

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

TOBIAS CABRAL NEGRÃO

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ESPUMA RÍGIDA DE
POLIURETANO COM CASCA DE LARANJA VISANDO À REMOÇÃO
DE BISFENOL A EM MEIO AQUOSO**

DISSERTAÇÃO

CURITIBA

2023

TOBIAS CABRAL NEGRÃO

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ESPUMA RÍGIDA DE
POLIURETANO COM CASCA DE LARANJA VISANDO À REMOÇÃO
DE BISFENOL A EM MEIO AQUOSO**

**Preparation and characterization of rigid foam polyurethane with orange peel
for removal of bisfenol A in aqueous medium**

Dissertação apresentada como requisito para
obtenção do título de Mestre em Química pelo
Programa de Pós-Graduação em Química da
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
(UTFPR).

Orientador: Prof. Dr. Paulo Rodrigo Stival
Bittencourt

Coorientadora: Profa. Dra. Juliana Regina Kloss

CURITIBA

2023



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/)

Esta licença permite download e compartilhamento do trabalho desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es), sem a possibilidade de alterá-lo ou utilizá-lo para fins comerciais. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



**Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Curitiba**



TOBIAS CABRAL NEGRAO

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ESPUMA RÍGIDA DE POLIURETANO COM CASCA DE LARANJA
VISANDO À REMOÇÃO DE BISFENOL A EM MEIO AQUOSO**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Química Orgânica.

Data de aprovação: 24 de Maio de 2023

Dra. Carla Bastos Vidal, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná Dra.

Juliana Regina Kloss, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dra. Lucila Adriani De Almeida Coral, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do ParanáDr.

Luis Antonio Pinheiro, Doutorado - Universidade Estadual de Ponta Grossa (Uepg)

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 25/05/2023.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço ao meu pai, Jefferson de Mattos Negrão, à minha mãe, Dinara da Luz Cabral Bertassoni, e ao meu padrasto Luis Bertassoni Neto, por todo o incentivo financeiro, intelectual e sentimental que proveram ao longo da minha vida; não há dúvidas de que, na ausência de vocês, tudo seria mais difícil.

Minha gratidão também à minha companheira Verônica Kalckmann Lorenzoni, por dividir comigo todos os lados da vida e seguirmos juntos com muito amor.

À minha orientadora, Prof^a Dr^a Juliana Regina Kloss e à minha coorientadora, Prof^a Dr^a Lucila de Almeida Coral, pelas orientações e instruções passadas, pela experiência e sabedoria compartilhada, pelo profissionalismo dedicado que lhes garante respeito e admiração, pelas opiniões que muito ajudaram em alguns momentos de dúvida. Vocês sempre serão uma referência para mim.

Ao Prof. Dr. Paulo Rodrigo Stival Bittencourt da UTFPR Campus Medianeira, pelo auxílio na etapa final dos trabalhos.

À UTFPR, por abrir suas portas por meio de seu processo seletivo e me acolher como membro da comunidade acadêmica ao longo do programa.

Ao Laboratório de Materiais Poliméricos (LaMaPo), ao Laboratório de Tratamento e Potabilização da Água (LTPA), ao Laboratório Multiusuário de Análises Químicas (LAMAQ) e ao Laboratório do NPT - Núcleo de Pesquisa Tecnológica, do Departamento Acadêmico de Construção Civil (DACOC), da UTFPR Campus Curitiba – sede Ecoville; ao Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais (CMCM), da UTFPR Curitiba – sede Centro; e ao Laboratório de Análises Térmicas e Espectroscopia de Combustíveis e Materiais, da UTFPR Campus Medianeira, por todos os serviços prestados.

À técnica de laboratório Dra. Rubia Bottini, do LAMAQ, e aos técnicos de laboratório Felipe Perretto, do Laboratório do NPT, Alexandre José Gonçalves, do CMCM, pelos atendimentos concedidos e análises realizadas. Obrigado pelo excelente trabalho realizado.

Aos amigos e às amigas, muitos a serem citados aqui, obrigado pelos ensinamentos e opiniões sinceras.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

*É dando
que se recebe.*

RESUMO

Dentre os diversos materiais poliméricos produzidos atualmente, as espumas de poliuretano (PU) compõem uma parcela significativa no mundo, assim como os de composição lignocelulósica na forma de resíduos agrícolas, os quais podem representar uma quantidade maciça de subprodutos de operações da indústria alimentícia. Pesquisas indicam que espumas de poliuretano e resíduos agrícolas podem ser combinados no intuito de melhorar a capacidade de remoção de contaminantes em meio aquoso e/ou promover a economia de reagentes petroquímicos. Este trabalho teve como objetivo preparar e caracterizar composições de espumas rígidas de poliuretano com cascas de laranja e avaliar a capacidade do material na remoção do contaminante Bisfenol A (BPA) em meio aquoso. Para a síntese das espumas foi utilizado o diisocianato de difenilmetano (MDI) e polioliol formulado do tipo poliéster. Foram produzidas amostras contendo cascas de laranja (CL) nas proporções de 7% (PUCS7), 10% (PUCS10) e 14% (PUCS14), em substituição (m/m) ao polioliol. A caracterização das amostras dos reagentes precursores, da casca de laranja e das espumas de PU foi realizada através das técnicas de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de *Fourier* (FTIR), termogravimetria (TGA), microscopia eletrônica de varredura (MEV), e difração de raios-X (DRX). No espectro de infravermelho das amostras de CL foram identificadas bandas características de materiais lignocelulósicos em 3285 cm^{-1} (grupos O–H), 2919 cm^{-1} (ligações C–H nos grupos CH_2) e 1733 cm^{-1} (C=O). Para o PU e composições, foram verificadas bandas características em 3278 cm^{-1} (NH), 1710 cm^{-1} (C=O) e 1593 cm^{-1} (NH_2), bandas também presentes na amostra de PUCS7. Análises de MEV demonstraram que a morfologia da espuma foi alterada mediante a adição progressiva da carga de CL. A análise de TGA revelou que a decomposição das espumas ocorre em uma etapa após a perda de água e que a adição de CL às espumas aumentou a temperatura em que ocorre perda de massa de 85% (T_{85}), ocorrendo alteração na estabilidade térmica mediante a adição de CL. A respeito da remoção do contaminante BPA, verificou-se que a capacidade adsortiva no equilíbrio das espumas com 7% de cascas (PUCS7) foi igual à das amostras de PU puro. Para a composição com 10% de casca (PUCS10), a capacidade adsortiva foi menor do que para o PU puro e o PUCS7. Para as amostras de PU e PUCS7 o equilíbrio do processo adsortivo foi atingido após 48 horas de tempo de contato, e para as amostras de PUCS10 o equilíbrio foi alcançado após 36 horas de ensaio. Quanto aos modelos de cinética de adsorção aplicados, o de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais. A adição de CL não potencializou a remoção do contaminante, entretanto, pode ser usada para substituir parte do polioliol petroquímico necessário na formulação, sem comprometer a capacidade de remoção do contaminante, o que pode significar uma economia de matéria prima na produção de poliuretanos e representar um impacto positivo para a indústria, visto que a produção de espumas rígidas de poliuretano no mundo é da ordem de toneladas, logo são consumidos reagentes da mesma ordem de grandeza; promover uma economia de 7% de polioliol representa um avanço na área da economia circular e da Química Verde.

Palavras-chave: polímeros, caracterização, resíduos agrícolas, adsorção, economia circular.

