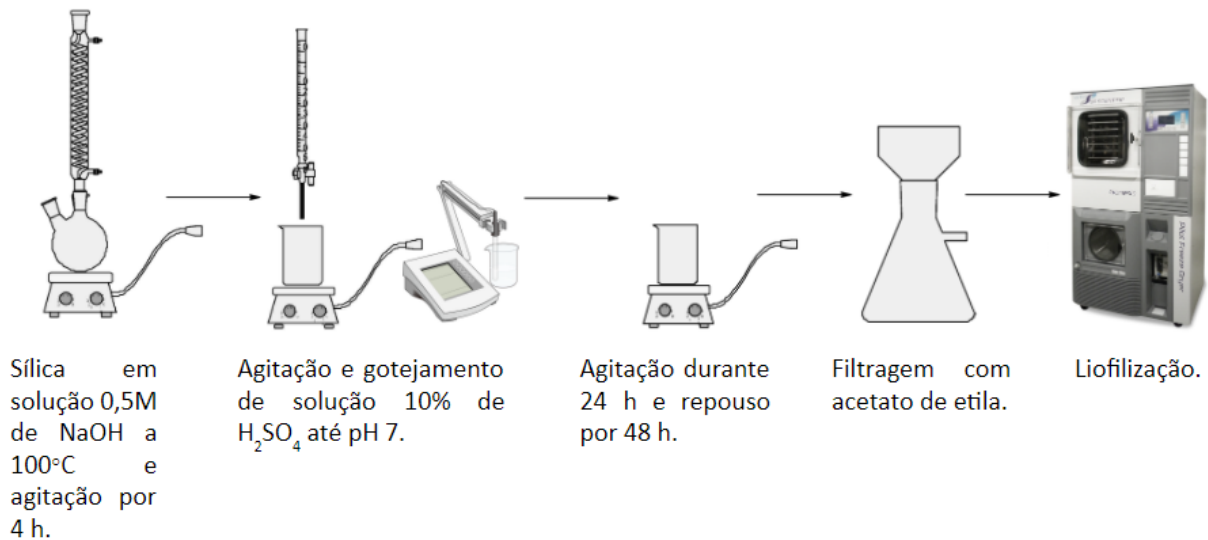
Primeiramente, 30,0 g de casca de arroz e 500,0 mL de solução de HCl10% foram adicionadas em um béquer de 1,0 L e submetidos a lixiviação por 2 h em ebulição com agitação manual a cada 20 min e reposição da solução ácida após 1 h de ebulição. Depois de retiradas das soluções ácidas a partir de sua filtração, as cascas de arroz lixiviadas também foram lavadas com água destilada. Em seguida, o material foi submetido a secagem em estufa a 110°C até total eliminação da água residual. Depois de seca, a casca de arroz lixiviada foi submetida à queima em forno elétrico (mufla) com taxa de aquecimento de 5°C/min e atmosfera oxidante, permanecendo na temperatura de 600°C durante 3 h (Sathler et al., 2011).

O produto obtido nesta etapa foi denominado *sílica primária* (SP).



4.3 Redução do tamanho de partículas de sílica

Parte da sílica obtida da casca de arroz foi submetida a tratamento para diminuição do tamanho de suas partículas (Ghorbani et al., 2015). Para tal, 5,0 g de sílica foram dispersos em 500,0 mL de solução aquosa de hidróxido de sódio 0,50 mol.L⁻¹. A solução foi aquecida a 100°C sob agitação durante 4 h e posteriormente filtrada. O filtrado teve o pH corrigido para 7,00 com solução 10% de H₂SO₄, sendo então submetido a agitação durante 24 h e mantido em repouso durante 48 h, permitindo a precipitação da sílica gel. O gel precipitado foi fragmentado com uma espátula, filtrado e lavado com água para a remoção do sulfato de sódio formado durante a etapa de neutralização do material. Metade do material obtido foi congelado e liofilizado, sendo denominado *sílica liofilizada* (SL), enquanto a outra metade foi seca em estufa e denominada *sílica estufa* (SE), de modo que fosse possível a determinação de possíveis diferenças morfológicas devido ao uso de diferentes técnicas de secagem. Ambos os métodos produziram a sílica particulada.

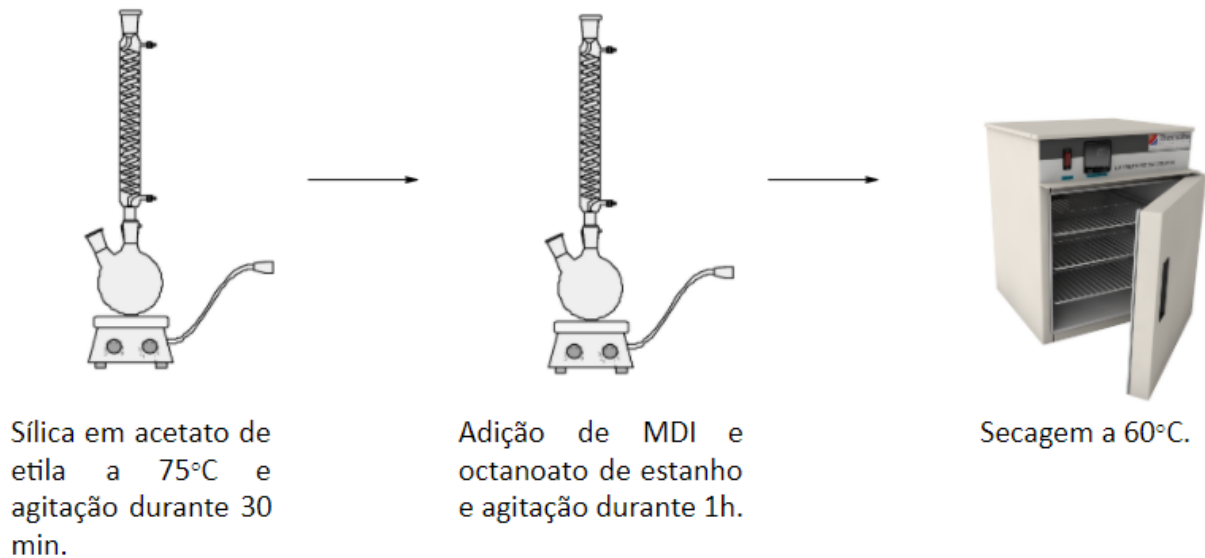


4.4 Modificação química da sílica

Parte da sílica obtida foi modificada quimicamente com MDI. A SP foi pesada, adicionada a um frasco contendo acetato de etila a 75°C e o sistema foi mantido sob agitação. Após 30 min, o MDI foi adicionado. Duas formulações foram testadas: uma com 2,0 g de sílica e 0,20 g de MDI, e outra com 2,0 g de sílica e 2,0 g de MDI. Após 60 min de reação, a amostra foi filtrada e lavada três vezes com acetato de etila e seca em estufa a

105°C até massa constante.

Os materiais sintetizados foram sílica primária 10% MDI (SPM10), sílica primária 100% MDI (SPM100) e sílica liofilizada 100% MDI (SL100). As porcentagens são referentes à relação de massa entre o MDI utilizado na modificação química e a massa da sílica.

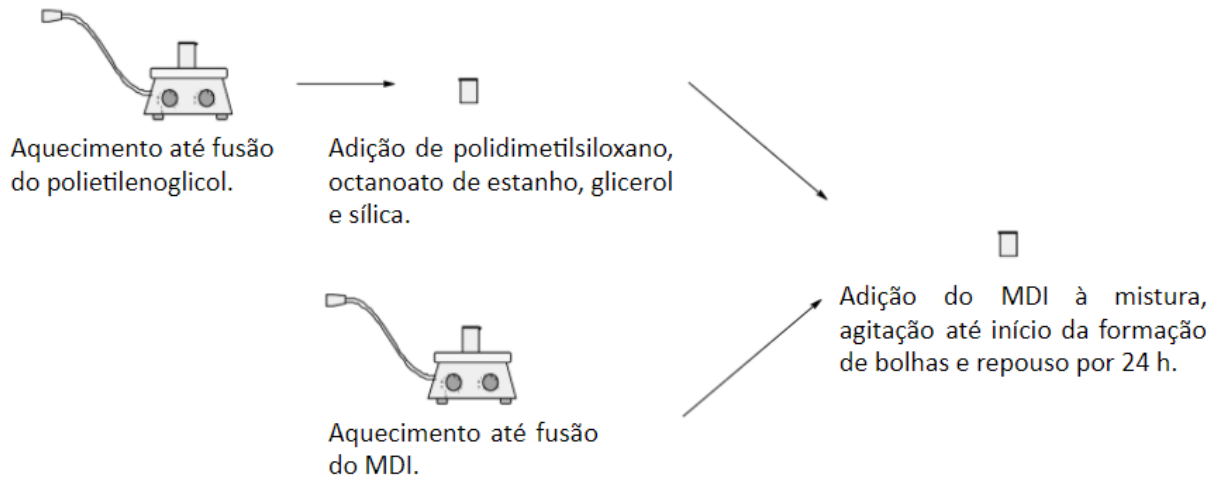


4.5 Obtenção dos compósitos Sílica-PU (espuma)

Cada amostra de sílica foi utilizada em duas formulações diferentes do compósito, em proporções de 0,1% e 0,01% de sílica em relação à massa de poliuretano, a fim de verificar a influência da quantidade de sílica nas propriedades do produto sintetizado.

Em um béquer de polietileno foram adicionados, à temperatura ambiente, sílica (quando aplicável), polietilenoglicol 1500, polidimetilsiloxano, catalisador octanoato de estanho e MDI devidamente aquecido até sua fusão. A proporção entre sílica e o polioli foi variada conforme descrito abaixo.

Os materiais sintetizados foram espumas de PU puro (PU), PU-0,1% sílica primária (PU-0,1SP), PU-0,01% sílica primária (PU-0,01SP), PU-0,1% sílica liofilizada (PU-0,1SL), PU-0,01% sílica liofilizada (PU-0,01SL), PU-0,1% sílica primária modificada (PU-0,1SPM), PU-0,01% sílica primária modificada (PU-0,01SPM), PU-0,1% sílica liofilizada modificada (PU-0,1SLM) e PU-0,01% sílica liofilizada modificada (PU-0,01SLM). As porcentagens são referentes à relação de massa entre a sílica utilizada e a massa total da espuma de poliuretano.