ABSTRACT

Polyurethane (PU) foams comprise a significant portion of the synthetic polymers produced worldwide. Likewise, agricultural waste can represent massive by-products from food industry operations. Research indicates that polyurethane foams and agricultural residues can be combined to improve the ability to remove contaminants in aqueous media and promote the economy of petrochemical reagents. This work aimed to prepare and characterize pieces of rigid polyurethane foams with orange peels and assess the material's capacity to remove the contaminant Bisphenol-A (BPA) in an aqueous medium. For the synthesis of the foams, diphenylmethane diisocyanate (MDI) and polyester-type formulated polyol were used. Samples containing orange peel (CL) were produced in the proportions of 7% (PUCS7), 10% (PUCS10), and 14% (PUCS14), replacing (m/m) the polyol. The characterization of samples of precursor reagents, orange peel, and PU foams was performed using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetry (TGA) and scanning electron microscopy (SEM), and X-ray diffraction (XRD). In the infrared spectrum of CL samples, characteristic bands of lignocellulosic materials were identified at 3285 cm^{-1} (O–H groups), 2919 cm^{-1} (C–H bonds in CH_2 groups) and 1733 cm^{-1} (C=O). For PU and compositions, characteristic bands were found at 3278 cm^{-1} (NH), 1710 cm^{-1} (C=O) and 1593 cm^{-1} (NH_2), bands also present in the PUCS7 sample. MEV analyzes demonstrated that the progressive addition of CL load altered the foam morphology. The TGA analysis revealed that the decomposition of the foams occurs in one step after the loss of water and that the addition of CL to the foams increased the temperature at which mass loss occurs by 85% (T85), with an alteration in the thermal stability upon the addition of CL. Regarding the BPA removal, it was verified that the adsorption capacity in the equilibrium of the foams with 7% of peels (PUCS7) was equal to that of the pure PU samples. The adsorptive capacity for the composition with 10% bark (PUCS10) was lower than for pure PU and PUCS7. The PU and PUCS7 samples reached equilibrium after 48 hours of contact and the PUCS10 samples reached equilibrium after 36 hours of testing. As for the adsorption kinetics models applied, the pseudo-second order was the one that best fitted the graph. In contrast, the pseudo-first order demonstrated the calculated adsorptive capacity closer to that obtained experimentally. The addition of CL did not enhance the removal of the contaminant; however, it can be used to replace part of the petrochemical polyol needed in the formulation without compromising the capacity to remove the pollutant, which can mean savings in raw materials in the production of polyurethanes and representing a positive impact for the industry, since the production of rigid polyurethane foams in the world is in the order of tons; therefore reagents of the same order of magnitude are consumed; promoting a 7% economy of polyol represents a breakthrough in the area of circular economy and Green Chemistry.

Keywords: polymers, characterization, agricultural residues, adsorption, circular economy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Ligação de hidrogênio ocorrida em poliuretanos.....	17
Figura 2 – Reações genéricas que podem ocorrer durante a síntese da espuma de poliuretano.....	20
Figura 3 – Reações genéricas de síntese de espuma de poliuretano.....	21
Figura 4 - Etapas da formação de espuma de poliuretano.....	22
Figura 5 – Materiais lignocelulósicos presentes nas cascas de laranja: a) Celulose e b) Hemicelulose com repetições de unidades de glucose, c) Pectina com repetições de unidades de ácido galacturônico, e d) Lignina.....	24
Figura 6 – Partes características da laranja.....	25
Figura 7 – Representação das moléculas de policarbonato e hidrólise da ligação éster.....	28
Figura 8 – Representação do processo de adsorção e termos comuns.....	29
Figura 9 – Ensaio de adsorção em batelada em agitador orbital.....	37
Figura 10 – Granulometria das cascas de laranja em pó.....	39
Figura 11 – Espectro na região do infravermelho com transformada de Fourier para amostra de CL.....	39
Figura 12 – Espectro na região do infravermelho com transformada de <i>Fourier</i> para amostras de diisocianato de difenilmetano (a) e polioliol formulado (b).....	40
Figura 13 – Difratoograma de Raios-X para amostra de casca de laranja (a), com destaque para a porção cristalina do material (b).....	41
Figura 14 – Curvas de TG e dTG para amostra de casca de laranja em pó.....	42
Figura 15 – Fotos das amostras de espumas rígidas de PU (a) e de PU contendo quantidades iguais a (b) 0,35 g (b),0,50 g (c) e 0,70 g (d) de CL.....	42
Figura 16 – Espectro na região do infravermelho com transformada de Fourier da espuma rígida de poliuretano (PU).....	43
Figura 17 – Espectro na região do infravermelho com transformada de Fourier de PUCS7.....	44

Figura 18 – Espectro na região do infravermelho com transformada de Fourier de cascas de laranja com diisocianato de difenilmetano.....	45
Figura 19 – Curvas de TG para amostras de cascas de laranja, espuma de poliuretano e espumas de poliuretano com cascas de laranja.....	46
Figura 20 – Microscopia Eletrônica de Varredura em amostra de PU com aumento de 50x (a), 100x (b), 250x (c) e 500x (d).....	46
Figura 21 – Microscopia Eletrônica de Varredura em amostra PUCS7 com aumento de 50x (a), 100x (b), 250x (c) e 500x (d).....	47
Figura 22 – Microscopia Eletrônica de Varredura em amostra PUCS10 com aumento de 50x (a), 100x (b), 250x (c) e 500x (d).....	48
Figura 23 – Microscopia Eletrônica de Varredura em amostra PUCS14 com aumento de 50x (a), 100x (b), 250x (c) e 500x (d).....	48
Figura 24 – Valores de pHPCZ para amostras de PU (a) e PUCS7 (b).....	49
Figura 25 – Curvas de calibração para soluções de BPA em diferentes valores de pH (a) pH = 3, (b) pH = 7 e (c) pH = 9.....	50
Figura 26 – Concentração final de BPA após contato com amostra de CL (pH 7; 25 °C; [100 mg L ⁻¹]; e dosagem de 2,0 g L ⁻¹).....	51
Figura 27 – Concentração final de BPA após contato com amostras de PU, PUCS7 e PUCS10, em pH 7 e 25 °C.....	52
Figura 28 – Relação entre $t^{1/2}$ e q_t para obtenção da equação da reta para difusão intrapartícula (a) PU, (b) PUCS7 e (c) PUCS10.....	54
Figura 29 – Relação entre t/q_t e t para obtenção da equação da reta para pseudo-segunda ordem (a) PU, (b) PUCS7 e (c) PUCS10.....	55
Figura 30 – Relação entre $\log (q_e - q_t)$ e t para obtenção da equação da reta para pseudo-primeira ordem.....	56
Figura 31 – Mudança de coloração observada após contato das amostras de PUCS14 com a água.....	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Ligação de hidrogênio ocorrida em poliuretanos.....	27
Tabela 2 – Reações genéricas que podem ocorrer durante a síntese da espuma de poliuretano.A.....	32
Tabela 3 – Massas dos materiais utilizados na síntese das composições poliuretano com cascas de laranja em pó (PUCS).....	34
Tabela 4 – Massas das cascas de laranja durante secagem em estufa a 50°C.....	38
Tabela 5 – Capacidades adsorptivas (q_e) dos materiais utilizados obtidas experimentalmente após o equilíbrio.....	53
Tabela 6 – Capacidades adsorptivas (q_t) dos materiais utilizados conforme cinética de difusão intrapartícula.....	53
Tabela 7 – Capacidades adsorptivas (q_t) dos materiais utilizados conforme cinética de pseudo-segunda ordem.....	54
Tabela 8 – Capacidades adsorptivas (q_t) dos materiais utilizados conforme cinética de pseudo-primeira ordem.....	56

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

BPA	Bisfenol A
CL	Cascas de laranja
DRX	Difração de raios-X
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de <i>Fourier</i>
MDI	Diisocianato de 4,4' difenil metano
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
pH	Potencial hidrogeniônico
pH _{PCZ}	Potencial de Carga Zero
PU	Poliuretano
PUC	Poliuretano com cascas de laranja
PUCS7	Poliuretano com cascas de laranja na proporção de 7%
PUCS10	Poliuretano com cascas de laranja na proporção de 10%
PUCS14	Poliuretano com cascas de laranja na proporção de 14%
TGA	Termogravimetria
UV-Vis	Ultravioleta-visível

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. OBJETIVOS	15
2.1 Objetivo geral	15
2.2 Objetivos específicos	15
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1 Polímeros	16
3.2 Poliuretanos	18
3.3 Cascas de laranja	22
3.4 Materiais poliméricos no tratamento de água	26
3.5 Características do contaminante Bisfenol A	26
3.6 Adsorção	29
4. METODOLOGIA	33
4.1 Materiais	33
4.2 Métodos	33
4.2.1 Preparação da casca de laranja	33
4.2.2 Preparação das espumas de poliuretano	34
4.2.3 Caracterização dos materiais	35
4.2.4 Estudos de adsorção	36
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
5.1 Caracterização dos materiais	38
5.2 Estudos de adsorção	49
6. CONCLUSÃO	59
REFERÊNCIAS	61

1. INTRODUÇÃO

Desde a descoberta da reação de polimerização entre o isocianato e o polioli, creditada ao químico industrial alemão Otto Bayer, como possível substituto da borracha durante o período inicial da segunda guerra mundial, até os dias de hoje, os poliuretanos (PU) se tornaram um dos polímeros sintéticos de destaque no mundo todo. Tal fato ocorre por conta das propriedades mecânicas, térmicas, de isolamento acústico e elétricas deste material, o que o torna multifuncional, com aplicações relevantes para a sociedade (EKICI, KENTLI, KÜÇÜK, 2012; PLASTICS EUROPE, 2020).

Na Europa, as espumas de poliuretano representam 7,9% da demanda total de materiais poliméricos, o que equivale a 4,0 milhões de toneladas (PLASTICS EUROPE, 2020). As espumas rígidas são comumente utilizadas para isolamento térmico na área da construção civil e de refrigeração (NALDZHIEV; MUMOVIC; STRLIC, 2020) e ainda, pesquisas sugerem a aplicação desta classe de material na remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos presentes em meios aquosos (RANOTE et al., 2019; SITTINUN; PISITSAK; UMMARTYOTIN, 2020).

Na linha dos materiais poliméricos naturais, os resíduos de frutas apresentam, de maneira geral, composição de celulose, pectina, lignina e ácido pécico. O Brasil é o terceiro maior produtor de frutas, compondo 4,6% do total mundial, o que equivale a 42,4 milhões de toneladas (REINHARDT et al., 2021); desta quantidade, estima-se que 16,2 milhões de toneladas (38%) seja oriundo da produção de laranja (IBGE, 2021).

Resíduos não processados, como as cascas da laranja, podem representar até 20% da produção, sendo comumente utilizados para a alimentação de bovinos (ALMEIDA et al., 2014). Promover a integração deste resíduo na economia circular, em combinação com outros polímeros, tem interessado a sociedade no que diz respeito à educação ambiental promovendo modificações sociais e culturais, ao aumento de rendimento em processos no âmbito da agricultura, saúde e indústria e à pesquisa científica em busca de novas aplicações (CIRIMARCO; OLIVEIRA, 2022; NUNES et al., 2017; BARBOZA et al., 2019).

O Bisfenol A (BPA) é um composto orgânico sintético, não biodegradável, usado na fabricação de policarbonato (PC) e resinas de poliéster e epóxi (NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION, 2021). Está presente em diversos

bens de consumo, sendo um dos maiores volumes de produção e consumo no mundo (GARSIDE, 2020); em 2021, foram consumidos 6 milhões de toneladas de BPA no planeta (MORDOR INTELLIGENCE, 2023). A utilização constante dos objetos contendo BPA gera a lixiviação dos mesmos, o que pode vir a contaminar meios aquosos, representando riscos aos organismos vivos, dada sua capacidade de atuar de maneira semelhante ao hormônio estrogênio, se ligando aos receptores celulares e afetando o equilíbrio hormonal do sistema fisiológico dos seres humanos, por meio do bloqueio da função de outros hormônios (BOLONG et al., 2010).

Na área dos materiais sintéticos, as espumas rígidas de poliuretano apresentam capacidade para adsorver o BPA seletivamente em solução aquosa, promovendo remoção rápida e de baixo custo (HAN et al., 2015). Na linha de compostos naturais, amostras de sabugo de milho e de carvão ativado produzido a partir de cascas de arroz, se mostraram eficientes na remoção de BPA em meio aquoso (GOLVEIA, et al., 2021; CAVALCANTE, 2021). A capacidade das cascas de laranja em remover contaminantes como íons metálicos e o composto orgânico etilbenzeno já foi avaliada por Souza et al. (2015), porém não foram encontrados registros para remoção de BPA.

Diversos estudos em que é feita a substituição de parte do polioliol utilizado na formulação das espumas de poliuretano por resíduos agrícolas, como fibras de celulose, de casca de banana e cascas de ovo, por exemplo, vêm sendo realizados a fim de avaliar a possibilidade de reintegração destes resíduos na produção de espumas, sendo para melhorar a qualidade do material ou promover a economia de reagentes.

Diante do apresentado, este trabalho está estruturado em duas partes principais. Na primeira, é apresentada a caracterização das espumas de poliuretano (PU) sem e com cascas de laranja (PUCS), por meio de técnicas usadas para verificar características morfológicas, físicas e químicas dos materiais; os resultados de espectroscopia no infravermelho, microscopia eletrônica de varredura e termogravimetria são apresentados nessa etapa. Na segunda parte, foi feita a avaliação e comparação da capacidade de remoção do contaminante Bisfenol A em meio aquoso realizado pelas espumas, utilizando a técnica UV-Vis para determinar a concentração do contaminante nas soluções; os resultados são apresentados de acordo com a capacidade adsorptiva do material e modelo de cinética de adsorção. Espera-se que este trabalho possa servir como referência para consulta das

características destas composições e que melhorias sejam propostas no futuro, em busca de aprimorar o conhecimento sobre os materiais utilizados.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Preparar e caracterizar composições de espuma rígida de poliuretano com casca de laranja e avaliar a eficiência do material na remoção de Bisfenol A em meio aquoso, por meio da adsorção.

2.2 Objetivos específicos

- Avaliar a influência da adição da casca de laranja à espuma de poliuretano em termos estruturais, morfológicos e térmicos.
- Avaliar o efeito da adição da casca de laranja em relação à capacidade adsortiva da espuma de poliuretano na remoção de Bisfenol A.
- Determinar a eficiência de um sistema de adsorção em batelada na remoção de Bisfenol A e a influência de diferentes parâmetros operacionais.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

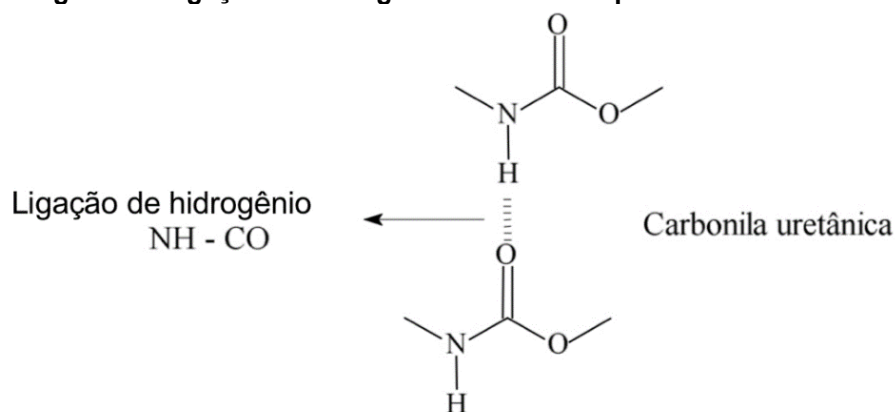
3.1 Polímeros

Os materiais poliméricos podem ser obtidos através de reações químicas que ocorrem entre reagentes conhecidos como monômeros, que se ligam quimicamente entre si por ligações químicas primárias do tipo iônica, metálica ou covalente, sendo esta última a de maior ocorrência nos polímeros (CANEVAROLO JR, 2002). Reações químicas nas quais utiliza-se um tipo de monômero apenas levam à formação de homopolímeros; enquanto reações em que mais de um monômero é aplicado levam à formação de um copolímero, estrutura macromolecular composta por duas ou mais unidades estruturais diferentes, distribuídas estatisticamente entre si ou constituindo blocos ou segmentos (PASSO et al, 2012).

As reações de polimerização costumam ocorrer por adição ou por condensação. A reação de poli adição também é conhecida como polimerização em cadeia acontece devido à adição de uma molécula a outra através da utilização de ligações insaturadas presentes nos monômeros: a reação se inicia com o desenvolvimento da cadeia, geralmente ocorrido após a introdução de um radical livre ou íon que gera uma espécie muito reativa, que reage com as outras moléculas do monômeros e dá origem à cadeia; posteriormente, a reação termina com a interrupção do crescimento da cadeia polimérica. Já na polimerização por condensação, acontece a eliminação de uma molécula menor, geralmente água, e a formação de ligação entre os monômeros, cada um contendo dois grupos, de maneira que a reação ocorra continuamente de maneira uniforme, resultando em uma macromolécula (BATHISTA E SILVA; SILVA, 2003).

Após a formação das ligações primárias, as macromoléculas presentes na estrutura do polímero interagem entre si por forças secundárias chamadas de interações intermoleculares; estas interações, conhecidas como forças de Van der Waals, são consideradas fracas e podem ser do tipo dipolo induzido em moléculas apolares ou dipolo permanente em moléculas polares, podendo este ser denominado de ligação de hidrogênio caso haja a presença de hidrogênio ligado aos elementos flúor, oxigênio ou nitrogênio na molécula (CANEVAROLO JR, 2002). A representação desta interação intermolecular está representada na Figura 1.

Figura 1 – Ligação de hidrogênio ocorrida em poliuretanos.