5 Caracterização

5.1 Difração de raios-x (DRX)

A cristalinidade das amostras de sílica foi investigada por DRX, no intervalo de $2\theta = 5^\circ$ a 80° . Os difratogramas de DRX foram obtidos utilizando um difratômetro de raios-X, modelo X'Pert PRO MPD da marca PANalytical, no Laboratório de Análises por Raios-X – LARX.

5.2 Espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier (FT-IR)

A casca de arroz e as amostras de SP, SE, SL, SPM100 e SLM100 foram caracterizadas por FT-IR em espectrofotômetro por transformadas de Fourier da marca Shimadzu, modelo IR PRESTIGE-21, no Laboratório de Espectroscopia – LABSPEC da Universidade Estadual de Londrina. As análises foram realizadas em equipamento em modo transmissão no intervalo de 400 a 4000cm^{-1} , com resolução de $4,0\text{cm}^{-1}$.

5.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As superfícies das amostras de sílica e dos compósitos foram analisadas por MEV em microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 200, no Laboratório de microscopia eletrônica e microanálise – LMEM. As varreduras foram feitas sob aumento de $2,4\text{kx}$ e 20kx .

5.4 Tamanho e dispersão de partículas

O tamanho e dispersão das partículas das silicas primária, estufa e liofilizada foram determinados por espectroscopia de atenuação acústica em sistema para tamanho de partícula e potencial Zeta, modelo Zeta-APS da marca Matec Applied Sciences, no Laboratório de Espectroscopia – LABSPEC da Universidade Estadual de Londrina.

5.5 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica das amostras de sílica e do compósito foi feita em módulo de termogravimetria da marca Shimadzu, modelo TGA-50, no Laboratório de Espectroscopia - ESPEC da Universidade Estadual de Londrina. A faixa de temperatura utilizada foi de 25°C a 800°C e a vazão de nitrogênio foi 20mL.min⁻¹.

6 Cinética de Sorção

O óleo de motor Lubrax 10w30 Essencial SM foi utilizado em todos os testes de sorção de óleo.

6.1 Sorção em sistema dinâmico – seco (em meio não-aquoso)

Para a avaliação da sorção dinâmica em ambiente seco, amostras de espuma de massa previamente aferida foram imersas em 50 mL de óleo. Após agitação a 180 rpm, as amostras foram retiradas e o excesso do óleo foi drenado por 60 s. Em seguida, a massa de óleo sorvido foi determinada por gravimetria. Os ensaios foram realizados em temperatura ambiente e as determinações se deram em 5, 10, 20, 40, 60, 120, 240 e 480 min.

6.2 Sorção em sistema dinâmico – úmido (em meio aquoso)

Amostras de de massa previamente aferida foram acondicionadas em uma mistura de água bidestilada (pH 6,85) e óleo, de modo que um filme de óleo fosse formado na superfície. O sistema foi agitado a 180 rpm por tempos previamente determinados. Após estes tempos, as amostras foram retiradas e o líquido foi drenado por 60 s. Em seguida, a massa óleo sorvido foi determinada por gravimetria. Os ensaios foram realizados em temperatura ambiente.

Neste estudo, a ordem da cinética de sorção, tanto para o sistema seco quanto para o sistema úmido, foi determinada pelos modelos de sorção de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e de Elovich. Os parâmetros cinéticos foram obtidos com a aplicação do método de regressão não-linear a partir das **Eq. (1)**, **Eq. (2)** e **Eq. (3)**.

6.3 Avaliação da capacidade de reutilização do compósito

As espumas passaram por processo de avaliação da capacidade de reutilização, a fim de identificar perda da capacidade de sorção. Os testes foram feitos em meio dinâmico seco e úmido, sendo a água retirada juntamente com o óleo quando aplicável, e repetidos por cinco vezes em cada uma das amostras, sob agitação e durante 480 min. O óleo sorvido

foi removido mecanicamente com o uso de uma barra de alumínio para pressionar as amostras. Após a retirada do óleo, as amostras foram submetidas novamente ao mesmo ensaio de sorção a que foram submetidas anteriormente.

O cálculo do óleo sorvido em meio seco e úmido foi feito de acordo com a **Eq. (2)**:

Eq. (2) – Cálculo de sorção em meio seco e úmido.

$$Q_{ex} = \frac{m_2}{m_1}$$

Q_{ex} é a quantidade de óleo sorvido em 480 min; m_1 é a massa da amostra antes do processo de sorção; m_2 é a massa da amostra após o processo de sorção.

6.4 Sorção de solventes

Foram realizados testes de sorção em meio seco para solventes orgânicos com diferentes polaridades. Os solventes utilizados foram éter de petróleo, iso-octano, tolueno, tetraidrofurano (THF) e clorofórmio. O sistema foi agitado a 180 rpm por 480 min. Após a agitação, as amostras foram retiradas e, diferente dos outros testes de sorção, o líquido sorvido não foi drenado para evitar a evaporação dos solventes, visto que são muito voláteis. Em seguida, a massa de solventes orgânicos sorvidos foram determinadas por gravimetria. Os ensaios foram realizados em temperatura ambiente. O índice de polaridade dos solventes é apresentado na **Tab. 2**.

Tabela 2 – Índice de polaridade do éter de petróleo, iso-octano, tolueno, THF e clorofórmio.

Solvente	Polaridade
Éter de petróleo	0,1
Iso-octano	0,1
Tolueno	2,4
THF	4
Clorofórmio	4,1

7 Resultados e discussão

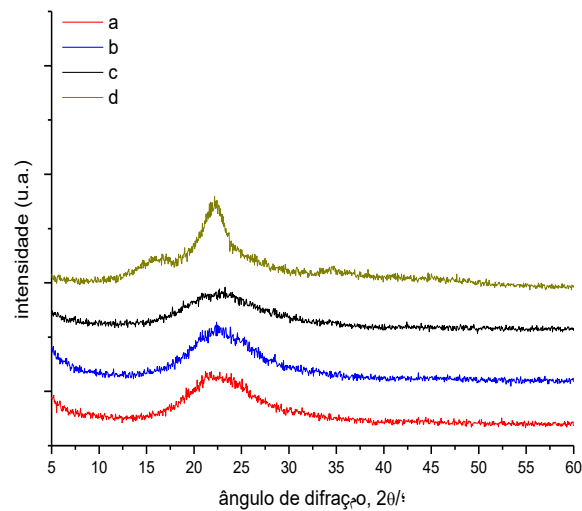
7.1 Caracterização da sílica

A sílica extraída a partir da casca de arroz sofreu processo de diminuição de tamanho de partículas e posterior modificação química. Desta forma, a SP, SE, SL e as sílicas modificadas foram caracterizadas por técnicas FT-IR, DRX, tamanho e dispersão de partículas, MEV e análise termogravimétrica.

7.1.2 DRX

As análises de DRX foram realizadas para as amostras de sílica estufa, sílica liofilizada, sílica primária e casca de arroz de modo que se pudesse observar possíveis diferenças de cristalinidade. Não foi possível observar na **Fig. 4** picos de difração indicadores de cristalinidade nas amostras de sílica. Isto sugere que as amostras sejam amorfas, como esperado pelo método utilizado para a obtenção do material (Ghorbani, F. 2015). Embora haja diferença entre os espectros da amostra de casca de arroz e das amostras de sílica, a deformação próxima a $22,5^\circ$ indica características em comum entre ambos os materiais.

Figura 4 – Espectros de DRX das amostras de (a) sílica estufa, (b) sílica liofilizada, (c) sílica primária e (d) casca de arroz após lixiviação ácida.



7.1.1 FT-IR

Amostras de sílica primária, sílica estufa e sílica liofilizada, bem como da casca de arroz após processo de lixiviação em ácido clorídrico foram submetidas a análise de FT-IR (**Fig. 3**). Todas as amostras de sílica apresentaram espectros de FTIR semelhantes, apresentando bandas características em 470 cm^{-1} , referente a Si-O (ρ), 798 cm^{-1} , referente a Si-O-Si (s, ν), 965 cm^{-1} , referente a Si-OH (ν), 1097 cm^{-1} referente a Si-O-Si (a, ν) e as bandas entre $3500\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$, referentes à hidroxila presente nos grupos silanois, bem como à água adsorvida pelo material. O espectro da amostra de casca de arroz apresenta além das bandas características da sílica, bandas indicativas de ligações $\text{CH}_2(\nu)$ em 2921 cm^{-1} e $\text{CH}_2(\delta)$ em 1461 cm^{-1} . As bandas entre $1630\text{-}1635\text{ cm}^{-1}$ são referentes à água adsorvida pelo material (Manna, J. 2014; Battezzatore, D. 2014; Parfenyuk, E. 2015; Putz, A. 2012). As bandas observadas nos espectros da **Fig. 3** foram organizadas na **Tab. 3**.

Figura 3 – Espectros de FT-IR referentes à (CA) casca de arroz após lixiviação ácida, (SP)

sílica primária, (SE) sílica estufa e (SL) sílica liofilizada.

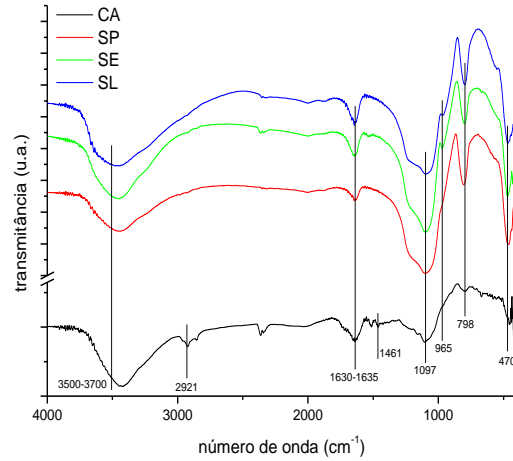


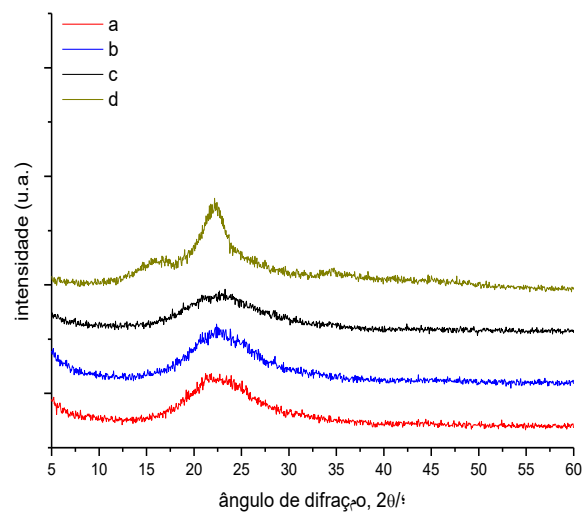
Tabela 3 – Atribuição das bandas de absorção no espectro FT-IR das amostras de casca de arroz após lixiviação ácida, sílica primária, sílica estufa e sílica liofilizada.

Número de onda (cm ⁻¹)	Modo
3500-3700	O-H dobra (δ)
2921	H-C-H estiramento (ν)
1630-1635	O-H estiramento assimétrico (a, ν)
1461	H-C-H dobra (δ)
1097	O-Si-O estiramento assimétrico (a, ν)
965	Si-OH estiramento (ν)
798	Si-O-Si estiramento simétrico (s, ν)
470	Si-O vibração de balanço (ρ)

7.1.2 DRX

As análises de DRX foram realizadas para as amostras de sílica estufa, sílica liofilizada, sílica primária e casca de arroz de modo que se pudesse observar possíveis diferenças de cristalinidade. Não foi possível observar na **Fig. 4** picos de difração indicadores de cristalinidade nas amostras de sílica. Isto sugere que as amostras sejam amorfas, como esperado pelo método utilizado para a obtenção do material (Ghorbani, F. 2015). Embora haja diferença entre os espectros da amostra de casca de arroz e das amostras de sílica, a deformação próxima a $22,5^\circ$ indica características em comum entre ambos os materiais.

Figura 4 – Espectros de DRX das amostras de (a) sílica estufa, (b) sílica liofilizada, (c) sílica primária e (d) casca de arroz após lixiviação ácida.



7.1.3 MEV

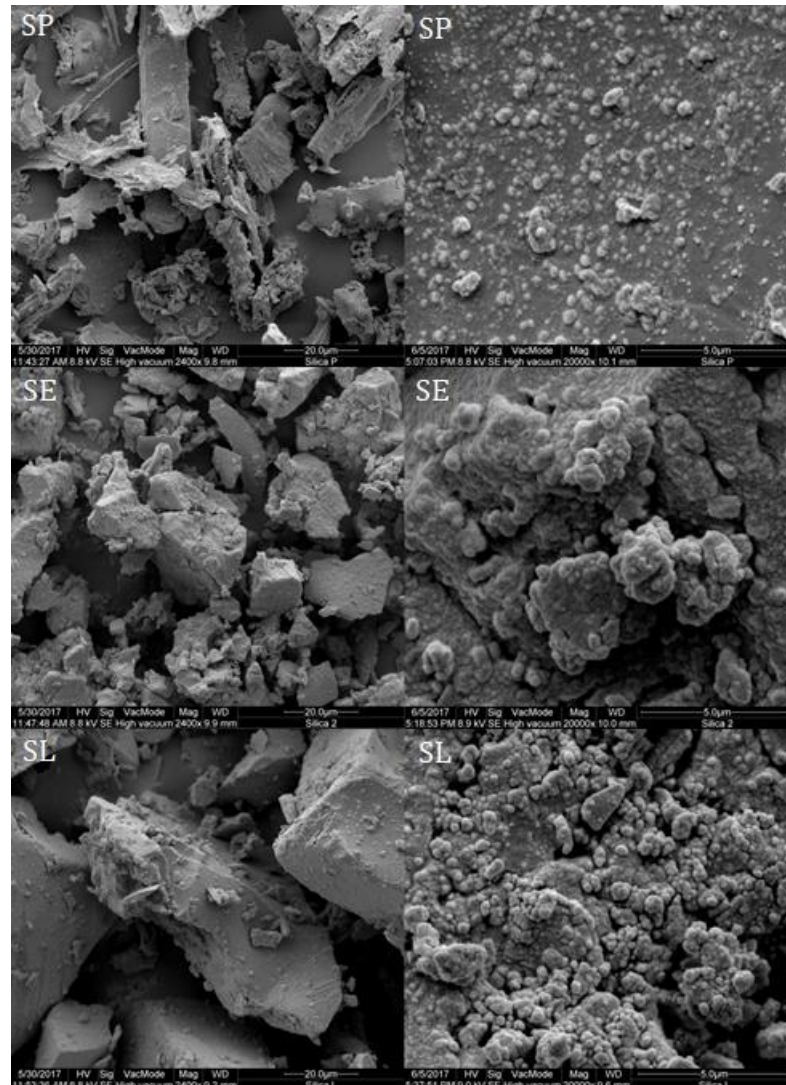
Amostras de sílica primária, estufa e liofilizada tiveram sua morfologia analisada pela técnica de MEV. As imagens de microscopia obtidas são referentes aos aumentos de

2,4kx e 20kx, respectivamente.

As imagens permitem observar diferenças morfológicas entre as amostras SP, SL e SE (**Fig. 5**).

A SP apresenta a superfície de seus aglomerados com forma bastante irregular e limites bem definidos, que remetem às fibras da casca de arroz, visto que a SP não passou por nenhum processo químico ou físico após sua obtenção. Com o aumento na aproximação, nota-se que as nanopartículas da superfície são visíveis, embora pouco definidas, indicando uma aglomeração intensa entre as partículas. A SE, apesar de também apresentar superfície irregular em seus aglomerados, tem seus limites mais arredondados, já não apresentando os traços das fibras da casca de arroz, além de ser mais particulada que a SP. Com o aumento da aproximação, nota-se que as nanopartículas são menos aglomeradas que na SP, sendo possível identificá-las por toda a superfície da amostra. A SL apresenta superfície de aglomerados bastante regular e lisa quando comparada às outras amostras, também com limites arredondados, assim como a sílica estufa. Com o aumento da aproximação, é possível observar as nanopartículas por toda sua superfície, pouco aglomeradas e bastante definidas quando comparadas à SP e SE, possivelmente conferindo à SL a maior área superficial entre as amostras.

Figura 5 – Imagens de MEV sob aumentos de 2,4kx e 20kx para as amostras de SP, SE e SL.



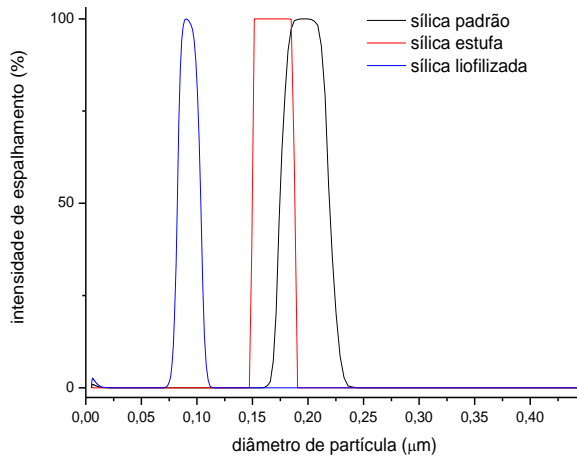
7.1.4 Tamanho e dispersão de partículas

As amostras de SP, SE e SL foram submetidas a análises de tamanho e dispersão de partículas. A SP apresentou partículas de diâmetro variando de 159 nm a 245 nm, tendo sua maior concentração a 197 nm. SE apresentou diâmetro de partícula de 145 nm a 191 nm, com maior concentração a 168 nm, enquanto a SL variou seu diâmetro de partícula de 70 nm a 113 nm com maior concentração a 90 nm, validando então o processo de diminuição do tamanho das partículas. Observa-se que SL apresentou menor dispersão de tamanho e menor diâmetro de partículas quando comparada a SE, indicando que o

processo de secagem por liofilização foi mais eficiente que a secagem por estufa. O diâmetro de partículas e dispersão de tamanho das amostras são apresentados na **Fig. 6**.

Devido à expressiva redução de 119% no tamanho da partícula da sílica liofilizada em relação à sílica primária, somado à diminuição menos expressiva e menor uniformidade de tamanho de partícula da sílica estufa, a sílica liofilizada foi selecionada para dar continuidade ao estudo.

Figura 6 – Tamanho e dispersão de partícula das amostras de (a) sílica primária, (b) sílica estufa e (c) sílica liofilizada.