Fonte: Almeida et al. (2000).

A massa molar é o principal atributo dos polímeros, que afeta grande parte de suas propriedades físicas e químicas, de forma direta ou indireta (RABELLO, 2021). Além disso, o tipo de cadeia também influencia, ou seja, materiais que apresentam cadeia normal, como o polietileno, o poli(cloreto de vinila), o polipropileno e o poliestireno, costumam ter comportamento de termoplásticos, sofrendo fusão quando aquecidos e podendo ser moldados em novos formatos; isso ocorre devido ao fato de não ocorrerem ligações cruzadas durante a polimerização, e, portanto, ocorrerem somente interações secundárias do tipo forças de Van der Waals entre moléculas (GEDDE, 1995).

Por outro lado, a ocorrência de ligações químicas cruzadas entre as moléculas do polímero torna a cadeia ramificada, motivo pelo qual o material se torna infusível e insolúvel, e sofre degradação a partir de certa temperatura, o que impede ou dificulta muito a sua reciclagem (LA ROSA et al., 2018). Polímeros como poliuretanos, baquelite, poliacetato de etileno vinil (EVA), celulose, lignina e resinas epóxi são alguns exemplos. Conforme a quantidade de reticulações aumenta, mais conectadas ficam as moléculas do polímero, ocasionando em valores maiores de resistência ao calor, dureza, módulo de elasticidade e resistência química, por exemplo. Nos termoplásticos a intensidade das forças intermoleculares (secundárias) afeta principalmente as transições térmicas e as propriedades mecânicas (RABELLO, 2021).

3.2 Poliuretanos

Muitos autores apresentam a definição de poliuretano (PU) como compostos obtidos a partir da reação entre um isocianato (grupo funcional $N=C=O$), contendo dois ou mais grupos reativos e um polioliol, com dois ou mais grupos hidroxila (OH), ocorrendo a formação da ligação uretânica. A reação de polimerização é possibilitada pela presença de dupla ligação no isocianato ($C=N$) e, neste caso, é classificada por alguns autores como poliadição. A quantidade de grupos reativos presentes no monômero é chamada de funcionalidade e influencia tanto na reação quanto nas propriedades do polímero obtido. Quando a funcionalidade em um ou mais monômeros é maior do que 2 (dois), há a formação de polímeros reticulados e/ou ramificados (JAYAKUMAR; NANJUNDAN; PRABAHARAN, 2006; SOUZA, 2013; VILAR, 2002).

Existem diversos tipos de polióis e de isocianatos utilizados nesta área e são as características estruturais destas moléculas que influenciam as propriedades mecânicas, físicas e químicas do polímero final, gerando aplicações diversas, tais como: tintas e adesivos, espumas rígidas, semirrígidas e flexíveis, e elastômeros (RANDALL; LEE, 2003; SOARES, 2012; SZICHER, 2012).

Nos polióis, a massa molar, a funcionalidade e o número de hidroxilas são os principais fatores que influenciam nas características finais do material, além do grupo funcional que também pode estar presente, sendo do tipo polihidrocarboneto, poliéter ou poliéster. Os mais utilizados na produção de espumas rígidas de poliuretano são do tipo polioliol poliéter, com funcionalidade de 3 (três) a 8 (oito) e de cadeia curta (SKLENIČKOVÁ et al., 2022). Compostos polihidroxilados obtidos de fontes renováveis como a celulose, a goma de moringa e o óleo de rícino são alternativas ao uso de polióis de origem petroquímica (MERLINI; SOLDI; BARRA, 2011; RANOTE et al., 2019; RIVERA-ARMENTA; HEINZE; MENDOZA-MARTÍNEZ, 2004).

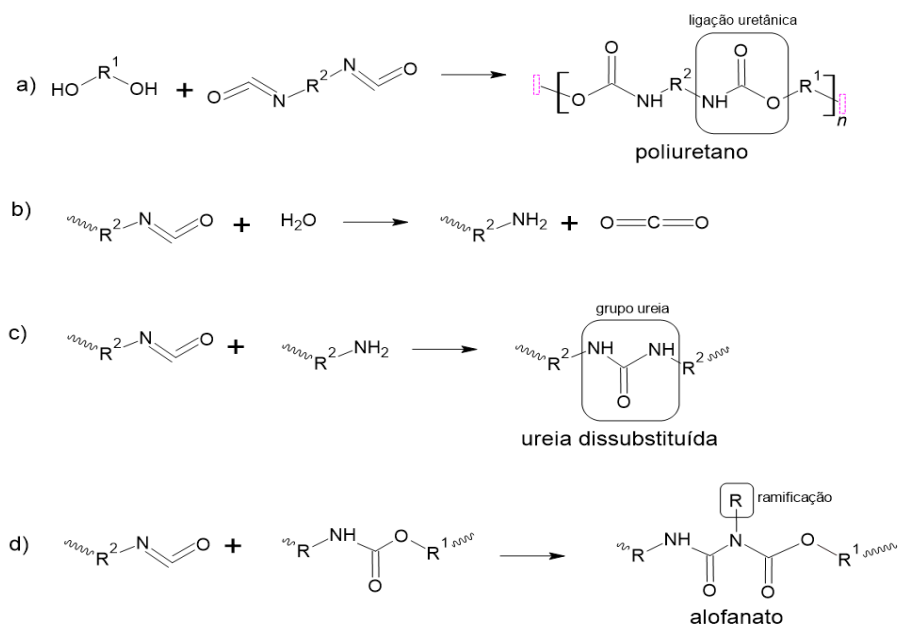
Nos isocianatos, os fatores a serem considerados na seleção deste reagente são: funcionalidade, reatividade e massa molar (KLOSS, 2007; SOUZA, 2013). A cadeia carbônica pode ser alifática, cicloalifática ou aromática, sendo esta última a mais reativa por conta da estabilização dos anéis aromáticos por ressonância, afetando o átomo de carbono do grupo isocianato (DAS; MAHANWAR, 2020). Os compostos mais utilizados são o diisocianato de toliileno (TDI), o diisocianato de 4,4'

difenil metano (MDI) e seus derivados, a isoforona diisocianato (IPDA), e o 4,4-diciclohexilmetano diisocianato (H₁₂MDI) (SOUZA, 2013; VILAR, 2002).

Para produzir espumas de poliuretano, são utilizados, além de isocianato e polioliol, um agente de expansão (em geral água), um catalisador com função de acelerar as reações de gelificação e expansão da espuma e um surfactante, substância que auxilia na emulsificação da mistura e estabilização de bolhas de ar e estrutural da espuma. Outros aditivos podem ser adicionados como retardantes de chama, enchimentos (*fillers*) e pigmentos (OERTEL, 1994; SKLENIČKOVÁ et al., 2022).

A síntese de uma espuma de poliuretano ocorre por meio de duas etapas principais: gelificação e expansão. A reação de gelificação ocorre entre as moléculas com dois ou mais grupos OH e as moléculas contendo dois ou mais grupos isocianato, formando as ligações uretânicas (Figura 2a). A reação de expansão ocorre a partir da reação entre o isocianato e a água (Figura 2b), produzindo aminas primárias, que reagem rapidamente com os grupos isocianato (NCO) levando à formação de ureias dissustituídas (Figura 2c) e dióxido de carbono, cuja movimentação resulta na expansão e crescimento da espuma (HEPBURN, 1992; SKLENIČKOVÁ et al., 2022). Pode ocorrer também reação entre o isocianato e o uretano, levando à produção de alofanato (Figura 2d), cuja presença é responsável pelas ligações cruzadas e ramificações na estrutura polimérica (FERREIRA, 2004; SOUZA, KAHOL, GUPTA, 2021).

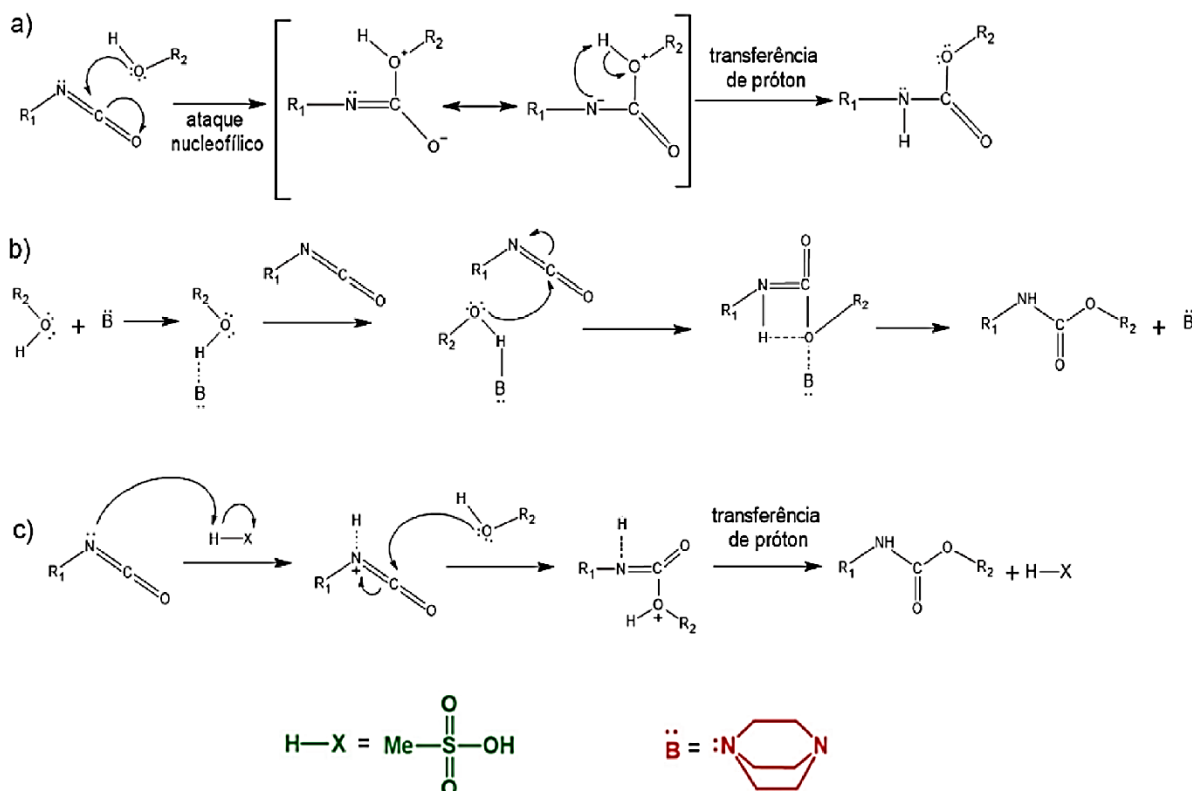
Figura 2 – Reações genéricas que podem ocorrer durante a síntese da espuma de poliuretano: (a) formação das ligações uretânicas, (b) formação de aminas primárias, (c) formação de ureia e (d) formação de alofanatos.



Fonte: Autoria própria (2022).

O mecanismo da reação de polimerização está representado na Figura 3. O ataque nucleofílico do oxigênio do grupo OH ocorre rapidamente, facilitado pela estrutura de ressonância do isocianato que gera uma carga parcial positiva no átomo de carbono; ocorre então a transferência de próton para o átomo de nitrogênio, estabilizando a ligação uretânica (Figura 3a); esta reação pode ser catalisada por uma base (Figura 3b), como uma amina terciária, ou por um ácido de Lewis, como o ácido metanossulfônico (Figura 3c) (SOUZA, KAHOL, GUPTA, 2021).

Figura 3 – Reações genéricas de síntese de espuma de poliuretano.



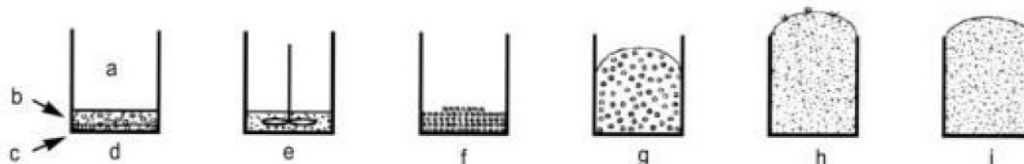
Fonte: Adaptado de Sardon et al. (2015).

Características estruturais como configuração regular ou aleatória, linear ou ramificada e segmentos rígidos ou flexíveis são responsáveis pelas diferentes características de poliuretanos. Estruturas lineares de cadeia longa geram flexibilidade para o polímero, enquanto as ramificadas levam à formação de cadeias reticuladas que conferem maior rigidez. Segmentos rígidos são formados pelas cadeias polares de isocianato e extensores de cadeia, sendo responsáveis pela rigidez e cristalinidade da estrutura, enquanto os segmentos flexíveis são obtidos pelas longas cadeias apolares ou pouco polares do polioliol, sendo responsáveis pela flexibilidade do material (AYRES, 2006; JAYAKUMAR; NANJUNDAN; PRABAHARAN, 2006; KLOSS, 2007; VILAR, 2002).

A reação desta classe de material se desenvolve com a mistura dos reagentes e aditivos seguida de nucleação, fenômeno decorrente da redução da tensão superficial promovida por surfactante, que resulta em maior superfície para dada quantidade de energia fornecida ao sistema. O surfactante estabiliza as bolhas de gás formadas e, a seguir, ocorre o crescimento da espuma. Por fim, o processo de cura da espuma é iniciado após realizar-se a saída do agente expensor por evaporação

(FERREIRA, 2006). Na Figura 4 podem ser observadas as etapas do processo de produção de espuma de poliuretano.

Figura 4 - Etapas da formação de espuma de poliuretano. a) Ar; b) Polioli e aditivos; c) Isocianato; d) Matérias-primas; e) Mistura e nucleação; f) Início do crescimento; g) Crescimento, h) Separação de fase, suspiro e gelificação; i) Cura.



Fonte: Adaptado de Ferreira (2006).

A espuma rígida de poliuretano é normalmente utilizada como isolamento térmico em construção e refrigeração (NALDZHIEV; MUMOVIC; STRLIC, 2020; SOMARATHNA et al., 2018; VILAR, 2002). Porém, alguns estudos têm revelado a capacidade deste material em remover compostos orgânicos do meio aquoso, como por exemplo, o bisfenol A (BPA) (HAN et al., 2015), o azul de metileno (BALDEZ; ROBAINA; CASSELA, 2008), óleo de motor (SITTINUN; PISITSAK; UMMARTYOTIN, 2020), e também íons metálicos (EL-SHAHAWI et al., 2011)

3.3 Cascas de laranja

A laranja é uma fruta produzida pela laranjeira, pertencente ao gênero *Citrus*, e se difundiu pelo mundo através da Europa e suas colonizações, se desenvolvendo muito bem em países do continente americano como Brasil, México e Estados Unidos, por exemplo (MACEDO, 2014). Atualmente, o Brasil é o maior produtor de laranja no mundo, sendo responsável por 32,8% da produção (ETENE, 2021). De acordo com dados da Companhia Nacional de Abastecimento, no ano de 2020, o Brasil produziu 992 mil toneladas de suco de laranja, o que equivale a 57% de toda a produção mundial. O estado do Paraná colaborou com a terceira maior produção da fruta e na safra de 2020, com um total de 804.492 toneladas (CONAB, 2020).

Os resíduos obtidos ao partir do processamento da fruta, como casca, sementes e polpa, correspondem, em média, a 20% da produção (REZZADORI; BENEDETTI, 2009), quantidade equivalente a 158 mil toneladas, de acordo com dados do estado do Paraná em 2018 (ANDRADE, 2020; AYALA et al., 2021) e 160 mil toneladas em 2020, de acordo com a CONAB (2020). Esses resíduos são

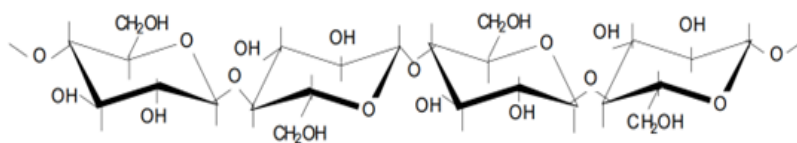
normalmente utilizados para a alimentação de bovinos (ALMEIDA et al., 2014), mas apresentam um elevado potencial de aplicação em outras áreas, tais como na construção civil, utilizando a casca da laranja como substituto na fabricação de cimento (OLUBAJÓ; ODEY; ABDULLAHI, 2019), no tratamento de água (HASAN; ALTAMEEMI; ABBAS, 2021) e em nanomateriais, como fonte de nanocelulose para obtenção de filmes de nanocompósitos (BIGI et al., 2023).

Com relação à composição, as cascas de laranja são materiais lignocelulósicos, ou seja, apresentam principalmente celulose (Figura 5a), hemicelulose (Figura 5b), pectina (Figura 5c), ácido pécico e lignina (Figura 5d), sendo a pectina a que mais contribui em massa com 42,5%, enquanto celulose e hemicelulose juntas contribuem com 20% (FENG et al., 2011; SAKA; SAHIN; KÜÇÜK, 2012; TAVARES et al., 1998).