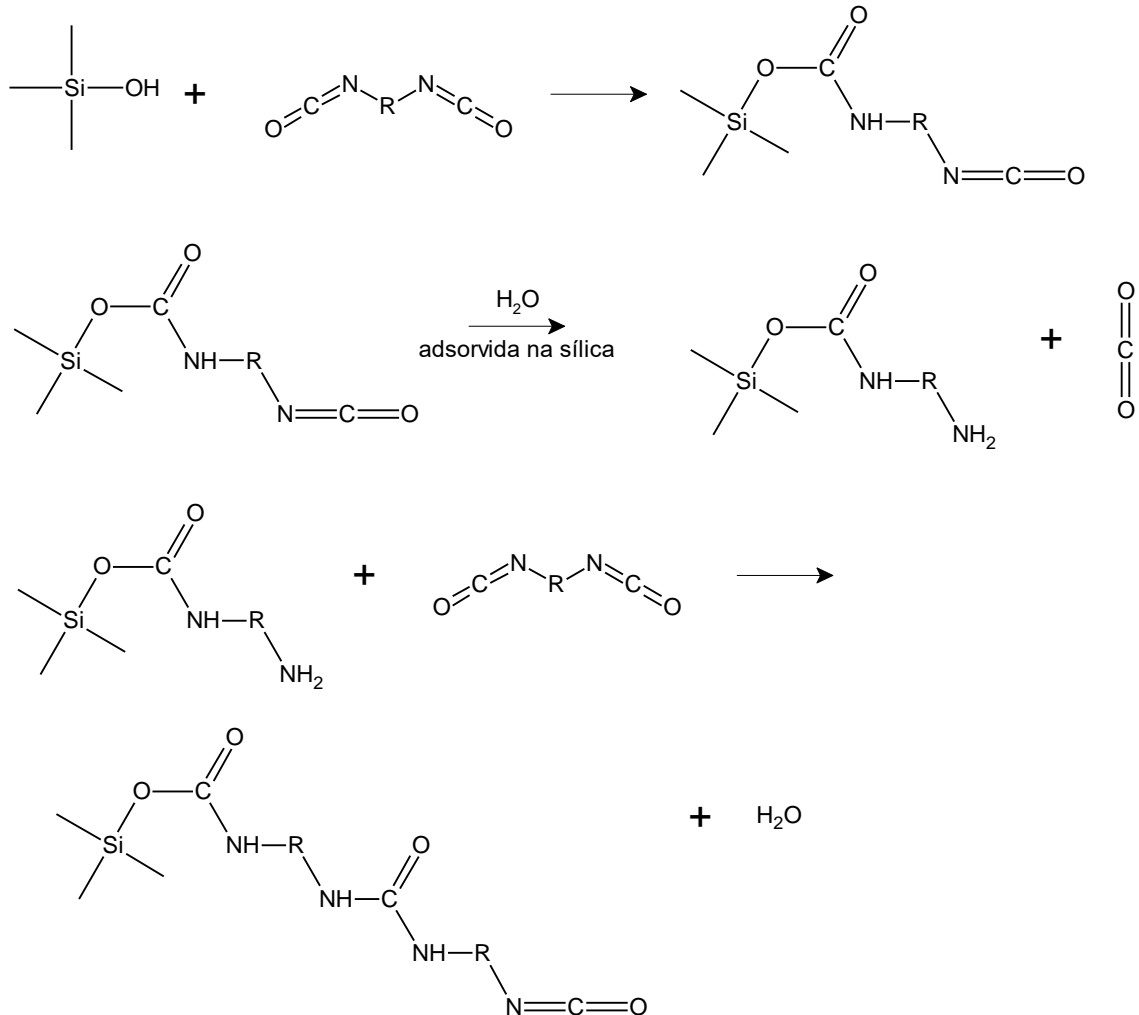


7.1.5 FT-IR para amostras quimicamente modificadas

As sílicas primária e liofilizada foram modificadas quimicamente com a finalidade de conferir possíveis mudanças na performance da sorção quando aplicadas às espumas de poliuretano que foram posteriormente sintetizadas.

Para fins de avaliação quanto ao grau de modificação química conferido às amostras, as de sílica primária modificadas com MDI foram submetidas a análise de FT-IR, viabilizando assim a distinção e seleção de uma das amostras para continuidade. O mecanismo de modificação da estrutura da sílica pela ligação do isocianato é ilustrada na **Fig. 7** (Zhang et al., 2004).

Figura 7 – Estrutura da sílica quimicamente modificada com o isocianato presente no MDI.



Como observado pela **Fig. 8**, a SPM100 apresentou bandas em 1600 cm^{-1} , referente ao estiramento da ligação C=C-H (ν) do anel aromático do difenilmetano diisocianato, 1510 cm^{-1} e 1411 cm^{-1} , referentes ao estiramento da mesma ligação e em 2269 cm^{-1} , característica do grupo isocianato livre (Dhanasingh, A. 2009), referente ao estiramento assimétrico das ligações N=C=O. A presença dessa banda indica que a SPM100 possui grupos NCO disponíveis para reagir posteriormente com o polioliol para a formação da espuma de poliuretano. A banda em 2269 cm^{-1} não foi observada na SPM10, provavelmente devido à insuficiência de MDI durante a reação, visto que ela ocorre não apenas entre o diisocianato e a sílica, mas também entre moléculas de diisocianato, formando produtos secundários como dímeros e polímeros (Handbook of Toxicology of Chemical Warfare Agents, pg 296). Desta forma, a amostra SPM100 apresentou um grau

de modificação química maior, sendo então selecionada para a continuidade do estudo, enquanto a amostra SPM10 foi descontinuada. Os resultados são discriminados na **Tab. 4**.

Figura 8 – Espectros de FT-IR referentes a SP, SPM10 e SPM100.

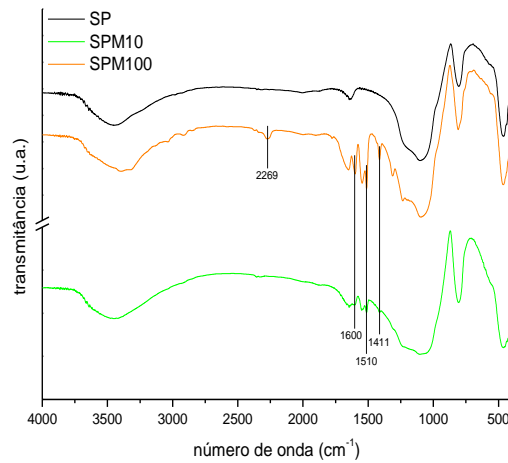


Tabela 4 – Atribuição das bandas de absorção no espectro FT-IR das amostras de SP, SPM10 e SPM100.

Número de onda (cm ⁻¹)	Modo
2269	N=C=O estiramento assimétrico (a, v)
1600	C=C-H estiramento (v)
1510	C=C-H estiramento (v)
1411	C=C-H estiramento (v)

7.2 Caracterização do compósito poliuretano/sílica

Os compósitos sintetizados apresentaram boa flexibilidade, com poros abertos distribuídos heterogeneamente e com boa expansão, e foram então caracterizados.

7.2.1 FT-IR para amostras de compósito poliuretano/sílica

Amostras dos compósitos foram submetidas a análise de FT-IR a fim de serem caracterizadas com relação à presença de grupos funcionais. Foram observadas bandas relativas ao poliuretano em todos os espectros apresentados, como o estiramento C-H (ν) em 2963 cm^{-1} , estiramento C=O (ν) em 1763 cm^{-1} , apesar da fraca intensidade, e o estiramento C-O (ν), indicador da reação entre o poliol e o isocianato, em 1261 cm^{-1} . Contudo, devido à baixa quantidade de sílica mesmo nas amostras de maior proporção sílica/poliuretano, não foram observadas bandas características da sílica ou de suas modificações químicas quando aplicável, sendo observadas apenas variações de intensidade, tornando as análises inconclusivas quanto à interação entre sílica e poliuretano. Os espectros apresentados são relativos à comparação da espuma de PU com os compósitos. Sendo assim, a comparação foi feita com PU-0,1SP e PU-0,01SP (**Fig. 9**), PU-0,1SL e PU-0,01SL (**Fig. 10**), PU-0,1SPM e PU-0,01SPM (**Fig. 11**) e PU-0,1SLM e PU-0,01SLM (**Fig. 12**).

Figura 9 – Espectros de FT-IR referentes a (a) PU, (b) PU-0,1SP e (c) PU-0,01SP.

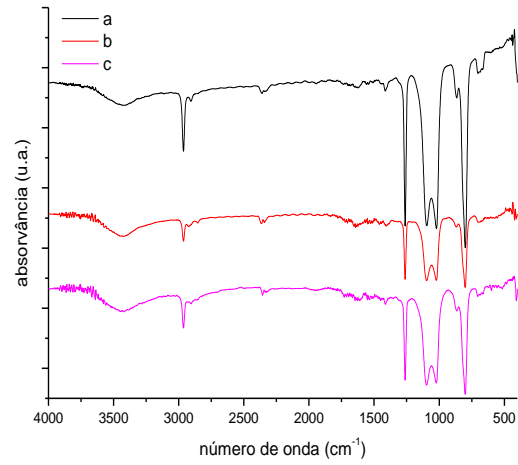


Figura 10 – Espectros de FT-IR referentes a (a) PU, (b) PU-0,1SL e (c) PU-0,01SL.

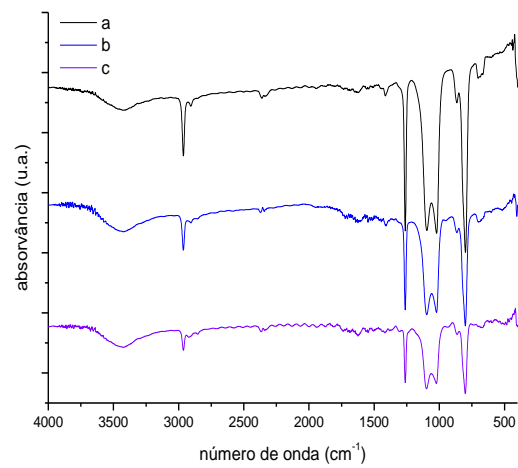


Figura 11 – Espectros de FT-IR referentes a (a) PU, (b) PU-0,1SPM e (c) PU-0,01SPM.

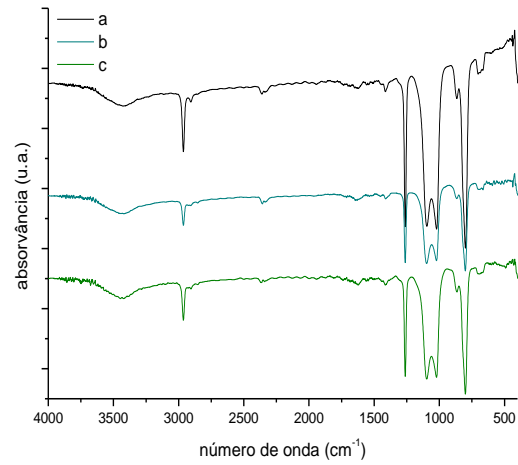
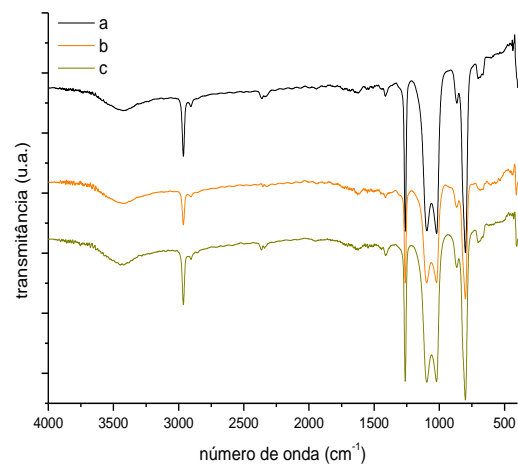


Figura 12 – Espectros de FT-IR referentes a (a) PU, (b) PU-0,1SLM e (c) PU-0,01SLM.

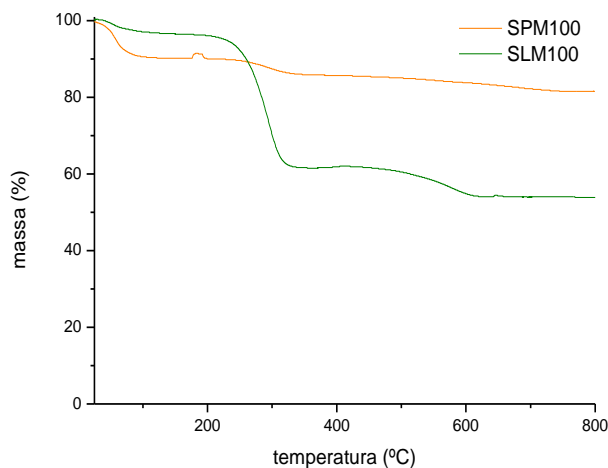


7.2.2 Análise termogravimétrica

Amostras de SP, SL, SPM100, SLM100 e posteriormente as amostras de espuma PU, PU-0,1SP, PU-0,01SP, PU-0,1SL, PU-0,01SL, PU-0,1SPM, PU-0,01SPM, PU-0,1SLM e PU-0,01SLM foram submetidas a análise termogravimétrica a fim de identificar possíveis diferenças significativas da resistência térmica do material e sua relação com a proporção de sílica presente.

As amostras de sílica apresentam perda de massa em aproximadamente 100°C, decorrente da evaporação da água sorvida pelo material. A SPM100 apresenta massa residual em 800°C (RM800) de 82%, enquanto a SLM100 apresenta RM800 de 54%. O maior decréscimo na massa da SLM100 é explicado pela maior área de superfície da sílica liofilizada em relação à sílica primária, permitindo que a modificação química aconteça em mais pontos da superfície. Desta forma, a proporção entre o material orgânico ligado à superfície e a sílica é maior na sílica liofilizada que na sílica primária, aumentando a quantidade de matéria decomposta durante a degradação térmica do material. As curvas de perda de massa das amostras de sílica são apresentadas na **Fig. 13**.

Figura 13 – Curvas da análise termogravimétrica das amostras de SPM100 e SLM100.



A PU-0,1SP foi a amostra que precisou de maior temperatura para degradação térmica até 90% de sua massa (T90), indicando maior estabilidade térmica,

7.2.3 Análise de área superficial, volume de poros e tamanho de poros por método de BJH (Barret, Joyner e Halenda) e DH (Dollimore e Heal)

Tabela 5: Dados das análises por método de BJH e DH para as amostras de PU, PU-0,1SP, PU-0,1SL, PU-0,1SPM e PU-0,1SLM. Os resultados apresentados são referentes à área superficial, volume de poro e raio de poro, durante a sorção e dessorção.

		ASa (m².g⁻¹)	ASd (m².g⁻¹)	VPa (cc.g⁻¹)	VPd (cc.g⁻¹)	RPa (nm)	RPd (nm)
PU	BJH	2,566e-01	4,743e-01	4,972e-04	6,209e-04	2,847	1,672
	DH	2,668e-01	5,007e-01	4,914e-04	6,271e-04	2,847	1,672
PU-0,1SP	BJH	2,327e-02	3,708e-02	5,824e-05	1,178e-04	1,557	3,844
	DH	3,686e-02	4,158e-02	6,786e-05	1,201e-04	1,557	3,844
PU-0,1SL	BJH	5,257e-02	9,605e-02	1,377e-04	1,191e-04	2,191	1,699
	DH	5,905e-02	1,041e-01	1,408e-04	1,237e-04	2,191	1,699
PU-0,1SPM	BJH	1,829e-01	2,346e-01	5,272e-04	3,484e-04	2,839	4,608
	DH	2,290e-01	3,159e-01	5,711e-04	4,334e-04	2,839	1,910
PU-0,1SLM	BJH	2,327e-02	3,708e-02	5,824e-05	1,178e-04	1,557	3,844
	DH	3,686e-02	4,158e-02	6,786e-05	1,201e-04	1,557	3,844

ASa é a área superficial (adsorção); *ASd* é a área superficial (dessorção); *VPa* é o volume de poro (adsorção); *VPd* é o volume do poro (dessorção); *RPa* é o raio de poro (adsorção) e *RPd* é o raio de poro (dessorção).

As análises por método de BJH e DH se caracterizam por mensurar a área superficial, volume e raio de poros por sorção e dessorção de nitrogênio, preenchendo completamente os poros do sorvente com o sorvato até que a formação de multicamadas não seja mais possível devido à ausência de sítios de sorção, processo chamado de condensação capilar, e posterior esvaziamento dos poros pela diminuição da pressão do sistema. Os dois métodos de análise funcionam da mesma forma, sendo a divergência de resultados dada por diferenças de cálculo, apenas.

Os resultados das análises apontam que a média de diâmetro de poros para as espumas é de 4,396 nm por ambos os métodos de BJH e DH na adsorção, e de 6,266 nm e 5,188 nm para os métodos de BJH e DH na dessorção, respectivamente. Desta forma, os compósitos se encaixam na categoria de material mesoporoso, com diâmetro de poro entre 50 nm e 2 nm (IUPAC, 1997).

Além disso, para o método de BJH, a diferença máxima percentual entre a área superficial de adsorção e dessorção é de 9% e 8%, respectivamente, assim como a diferença máxima percentual de volume de poro de adsorção e dessorção é de 11% e 19%, respectivamente. Da mesma forma, o método de DH aponta uma diferença máxima percentual entre a área superficial de adsorção e dessorção de 14% e 8%, respectivamente, assim como a diferença máxima percentual de volume de poro de adsorção e dessorção é de 12% e 19%, respectivamente.

A análise da diferença percentual entre os valores obtidos mostra a discrepância de valores entre os métodos, além de indicar que as espumas são morfologicamente pouco uniformes quando comparadas entre si, demonstrando que, ou a presença da sílica pode influenciar significativamente nas características de área superficial e volume de poros das espumas durante sua síntese, ou o método de produção das espumas é pouco reprodutível, visto que a síntese não ocorre em um sistema uniforme no que remete a questões como temperatura, umidade e intensidade de agitação.

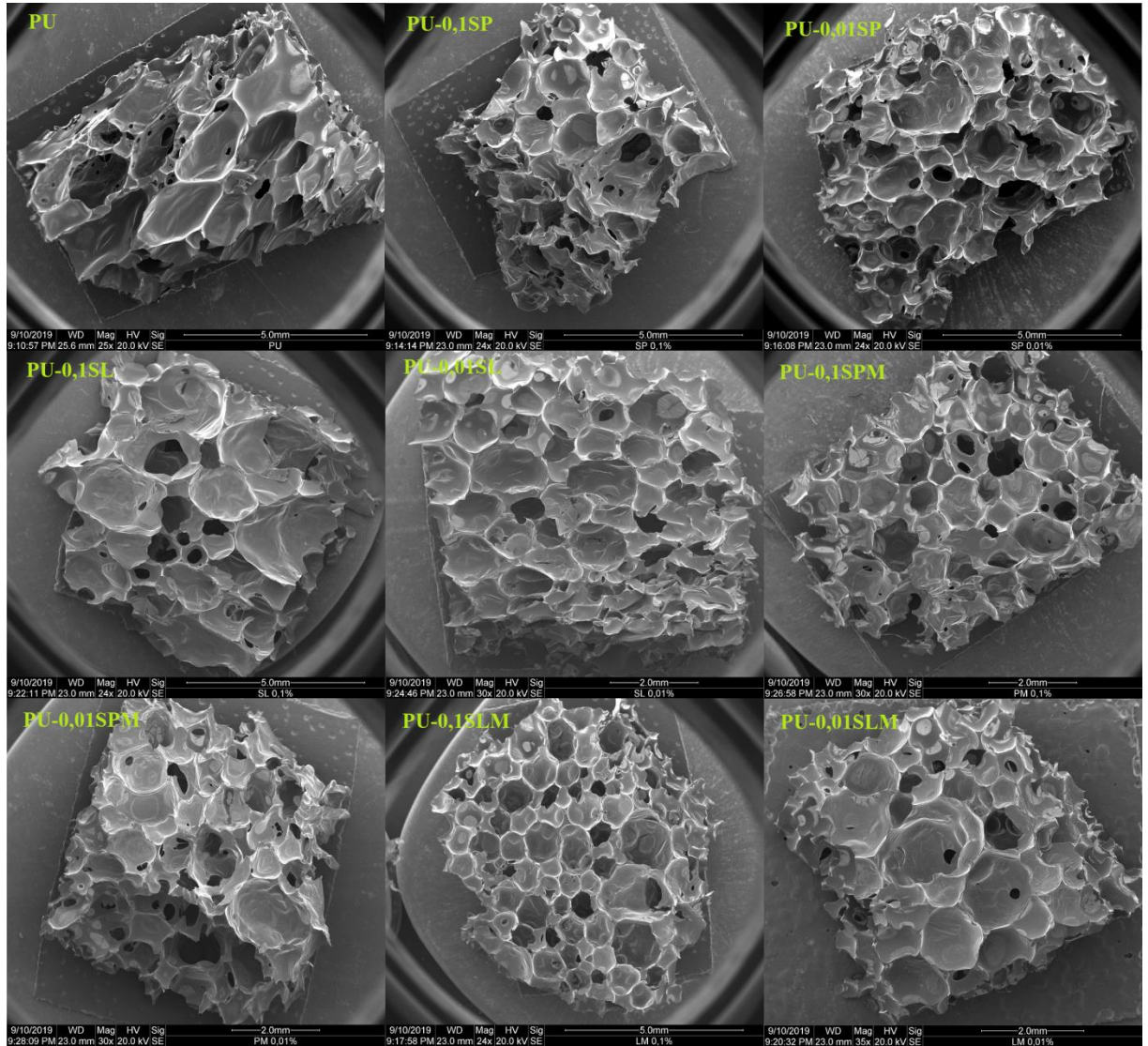
7.2.4 MEV

Amostras da espuma de PU e compósitos tiveram sua morfologia analisada pela técnica de MEV. As imagens de microscopia obtidas são referentes a aumentos entre 24 e 35x. Os aumentos, embora variáveis, não apresentam diferença tão grande que possa prejudicar a análise.

A avaliação das imagens permite que seja observada a morfologia das amostras PU, PU-0,1SP, PU-0,01SP, PU-0,1SL, PU-0,01SL, PU-0,1SPM, PU-0,01SPM, PU-0,1SLM e PU-0,01SLM (**Fig. 15**).

As espumas apresentam tamanhos de poros similares, não havendo diferenças consideráveis entre as amostras, independentemente da amostra de sílica utilizada na síntese. A superfície dos poros é lisa e não apresenta aglomerados de sílica, devido à baixa proporção utilizada durante a síntese. Além disso, as partículas de sílica depositadas no compósito só poderiam ser observadas sob aumentos consideravelmente maiores (20kx) do que os aumentos geralmente utilizados para a análise de espumas de poliuretano, visto que o tamanho médio das partículas varia de 197 a 90 nm.