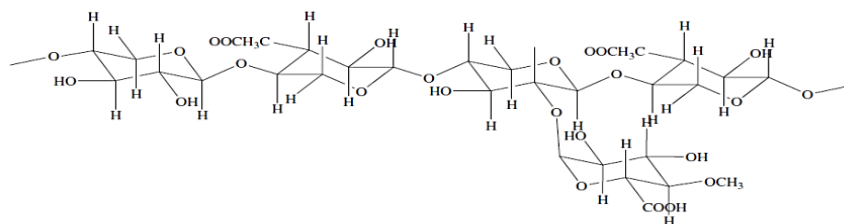
A celulose é o componente estrutural de maior relevância nas plantas, ocorrendo na forma de um polissacarídeo cuja fórmula química é geralmente descrita por $(C_6H_{10}O_5)_n$ (CORREA, 2010). Apresenta cadeia linear com propensão à ocorrência de ligações hidrogênio inter e intramolecular, responsáveis por uma estrutura micro cristalina de localidades desordenadas ou não cristalinas e localidades altamente ordenadas ou cristalinas, sendo nessa última a região com maior quantidade de ligações de hidrogênio (KLOCK, 1998; MARABEZI, 2008).

Figura 5 – Materiais lignocelulósicos presentes nas cascas de laranja: a) Celulose e b) Hemicelulose com repetições de unidades de glucose, c) Pectina com repetições de unidades de ácido galacturônico, e d) Lignina.

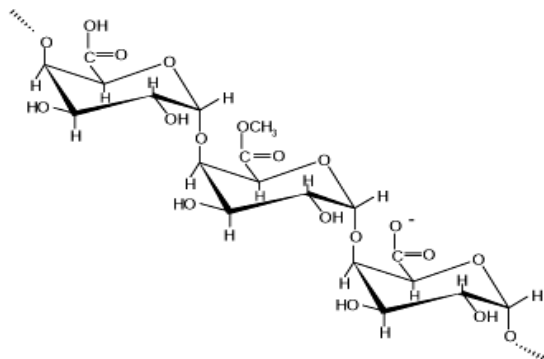
a)



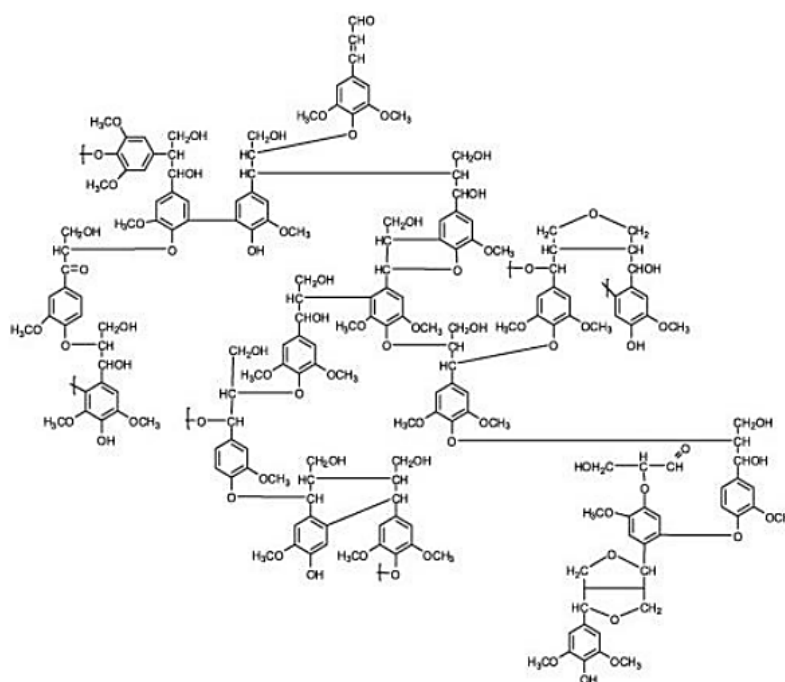
b)



c)



d)

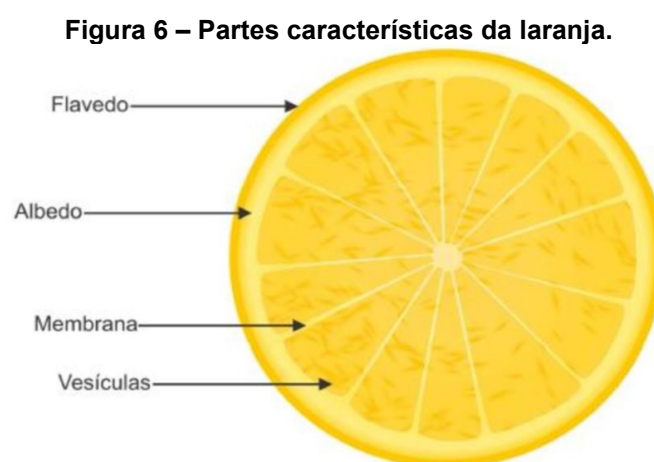


Fonte: (a) Autoria própria (2022); (b) De Moraes et al. (2005); e (c) (d) Santos et al. (2012).

A lignina é o segundo composto orgânico de origem vegetal de maior abundância nas plantas, e desempenha papel importante nos fenômenos de transporte de água, metabolitos e nutrientes, resistência mecânica e proteção contra o ataque de microrganismos xilófagos. É um polímero natural e amorfo, de caráter hidrofóbico, derivado de unidades fenilpropanóides compostas por nove átomos de carbono, com repetições que ocorrem de maneira inconstante e altamente ramificada (RAZERA, 2006; SALIBA et al., 2001).

Existem pesquisas que incentivam o uso de resíduos agrícolas lignocelulósicos na composição de espumas de poliuretano visando melhorar propriedades do material, além de promover sua reutilização (RANOTE et al., 2019; RIVERA-ARMENTA; HEINZE; MENDOZA-MARTÍNEZ, 2004; SITTINUN; PISITSAK; UMMARTYOTIN, 2020). Resíduos lignocelulósicos podem reforçar as matrizes poliméricas de acordo com parâmetros como distribuição, orientação e comprimento das fibras. A interface fibra-matriz polimérica tem participação relevante no material final e, para que haja melhoria das propriedades, as interações que ocorrem entre estas fases devem ser fortes (JOHN et al., 2008; PAUL et al., 2008).

A casca de laranja possui uma parte externa com coloração verde, alaranjada ou amarela, conhecida como flavedo, e uma parte interna de coloração branca e gosto amargo conhecida como albedo, além de vesículas de onde se extrai o suco e membranas que separam as vesículas (Figura 6).



Fonte: Deitos et al. (2014).

As regiões do flavedo e albedo apresentam celulose, lignina e pectina e, por se tratar de um material poroso, constitui um resíduo agrícola com potencial adsorvente

(BOBBIO; BOBBIO, 2001; CAMARGO et al., 2007; MACHADO, 2010; MILLER et al., 2013).

3.4 Materiais poliméricos no tratamento de água

Alguns materiais poliméricos podem ser utilizados para remover contaminantes em meio aquoso, em especial, o Bisfenol A (BPA). Na linha dos sintéticos, as espumas rígidas de poliuretano apresentam capacidade para adsorvê-lo seletivamente em solução aquosa, promovendo remoção rápida e de baixo custo (HAN et al., 2015).

Na linha de adsorventes naturais, amostras de sabugo de milho e de carvão ativado produzido a partir de cascas de arroz se mostraram eficientes na remoção de BPA em meio aquoso, com concentrações de 10, 25 e 50 mg L⁻¹, promovendo a retirada do contaminante e capacidade de adsorção de 51,25 mg g⁻¹ e 181,8 mg g⁻¹, respectivamente (CAVALCANTE, 2021; GOLVEIA et al., 2021).

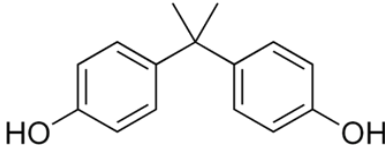
Ainda pensando nos compostos naturais, cascas de laranja apresentam capacidade de adsorver compostos orgânicos como o etilbenzeno, atingindo em torno de 80% de eficiência de remoção e capacidade de adsorção de 35, 70 e 110 mg g⁻¹ após 200 minutos de contato em soluções com concentração de 100, 150 e 200 mg L⁻¹, respectivamente. Também, é verificado que a casca apresenta potencial de remoção de certos íons metálicos em meio aquoso e se exibe como uma tecnologia promissora que visa o uso de materiais residuais alternativos, renováveis, de baixo custo e que exige pouco processamento (SOUZA et al., 2015). A remoção de íons como chumbo e cádmio também pode ser efetuada por cascas de banana, kiwi e tangerina (AL-QAHTANI, 2015), enquanto cascas de carvalho apresentam capacidade de remover fármacos orgânicos, como carbamazepina e cafeína (MAGALHÃES, 2016).