Figura 15 – Imagens de MEV sob aumentos entre 24 e 35x, variando de acordo com a amostra, para as amostras de PU, PU-0,1SP, PU-0,01SP, PU-0,1SL, PU-0,01SL, PU-0,1SPM, PU-0,01SPM, PU-0,1SLM e PU-0,01SLM.



7.3 Cinética de sorção

7.3.1 Cinética de sorção em sistema dinâmico – seco

Os parâmetros cinéticos resultantes da aplicação dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem aos dados experimentais são apresentados na **Tab. 6**. As curvas resultantes da aplicação dos modelos cinéticos são apresentadas no **Anexo A**.

Tabela 6 – Parâmetros cinéticos da aplicação dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem em sistema dinâmico seco.

Compósito	Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem			
	k_1	Q_e	R^2	k_2	Q_e	R^2	Q_{ex}
PU	0,371	7,253	0,703	0,140	7,413	0,885	7,592
PU-0,1SP	0,240	4,115	0,870	0,117	4,260	0,968	4,147
PU-0,01SP	0,298	4,065	0,839	0,167	4,182	0,924	4,206
PU-0,1SL	0,177	7,085	0,819	0,041	7,447	0,976	7,599
PU-0,01SL	0,136	6,577	0,847	0,030	6,992	0,983	7,125
PU-0,1SPM	0,168	6,195	0,860	0,043	6,525	0,986	6,389
PU-0,01SPM	0,199	6,525	0,819	0,052	6,834	0,985	6,964
PU-0,1SLM	0,174	6,606	0,748	0,040	7,000	0,922	7,280
PU-0,01SLM	0,146	6,186	0,824	0,035	6,568	0,972	6,556

Q_e e Q_{ex} são a relação da massa de espuma após a sorção de óleo em 480 min, dividida pela massa da espuma antes da sorção, em equilíbrio e experimental, respectivamente; k_1 e k_2 são as constantes de equilíbrio de primeira e segunda ordem, respectivamente; R^2 é o ajuste da curva aos dados.

Ainda quanto à cinética de sorção, os dados foram aplicados ao modelo de Elovich, segundo a **Tab. 7**, determinando a constante relacionada à extensão da cobertura de superfície e energia de quimissorção. As curvas resultantes da aplicação dos modelos cinéticos são apresentadas no **Anexo A**.

Tabela 7 – Parâmetros cinéticos da aplicação do modelo de Elovich em sistema dinâmico seco.

Compósito	Elovich		
	α	β	R^2
PU	1,014E10	3,994	0,784
PU-0,1SP	1,015E5	4,316	0,665
PU-0,01SP	1,654E7	5,669	0,634
PU-0,1SL	5,774E2	1,638	0,858
PU-0,01SL	6,154E1	1,414	0,880
PU-0,1SPM	3,643E2	1,824	0,809
PU-0,01SPM	1,631E3	1,959	0,867
PU-0,1SLM	2,036E2	1,586	0,878
PU-0,01SLM	8,846E1	1,575	0,866

α é a taxa de sorção inicial no modelo de Elovich; β é a constante relacionada à extensão da cobertura de superfície e energia de quimissorção no modelo de Elovich; R^2 é o ajuste da curva aos dados.

Aplicados os modelos de cinética de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, além do modelo de Elovich, foi verificado que o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor representou a sorção do óleo pelo material em sistema seco, tendo um melhor

ajuste à curva, atingindo um R^2 máximo de 0,986. Desta forma, conclui-se que a adsorção acontece através da reação do sorvato com dois tipos de sítio de sorção no sorvente.

7.3.2 Cinética de sorção em sistema dinâmico – úmido

Os parâmetros cinéticos resultantes da aplicação dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem aos dados experimentais são apresentados na **Tab. 8**. As curvas resultantes da aplicação dos modelos cinéticos são apresentadas no **Anexo B**.

Tabela 8 – Parâmetros cinéticos da aplicação dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem em sistema dinâmico úmido.

Compósito	Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem			
	k_1	Q_e	R^2	k_2	Q_e	R^2	Q_{ex}
PU	0,122	20,900	0,856	0,008	22,395	0,973	22,454
PU-0,1SP	0,133	18,312	0,839	0,011	19,491	0,975	19,116
PU-0,01SP	0,158	18,783	0,851	0,013	19,834	0,974	19,083
PU-0,1SL	0,165	18,402	0,908	0,014	19,361	0,986	19,575
PU-0,01SL	0,163	17,735	0,889	0,015	18,679	0,974	18,305
PU-0,1SPM	0,160	12,083	0,805	0,021	12,762	0,966	12,672
PU-0,01SPM	0,146	14,932	0,814	0,014	15,847	0,971	15,915
PU-0,1SLM	0,164	15,392	0,822	0,017	16,255	0,980	16,183
PU-0,01SLM	0,148	15,559	0,850	0,014	16,489	0,971	16,264

Q_e e Q_{ex} são a relação da massa de espuma após a sorção de óleo em 480 min, dividida pela massa da espuma antes da sorção, em equilíbrio e experimental, respectivamente; k_1 e k_2 são as constantes de equilíbrio de primeira e segunda ordem, respectivamente; R^2 é o ajuste da curva aos dados.

Quanto à cinética de sorção, foi também analisado o mecanismo de adsorção química das amostras a partir da aplicação da equação de Elovich, segundo **Tab. 9**, para que fosse determinada a constante relacionada à extensão da cobertura de superfície e energia de quimissorção no modelo de Elovich. As curvas resultantes da aplicação dos modelos cinéticos são apresentadas no **Anexo B**.

Tabela 9 – Parâmetros cinéticos da aplicação do modelos de Elovich em sistema dinâmico úmido.

Compósito	Elovich		
	α	β	R^2
PU	8,654E1	0,402	0,866
PU-0,1SP	1,602E2	0,504	0,845
PU-0,01SP	2,115E3	0,660	0,669
PU-0,1SL	9,819E2	0,609	0,793
PU-0,01SL	7,051E1	0,431	0,871
PU-0,1SPM	1,211E3	1,005	0,690
PU-0,01SPM	2,205E2	0,655	0,862
PU-0,1SLM	6,075E2	0,704	0,838
PU-0,01SLM	2,877E2	0,646	0,808

α é a taxa de sorção inicial no modelo de Elovich; β é a constante relacionada à extensão da cobertura de superfície e energia de quimissorção no modelo de Elovich; R^2 é o ajuste da curva aos dados.

Aplicados os modelos de cinética de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, além do modelo de Elovich, foi verificado que o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor representou a sorção do óleo pelo material em sistema úmido, assim como foi constatado em sistema seco, tendo um melhor ajuste à curva, atingindo um R^2 máximo de 0,986. Desta forma, conclui-se que a adsorção acontece através da reação do sorvato com dois tipos de sítio de sorção do sorvente.

7.3.3 Reutilização das espumas

Os dados coletados são apresentados na **Tab. 10** para sistema dinâmico seco e na **Tab. 11** para sistema dinâmico úmido, comparando-os com os valores de sorção anteriores à reutilização.

Tabela 10 – Sorção em meio dinâmico seco para as espumas reutilizadas.

Compósito	Sistema dinâmico seco					
	Q _{ex}	Q _{ex1}	Q _{ex2}	Q _{ex3}	Q _{ex4}	Q _{ex5}
PU	7,592	5,656	6,082	6,538	6,125	6,204
PU-0,1SP	4,147	3,204	3,769	3,561	3,380	3,653
PU-0,01SP	4,206	3,397	3,562	3,390	3,359	3,816
PU-0,1SL	7,599	5,687	5,278	5,961	5,882	6,538
PU-0,01SL	7,125	4,638	4,696	4,962	5,171	5,951
PU-0,1SPM	6,389	4,877	5,506	5,847	5,976	6,068
PU-0,01SPM	6,964	4,825	4,000	5,293	6,265	6,130
PU-0,1SLM	7,280	4,661	4,086	4,728	6,142	6,554
PU-0,01SLM	6,556	4,796	4,778	4,753	5,958	5,872

Q_{ex} é a relação experimental de massa da espuma após a sorção, dividida pela massa da espuma após o processo de dessorção da etapa anterior. Quando presente, o sufixo numeral indica qual é o teste de reutilização, do primeiro ao quinto, respectivamente.

Tabela 11 – Sorção em meio dinâmico úmido para as espumas reutilizadas.

Compósito	Sistema dinâmico úmido					
	Q _{ex}	Q _{ex1}	Q _{ex2}	Q _{ex3}	Q _{ex4}	Q _{ex5}
PU	21,044	13,293	10,996	11,226	11,596	11,460
PU-0,1SP	18,614	11,097	13,434	11,868	12,187	11,725
PU-0,01SP	18,597	10,034	10,563	11,948	10,930	11,470
PU-0,1SL	17,973	11,554	9,689	11,846	8,514	8,327
PU-0,01SL	17,636	9,518	7,583	11,284	9,842	10,099
PU-0,1SPM	11,816	7,143	7,929	8,075	8,031	8,055
PU-0,01SPM	14,770	8,494	11,051	11,562	9,919	10,515
PU-0,1SLM	15,019	7,436	9,430	10,918	9,651	9,788
PU-0,01SLM	15,159	9,977	9,342	10,529	10,430	10,001

Q_{ex} é a relação experimental de massa da espuma após a sorção, dividida pela massa da espuma após o processo de dessorção da etapa anterior. Quando presente, o sufixo numeral indica qual é o teste de reutilização, do primeiro ao quinto, respectivamente.

De acordo com os dados experimentais relativos à capacidade de sorção das espumas reutilizadas, não há perda significativa na capacidade de sorção em sistema seco. Entretanto, em sistema úmido, os valores de sorção apresentados pelas espumas reutilizadas sofreram uma queda acentuada quando comparados aos valores de sorção antes da reutilização. A queda acentuada pode se dever à dificuldade de remover a água por um simples processo mecânico, problema que não existe nos testes em sistema seco. Q_{ex_n} é menor quanto menor a diferença de massa entre a amostra que passou pela remoção e após novo processo de sorção, justificando a discrepância de eficiência da reutilização quando comparado ao sistema seco.

7.3.4 Sorção de solventes orgânicos em sistema dinâmico seco

Os resultados dos testes de sorção com solventes orgânicos em sistema dinâmico seco são apresentados na Tab. 12 e foram obtidos a partir da Eq. (2).

Tabela 12 – Sorção em meio dinâmico seco após 480 min para óleo, éter de petróleo, iso-octano, tolueno, THF e clorofórmio.

Compósito	Óleo	Éter de petróleo	Iso-octano	Tolueno	THF	Clorofórmio
	Q_{ex}					
PU	7,592	3,102	4,051	7,315	8,952	25,646
PU-0,1SP	4,147	4,605	6,419	11,266	15,446	36,245
PU-0,01SP	4,206	5,293	6,820	12,594	19,288	42,079
PU-0,1SL	7,599	5,187	5,952	11,725	17,532	40,378
PU-0,01SL	7,125	4,082	4,854	9,275	13,622	35,159
PU-0,1SPM	6,389	5,194	6,432	11,154	24,059	37,437
PU-0,01SPM	6,964	5,286	4,430	10,132	17,640	38,385
PU-0,1SLM	7,280	5,306	6,955	11,191	16,907	42,849
PU-0,01SLM	6,556	4,302	4,770	11,387	16,361	38,254

Q_{ex} é a relação da massa de espuma após a sorção em 480 min dividida pela massa da espuma antes da sorção.

É notável a tendência do aumento da capacidade de sorção das espumas frente ao aumento de polaridade do sorvato, indicando que as espumas de poliuretano têm características hidrofílicas, possivelmente explicando o exponencial aumento na taxa de sorção das espumas em sistema dinâmico úmido frente aos resultados da sorção em sistema dinâmico seco.

Excetuando o óleo, para o qual apenas o compósito PU-0,1SL apresenta resultados comparáveis aos da espuma PU, os resultados de sorção são todos maiores nos compósitos quando comparados à espuma sem a sílica, tanto nos solventes orgânicos de menor polaridade quanto nos de maior polaridade. É seguro afirmar, portanto, que a sílica potencializa a característica sorvente das espumas de poliuretano.

Além disso, quando comparada a sorção à dos demais solventes, o clorofórmio apresenta expressivo aumento a capacidade de sorção, possivelmente devido ao alto poder polarizante do cloro presente nas moléculas de clorofórmio, intensificando ligações dipolo-dipolo entre o sorvato e a superfície da espuma, tanto como compósito quanto na espuma de poliuretano sem sílica.

8 Conclusão

Este estudo demonstra que a extração da sílica a partir da palha de arroz descartada pela indústria é uma alternativa válida, devido à facilidade do procedimento, bom rendimento e nível de pureza do material extraído, podendo a extração ser incorporada à queima para produção de energia térmica se feita de forma controlada.

Foram sintetizados compósitos poliuretano/sílica com sucesso, e a quantidade e tipo de sílica utilizada não altera a morfologia e as propriedades texturais dos compósitos sintetizados.

Os resultados de sorção dos diferentes solventes demonstraram que a sorção se dá por mecanismo de pseudo-segunda ordem, indicando a quimissorção do sorvato via dois tipos de sítio de sorção sobre o novo material sorvente. Além disso, as espumas possuem caráter hidrofílico, justificando a baixa capacidade de sorção de óleo em meio seco e úmido. A característica hidrofílica do compósito sugere que a utilização para fins de sorção de solventes polares é mais indicada do que para óleo, visto que a capacidade de sorção foi muito superior à da sorção de óleo, além de apresentar capacidade maior que a da espuma de poliuretano sem a presença de sílica.

A maior capacidade de sorção foi encontrada para o compósito com sílica quimicamente modificada pós diminuição de tamanho e partícula, validando a aplicação destes processos na síntese do material. Além disso, os compósitos apresentam baixa perda na capacidade de sorção com repetidos usos, eliminando a necessidade da reposição constante das espumas e novas sínteses.

Desta forma, é seguro afirmar que o compósito de poliuretano/sílica extraída da casca do arroz é qualificado como um potencial e inovador agente no controle de efluentes industriais polares.

Referências

- AMERICA, D. o. D. o. t. U. S. o. Composite Materials Handbook. Volume 3. Polymer Matrix Composites. Materials Usage, Design and Analysis 2002.
- ANADÓN, A. e. a. **Handbook of Toxicology of Chemical Warfare Agents**. 2009.
- ANTSIFEROVA, Y.; SOTNIKOVA, N.; PARFENYUK, E. Different effects of the immunomodulatory drug GMDP immobilized onto aminopropyl modified and unmodified mesoporous silica nanoparticles upon peritoneal macrophages of women with endometriosis. **Biomed Res Int**, 2013, p. 924362, 2013.
- BAKER, J. M. Impact of oil pollution on living resources. **The Environmentalist**, 3, 1983.
- BATTEGAZZORE, D.; BOCCHINI, S.; ALONGI, J.; FRACHE, A. Rice husk as bio-source of silica: preparation and characterization of PLA-silica bio-composites. **RSC Adv.**, 4, n. 97, p. 54703-54712, 2014.
- BRASIL. Empresa de Pesquisa Energética. Inventário Energético de Resíduos Rurais. ENERGIA, M. d. M. e. 2014.
- CAMPBELL, F. C. Introduction to Composite Materials. *In: Structural Composite Materials*: ASM International, 2010. cap. 1.
- CHEN, L.; CHAI, S.; LIU, K.; NING, N. *et al.* Enhanced epoxy/silica composites mechanical properties by introducing graphene oxide to the interface. **ACS Appl Mater Interfaces**, 4, n. 8, p. 4398-4404, Aug 2012.
- CHEN, Y.; ZHOU, S.; YANG, H.; WU, L. Structure and properties of polyurethane/nanosilica composites. **Journal of Applied Polymer Science**, 95, n. 5, p. 1032-1039, 2005.
- COHEN, A. M.; NUGEGODA, D.; GAGNON, M. M. The effect of different oil spill remediation techniques on petroleum hydrocarbon elimination in Australian bass (*Macquaria novemaculeata*). **Arch Environ Contam Toxicol**, 40, n. 2, p. 264-270, Feb 2001.
- CUI, Z.; HE, W.; LIU, J.; WEI, W. *et al.* Fabrication of polysiloxane-modified polyurethane sponge as low-cost organics/water separation and selective absorption material. **Water Sci Technol**, 74, n. 8, p. 1936-1945, Oct 2016.
- DHANASINGH, A.; SALBER, J.; MOELLER, M.; GROLL, J. Tailored hyaluronic acid hydrogels through hydrophilic prepolymer cross-linkers. **Soft Matter**, 6, n. 3, p. 618-629, 2010.
- DURST, R. A. B. A. J. M., R. W.; Buck, R. P.; Andrieux C. P. Chemically Modified Electrodes: Recommended Terminology and Definitions. **Pure and Applied Chemistry**, 69, 1997.
- ECONOMETRICS, C. **A Study on Oil Dependency in the EU: A report for Transport and Environment**. 2016.

Encyclopædia Britannica, Inc. Oil Spill. Acesso em 26/08/2019, de <https://www.britannica.com/science/oil-spill>.

FAN, W.; DU, W.; LI, Z.; DAN, N. *et al.* Abrasion resistance of waterborne polyurethane films incorporated with PU/silica hybrids. **Progress in Organic Coatings**, 86, p. 125-133, 2015.

FOLETTTO E. L.; HOFFMANN, R. H., R. S.; Portugal Jr., U. L.; Jahn, S. L. Aplicabilidade das Cinzas de Casca de Arroz. **Química Nova**, 28, 2005.

GE, B.; MEN, X.; LI, Y.; ZHANG, Z. One-step foaming method to functional polyurethane absorbents foam. **Separation Science and Technology**, 51, n. 8, p. 1299-1306, 2016.

GESOGLU, M.; GÜNEYISI, E.; ASAAD, D. S.; MUHYADDIN, G. F. Properties of low binder ultra-high performance cementitious composites: Comparison of nanosilica and microsilica. **Construction and Building Materials**, 102, p. 706-713, 2016.

GHORBANI, F. S. A. M. M., M. Production of Silica Nanoparticles from Rice Husk as Agricultural Waste by Environmental Friendly Technique. **Environmental Studies of Persian Gulf**, 2, n. 1, 2015.

GUMTZ, G. D. M., T. P. Particulate Oil Spill Recovery. I, Oil Sorption Properties of Plastic Foams. **International Journal of Mineral Processing**, 1975.

HOWARTH, R. W.; M., T. J. Oil Spill Studies: A Review of Ecological Effects. **Environmental Management**, 8, 1984.

IBGE. (2016). IBGE prevê safra de grãos 3,1% maior em 2019. Acesso em 21/08/2019, de <https://agenciadenoticias.ibge.gov.br/agencia-sala-de-imprensa/2013-agencia-de-noticias/releases/23539-ibge-preve-safra-de-graos-3-1-maior-em-2019>.

IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Acesso em 17/08/2017, de <https://goldbook.iupac.org>.

JABBARI, E.; KHAKPOUR, M. Morphology of and release behavior from porous polyurethane microspheres. **Biomaterials**, 21, 2000.

JAL, P. K.; PATEL, S.; MISHRA, B. K. Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions. **Talanta**, 62, n. 5, p. 1005-1028, Apr 19 2004.

JARONIEC, M. Silicon beyond the valley. **Nature Chemistry**, 1, 2009.

KONTOPOULOU, M. Advances in Chemically Modified and Functionalized Polymers. **Macromolecular Reaction Engineering**, 8, 2014.

LARGITTE, L.; PASQUIER, R. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. **Chemical Engineering Research and Design**, 109, p. 495-504, 2016.

LEE, J.; PARK, E. J.; CHOI, J.; HONG, J. *et al.* Polyurethane/PEG-modified MWCNT composite film for the chemical vapor sensor application. **Synthetic Metals**, 160, n. 7-8, p. 566-574, 2010.

LEVENTIS, N.; SOTIRIOU-LEVENTIS, C.; ZHANG, G.; RAWASHDEH, A. M. Nanoengineering Strong Silica Aerogels. **American Chemical Society**, 2002.

LI, H.; LIU, L.; YANG, F. Oleophilic Polyurethane Foams for Oil Spill Cleanup. **Procedia Environmental Sciences**, 18, p. 528-533, 2013.

LOREDO-TREVIÑO, A.; GARCÍA, G.; VELASCO-TÉLLEZ, A.; RODRÍGUEZ-HERRERA, R. *et al.* Polyurethane as substrate for fungal strains. **Advances in Bioscience and Biotechnology**, 02, n. 02, p. 52-58, 2011.