3.5 Características do contaminante Bisfenol A

O bisfenol A (BPA) é um composto orgânico sintético, não biodegradável, de uso essencial na fabricação de policarbonato e resinas de poliéster e epóxi (NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION, 2021) apresentando um dos maiores volumes de produção e consumo no mundo. Os Estados Unidos produziram, em 2019, 1.025.000 toneladas de BPA (GARSIDE, 2020).

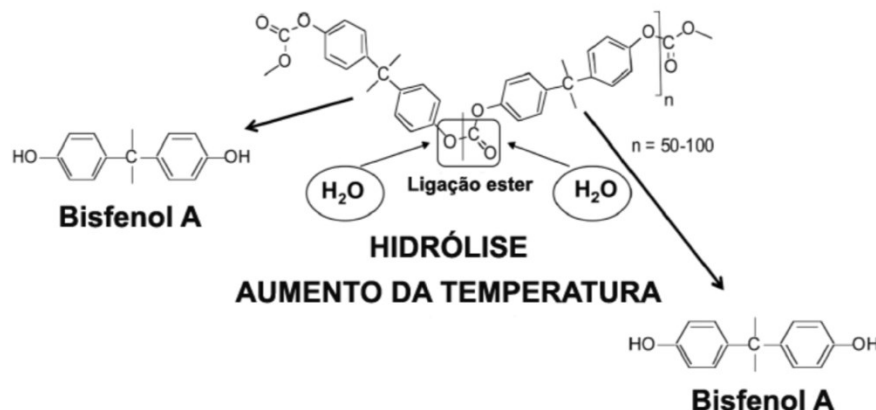
À temperatura ambiente, o BPA é um sólido pouco volátil, moderadamente solúvel em água e com baixa pressão de vapor (BHATNAGAR; ANASTOPOULOS, 2017). Na estrutura do BPA, estão presentes dois anéis aromáticos de benzeno dissubstituídos contendo o grupo fenol. Os anéis são conectados por um carbono quaternário não quiral, de forma que o BPA não apresenta isômeros ópticos (MA et al., 2016; PUBCHEM, 2018). Na Tabela 1 estão apresentados alguns dados relevantes sobre o BPA.

Tabela 1 – Características físico-químicas do BPA.

Característica		Referência
Nomenclatura oficial IUPAC	2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano	Solomons (2019)
Fórmula estrutural		PUBCHEM (2018)
Fórmula molecular	$C_{15}H_{16}O_2$	PUBCHEM (2018)
Massa molar ($g\ mol^{-1}$)	228,1	PUBCHEM (2018)
Ponto de fusão ($^{\circ}C$)	153,0	PUBCHEM (2018)
Ponto de ebulição ($^{\circ}C$)	360,5	PUBCHEM (2018)
Solubilidade em água ($mg\ L^{-1}$)	300	Shareef et al. (2006)
pKa	9,6 a 10,2	PUBCHEM (2018)
Pressão de vapor (mmHg)	$4 \cdot 10^{-8}$	Shareef et al. (2006)

Na estrutura de um policarbonato, as unidades monoméricas de BPA ligadas quimicamente colaboram para a estabilidade, flexibilidade e resistência ao impacto, o que fomenta o interesse da indústria neste material, sendo muito utilizado, por exemplo, na produção de garrafas, utensílios domésticos, painéis de carro, dispositivos médicos e resinas de uso odontológico (OLIVEIRA, 2020). Entretanto, o uso prolongado do policarbonato sob diferentes condições de pH e temperatura, associada com lavagens sequenciais, pode ocasionar a hidrólise da ligação éster (Figura 7), gerando BPA como produto (PRINS; PUTZ, 2008; SOUSA, 2014).

Figura 7 – Representação das moléculas de polycarbonato e hidrólise da ligação éster.



Fonte: Sousa (2014).

O BPA é um desregulador endócrino que pode afetar o desenvolvimento, o metabolismo e a reprodução, além de estar associado ao câncer em humanos (RUBIN, 2011). É tóxico para organismos aquáticos em concentrações entre 1000 e 10000 $\mu\text{g L}^{-1}$ e pode apresentar atividade estrogênica em concentrações menores que 1 $\mu\text{g L}^{-1}$ (CAREGHINI et al., 2015; KANG; KATAYAMA, 2008). Compostos desse tipo são substâncias químicas exógenas com capacidade de transformar o sistema endócrino, agindo diretamente sobre o metabolismo de hormônios no organismo. A atuação acontece via receptores não esteroides, através de vias enzimáticas compreendidas na biossíntese de esteroides e em outros mecanismos, podendo atuar em concentrações muito pequenas (CAMPOS, 2014; COSTER; LAREBEKE, 2012; MUHAMAD et al., 2016).

Em homens, a contaminação por BPA pode acarretar diminuição da qualidade e produção de sêmen, concentração de espermatozóides no epidídimo e na fertilidade (MEEKER et al., 2010). A relação do contaminante com a incidência de câncer de próstata foi verificada por Tarapore et al. (2014), em estudo onde foi observada uma maior concentração de BPA na urina de pacientes diagnosticados com a patologia em comparação a um grupo controle. Nas mulheres, a contaminação crônica por BPA pode estar relacionada com o desenvolvimento de câncer de mama, endométrio e ovário (SEACHRIST et al., 2016).

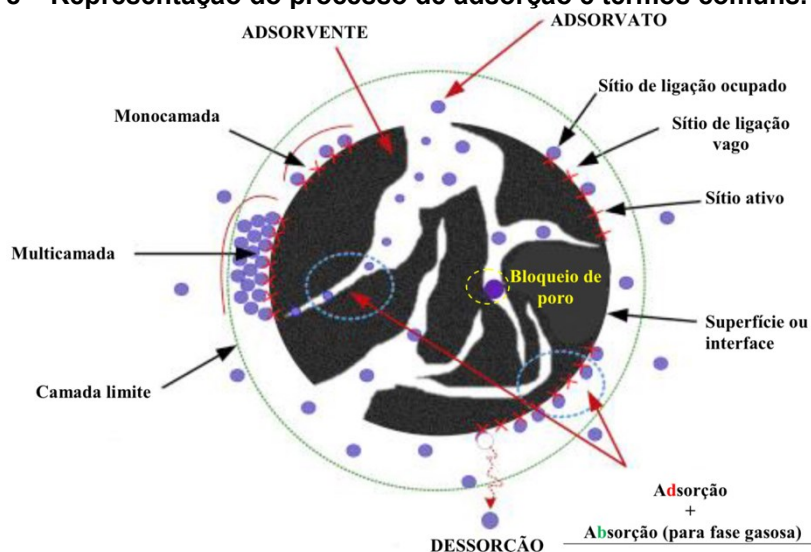
Dada a solubilidade do composto em água, a presença do contaminante preocupa, afinal a forma de contaminação mais comum é a via oral. Pesquisas com amostras de urina de voluntários dos Estados Unidos revelaram a presença deste

composto em 97% das análises realizadas, enquanto sua presença foi detectada em níveis de concentrações de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ em estações de tratamento de água (LEHMLER et al., 2018). O BPA foi quantificado em amostras de água potável na América do Norte, Ásia e Europa, em concentrações máximas de $1,000 \mu\text{g L}^{-1}$, $0,317 \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,026 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente (MUHAMAD et al., 2016). No Brasil, de acordo com dados da literatura, o BPA foi detectado em águas de rios em concentrações mínimas de $12,61 \mu\text{g L}^{-1}$ e máximas de $198,66 \mu\text{g L}^{-1}$ (FROEHNER et al., 2011; WEBER et al., 2017).

3.6 Adsorção

Adsorção é um processo de transferência de massa que ocorre quando moléculas de determinado soluto (adsorvato) presentes em um líquido ou gás são retidas sobre a superfície ou no interior de um sólido (adsorvente) (Figura 8); este fenômeno ocorre devido às interações intermoleculares ou transferência de elétrons entre as moléculas do adsorvato e do adsorvente, e é amplamente utilizado em tratamento de água dado seu baixo custo e boa efetividade (HEUMANN, 1997; LAKHERWAL, 2014; YADANAPARTHI et al., 2009). Conforme o adsorvato se liga aos sítios de ligação, estes vão ficando ocupados e vai se formando uma monocamada na superfície do adsorvente. As interações entre moléculas do adsorvato podem formar mais camadas sobre as anteriores, resultando em uma multicamada.