MACEDO, V. d.; ZIMMERMANN, M. V. G.; KOESTER, L. S.; SCIENZA, L. C. *et al.* Obtenção de espumas flexíveis de poliuretano com celulose de *Pinus elliottii*. **Polímeros**, 27, n. spe, p. 27-34, 2017.

MANNA, J.; ROY, B.; SHARMA, P. Efficient hydrogen generation from sodium borohydride hydrolysis using silica sulfuric acid catalyst. **Journal of Power Sources**, 275, p. 727-733, 2015.

MAO, Y.; JIANG, W.; WANG, S.; LIU, M. *et al.* Mesoporous SiO₂ yolk shell confined core-satellite Ag nanoparticles: Preparation and catalytic activity. **Journal of Alloys and Compounds**, 680, p. 406-414, 2016.

MAULION, R. V.; ABACAN, S. A.; ALLORDE, G. G.; UMALI, C. S. Oil Spill Adsorption Capacity of Activated Carbon Tablets from Corncobs in Simulated Oil-Water Mixture. **Asia Pacific Journal of Multidisciplinary Research**, 3, n. 5, 2015.

MEDJAHDI, M.; BENDERDOUCHE, N.; BESTANI, B.; DUCLAUX, L. *et al.* Modeling of the sorption of crude oil on a polyurethane foam-powdered activated carbon composite. **Desalination and Water Treatment**, 57, n. 47, p. 22311-22320, 2016.

MEKURIA, T. D.; CHUNHONG, Z.; YINGNAN, L.; EL DIN FOUAD, D. *et al.* Surface modification of nano-silica by diisocyanates and their application in polyimide matrix for enhanced mechanical, thermal and water proof properties. **Materials Chemistry and Physics**, 225, p. 358-364, 2019.

MIRMOHSENI, A.; GHARIEH, A.; KHORASANI, M. Silica encapsulation by miniemulsion polymerization: A novel approach of efficient chemical functionalization on silica nanoparticles. **Polymer**, 98, p. 182-189, 2016.

NWADIOGBU, J. O.; AJIWE, V. I. E.; OKOYE, P. A. C. Removal of crude oil from aqueous medium by sorption on hydrophobic corncobs: Equilibrium and kinetic studies. **Journal of Taibah University for Science**, 10, n. 1, p. 56-63, 2018.

PARSONS, J. G.; PERALTA-VIDEA, J. R.; TIEMANN, K. J.; SAUPE, G. B. *et al.* Use of chemical modification and spectroscopic techniques to determine the binding and coordination of gadolinium(III) and neodymium(III) ions by alfalfa biomass. **Talanta**, 67, n. 1, p. 34-45, Jul 15 2005.

PARVINZADEH, M.; MORADIAN, S.; RASHIDI, A.; YAZDANSHENAS, M.-E. Effect of the Addition of Modified Nanoclays on the Surface Properties of the Resultant Polyethylene Terephthalate/Clay Nanocomposites. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, 49, n. 9, p. 874-884, 2010.

PUTZ, A. M.; PUTZ, M. V. Spectral inverse quantum (Spectral-IQ) method for modeling mesoporous systems: application on silica films by FTIR. **Int J Mol Sci**, 13, n. 12, p. 15925-15941, Nov 28 2012.

QIU, S.; LI, Y.; LI, G.; ZHANG, Z. *et al.* Robust superhydrophobic sepiolite-coated polyurethane sponge for highly efficient and recyclable oil absorption. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, 2019.

QUEK, E.; TING, Y. P.; TAN, H. M. Rhodococcus sp. F92 immobilized on polyurethane foam shows ability to degrade various petroleum products. **Bioresour Technol**, 97, n. 1, p. 32-38, Jan 2006.

RAMOS VIANNA, M. M. G.; J.H.R. FRANCO, J. H. R.; PINTO, C. A.; VALENZUELA DÍAZ, F. R. *et al.* Sorption of Oil Pollution by Organoclays and a Coal/Mineral Complex. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, 21, 2004.

RUDZINSKI, W.; PLAZINSKI, W. Kinetics of Solute Adsorption at Solid/Solution Interfaces: A Theoretical Development of the Empirical Pseudo-First and Pseudo-Second Order Kinetic Rate Equations, Based on Applying the Statistical Rate Theory of Interfacial Transport. **Journal of Physical Chemistry B**, 2006.

SATHLER, F.; POSSAMAI DELLA SAGRILLO, V.; NICODEMOS DA SILVA, S. Extração da Sílica Existente na Casca de Arroz Através de Lixiviação Ácida e Tratamento Térmico. *In: VI Jornada de Iniciação Científica, Desenvolvimento Tecnológico e Inovação, 2011, Instituto Federal - Campus de Vitória - ES.*

SEDANO, G. G. (2016). The macromolecule that makes up sand, glass and quartz, and which is a major component of rocks and mountains. Acesso em 08/08/2017, de <http://www.chm.bris.ac.uk/motm/silica/silicah.htm>.

SEMBIRING, S.; SIMANJUNTAK, W.; SITUMEANG, R.; RIYANTO, A. *et al.* Preparation of refractory cordierite using amorphous rice husk silica for thermal insulation purposes. **Ceramics International**, 42, n. 7, p. 8431-8437, 2016.

SHARMIN, E.; ZAFAR, F. Polyurethane: An Introduction. 2012.

SHUAI, Q.; YANG, X.; LUO, Y.; TANG, H. *et al.* A superhydrophobic poly(dimethylsiloxane)-TiO₂ coated polyurethane sponge for selective absorption of oil from water. **Materials Chemistry and Physics**, 162, p. 94-99, 2015.

SODIPO, B. K.; AZIZ, A. A. Recent advances in synthesis and surface modification of superparamagnetic iron oxide nanoparticles with silica. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 416, p. 275-291, 2016.

SONGSAENG, S.; THAMYONGKIT, P.; POOMPRADUB, S. Natural rubber/reduced-graphene oxide composite materials: Morphological and oil adsorption properties for treatment of oil spills. **J Adv Res**, 20, p. 79-89, Nov 2019.

SWANN, G. E. A.; PATWARDHAN, S. V. Application of Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) for assessing biogenic silica sample purity in geochemical analyses and palaeoenvironmental research. **Climate of the Past**, 7, n. 1, p. 65-74, 2011.

TAI, Z.; YAN, X.; XUE, Q. Shape-alterable and -recoverable graphene/polyurethane bi-layered composite film for supercapacitor electrode. **Journal of Power Sources**, 213, p. 350-357, 2012.

TEWARI, S.; ABHINAV, S. Oil Spill Remediation and Its Regulation. **International Journal Of Engineering Research and General Science**, 2015.

THAKKAR, M.; MAKWANA, J. P.; MOHANTY, P.; SHAH, M. *et al.* In bed catalytic tar reduction in the autothermal fluidized bed gasification of rice husk: Extraction of silica, energy and cost analysis. **Industrial Crops and Products**, 87, p. 324-332, 2016.

The Balance. BP Oil Spill Economic Impact. Acesso em 03/09/2019, de <https://www.thebalance.com/bp-gulf-oil-spill-facts-economic-impact-3306212>.

The New York Times (2017). How a 672,000-Gallon Oil Spill Was Nearly Invisible. Acesso em 02/09/2019, de <https://www.nytimes.com/2017/10/29/science/gulf-oil-spill-louisiana.html>.

The New York Times (1993). Gulf Found to Recover From War's Oil Spill. Acesso em 02/09/2019, de <https://www.nytimes.com/1993/03/18/world/gulf-found-to-recover-from-war-s-oil-spill.html>.

VERDOLOTTI, L.; LAVORGNA, M.; LAMANNA, R.; DI MAIO, E. *et al.* Polyurethane-silica hybrid foam by sol-gel approach: Chemical and functional properties. **Polymer**, 56, p. 20-28, 2015.

Vilar, W. D. Química e Tecnologia de Poliuretanos. Acesso em 20/03/2017, de <http://www.poliuretanos.com.br>.

VINHAL, J. O.; LAGE, M. R.; CARNEIRO, J. W.; LIMA, C. F. *et al.* Modeling, kinetic, and equilibrium characterization of paraquat adsorption onto polyurethane foam using the ion-pairing technique. **J Environ Manage**, 156, p. 200-208, Jun 1 2015.

VRTOCH, L.; AUGUSTÍN, J. Linear and Non-Linear Regression Analysis For The Biosorption Kinetics of Methylene Blue. **Nova Biotechnologica**, 2009.

XIA, L. S., Jianhui; Wang, Hui; Kan, Ze. Silica nanoparticles reinforced natural rubber latex composites: The effects of silica dimension and polydispersity on performance. **Journal of Polymer Science**, 2018.

XIONG, S.; ZHONG, Z.; WANG, Y. Direct silanization of polyurethane foams for efficient selective absorption of oil from water. **AIChE Journal**, 63, n. 6, p. 2232-2240, 2017.

ZHANG, G.; DASS, A.; RAWASHDEH, A.-M. M.; THOMAS, J. *et al.* Isocyanate-crosslinked silica aerogel monoliths: preparation and characterization. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 350, p. 152-164, 2004.

ZHANG, T.; KONG, L.; DAI, Y.; YUE, X. *et al.* Enhanced oils and organic solvents absorption by polyurethane foams composites modified with MnO₂ nanowires. **Chemical Engineering Journal**, 309, p. 7-14, 2017.

ZHAO, J.; REN, W.; CHENG, H.-M. Graphene sponge for efficient and repeatable adsorption and desorption of water contaminations. **Journal of Materials Chemistry**, 22, n. 38, p. 20197, 2012.

ANEXOS

ANEXO A

Ajuste aos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich, respectivamente, para as amostras de PU, PU-0,1SP, PU-0,01SP, PU-0,1SL, PU-0,01SL, PU-0,1SPM, PU-0,01SPM, PU-0,1SLM e PU-0,01SLM em meio seco.

PU

PU-0,1SP

PU-0,01SP

PU-0,1SL

PU-0,01SL

PU-0,1SPM

PU-0,01SPM

PU-0,1SLM

PU-0,01SLM

ANEXO B

Ajuste aos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich, respectivamente, para as amostras de PU, PU-0,1SP, PU-0,01SP, PU-0,1SL, PU-0,01SL, PU-0,1SPM, PU-0,01SPM, PU-0,1SLM e PU-0,01SLM em meio úmido.

PU

PU-0,1SP

PU-0,01SP

PU-0,1SL

PU-0,01SL

PU-0,1SPM

PU-0,01SPM

PU-0,1SLM

PU-0,01SLM