Figura 8 – Representação do processo de adsorção e termos comuns.



Fonte: Tran et al. (2017).

O material mais utilizado comercialmente é o carvão ativado dada sua capacidade de remover diversos compostos químicos como corantes, drogas, fenóis, inseticidas e íons de metais pesados do meio aquoso (DECKER; COMBS; CORBY, 1968; IQBAL; ASHIQ, 2007; MOHAMMAD-KHAH; ANSARI, 2009); trata-se de material com estrutura microcristalina que, após receber tratamentos físicos ou químicos, adquire estrutura porosa com elevada superfície de contato, característica considerada de maior relevância no processo de adsorção. Além do carvão ativado, materiais porosos como espumas de poliuretano (HAN et al., 2015), cascas de frutas (AL-QAHTANI, 2015), cinzas de cascas de arroz (CAVALCANTE, 2021) e sabugo de milho (GOLVEIA et al., 2021), apresentam capacidade de remover espécies presentes em solução aquosa pelo mecanismo de adsorção.

O processo de adsorção pode ser químico ou físico, sendo que no químico há transferência de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato, o que leva à formação de uma camada única sobre a superfície do sólido, apresentando caráter irreversível e dependente da natureza do adsorvente e adsorvato. A adsorção física, por sua vez, é causada pela interação entre as moléculas do adsorvato e do adsorvente, sendo de caráter reversível e apresentando calor de adsorção inferior em comparação à adsorção química (ADAMSON; GAST, 1997; CROW, 1994). De acordo com Ruthven (1984), as principais interações que ocorrem entre adsorvato e adsorvente são forças de van der Waals quando a adsorção é física, e ligações covalentes e interações eletrostáticas quando a adsorção é química. A adsorção química é altamente seletiva e somente ocorrerá com moléculas capazes de se ligar ao sítio ativo. Já a adsorção física não é seletiva e não localizada, o que significa que pode ocorrer ao longo de toda a superfície do adsorvente (NASCIMENTO et al., 2020). De acordo com Claudino (2003), esse tipo de adsorção ocorrerá à medida que forças intermoleculares de atração entre moléculas da superfície sólida e moléculas da fase fluida forem maiores do que as forças atrativas entre as moléculas do fluido. A adsorção física pode ser um processo rápido ou lento e reversível, podendo garantir a reutilização do material adsorvente.

A adsorção é um processo dinâmico que envolve fenômenos cinético-difusivos (SOUZA; FORTUNATO; MANSUR, 2017) e através de ensaios e estudo de parâmetros cinéticos, é possível mensurar a capacidade deste processo num

determinado material. Os tipos de ensaios utilizados são a adsorção em leito fixo e a adsorção em batelada (banho-finito) (NASCIMENTO et al., 2020).

Os ensaios em leito fixo, onde o adsorvente é inserido e colocado em contato com o efluente a ser tratado, podem ser feitos para simular processos de adsorção e são vantajosos para tratamento de maiores volumes de efluente e redução de custos (GUPTA et al., 1997; ORTIZ; RODRÍGUEZ; YANG, 2019). Já nos ensaios em batelada, o adsorvente é colocado em contato com volume fixo da solução a ser tratada e, após determinado período, a solução resultante é analisada para determinação da concentração do analito. As variáveis estudadas neste processo são: temperatura, dose do adsorvente, concentração do adsorvato, velocidade de agitação e a variação do pH do meio aquoso, parâmetros relevantes no processo dinâmico de equilíbrio de adsorção (RAULINO et al., 2020).

A cinética de adsorção é comumente avaliada por meio da capacidade adsortiva do material (q_t) no tempo t juntamente com o modelo cinético que o material se ajusta, dentre os modelos empíricos mais utilizados, podemos citar: difusão intrapartícula, pseudo-primeira ordem ou pseudo-segunda ordem. As equações utilizadas nessa etapa são apresentadas na Tabela 2, onde q_e representa a razão entre a massa de contaminante/adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}); q_t é a razão entre a massa de contaminante adsorvido no tempo t e massa de adsorvente (mg g^{-1}); k_1 é a constante do modelo de pseudo-primeira ordem (min^{-1}); k_2 é a constante do modelo de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$); C constante associada à largura da camada limite (mg g^{-1}) e (kp) é a constante do modelo de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$).

Tabela 2 – Equações utilizadas no estudo de cinética de adsorção.

Modelo	Equação	Equação linearizada	Número da equação
Capacidade adsortiva	$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m}$		(1)
Difusão Intrapartícula		$q_t = k_p \cdot \sqrt{t} + C$	(2)
Pseudo-primeira ordem	$q_t = q_e \cdot (1 - e^{-k_1 t})$	$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1 t}{2303}$	(3)
Pseudo-segunda ordem	$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + k_2 q_e t}$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	(4)

Fonte: Tran et al. (2017).

Diante do apresentado, este trabalho poderá ser utilizado como uma referência importante sobre composições poliméricas em que se procura reutilizar um resíduo de origem natural e biodegradável em conjunto com outros polímeros, bem como, um incentivo para novos estudos na área ambiental e econômica, por meio da substituição de reagentes de origem petroquímica ou de custo elevado por materiais residuais gerados pela indústria, principalmente a alimentícia.

4. METODOLOGIA

4.1 Materiais

Para a preparação da espuma de poliuretano (PU) e das composições (PUC) foram utilizados o poliol-poliéster formulado para espumas rígidas e o diisocianato 4,4'-difenilmetano (MDI), ambos comercializados pela Ideal Resinas, e casca de laranja (CL) da variedade pera (*Citrus sinensis*) obtida no supermercado. O bisfenol A (>99% de pureza) padrão analítico, foi adquirido da empresa Sigma-Aldrich® e para o preparo das soluções foi utilizada água ultrapura.

4.2 Métodos

4.2.1 Preparação da casca de laranja

Foram utilizadas casca de laranjas, previamente lavadas com detergente e água e, posteriormente, imersas numa solução de hipoclorito de sódio a 2,5% durante 15 minutos para higienização do material, evitando assim a proliferação de microrganismos (ISMAIL; ZHANG, 2004; NARCISO, 2005). As cascas foram pesadas em balança analítica, marca Shimadzu, modelo AUY220, e dispostas em formas de alumínio para pré-secagem em temperatura ambiente, durante 48 horas. Após este tempo, foram então secas em estufa, marca New Lab, a 50 °C, com pesagem do material a cada 12 horas até se obter massa constante.

O material seco foi triturado em moinho de panelas, marca Amef, com as seguintes especificações: volume/capacidade da panela de, em média, 200 mL por moagem (em média de 50 a 150 g), rotação de 1120 rpm, com duração de 30 segundos por ciclo de moagem, repetido por três vezes. Esta etapa foi realizada no Laboratório de Processamento de Polímeros, integrado ao Departamento Acadêmico de Construção Civil – DACOC, localizado na Sede Ecoville, do Campus Curitiba da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

O pó obtido foi peneirado em agitador de peneiras eletromagnético, marca Solotest 110/220V-50/60Hz-200W, com dispositivo para controle das vibrações e tempo de funcionamento de até 99 minutos, com 6 peneiras de diâmetro 8 x 2", a fim de se obter partículas com tamanho padronizado pelas malhas das peneiras, que

foram organizadas em ordem decrescente de tamanhos: 8, 16, 30, 48, 100 e 200 *mesh*. A maior quantidade de pó foi obtida em tamanho de 100 *mesh*, granulometria selecionada para os estudos de adsorção.

O pó obtido em 100 *mesh* foi caracterizado em um analisador de partículas a laser BETTERSIZER/S3 PLUS, faixa de análise de 0,01 a 3500 μm / Laser Diffraction: DLOIOS / Imagem Automatizada: 0,5 x lens e 10 x lens / Sistema de dispersão: líquido. O ensaio foi realizado com o volume passante pela peneira de 100 *mesh* (0,150 mm) e mantido no dessecador até seu uso para evitar variações de umidade.

4.2.2 Preparação das espumas de poliuretano

O método utilizado para a produção da espuma de poliuretano foi o *one-shot*, no qual o MDI é adicionado diretamente ao polioliol e seguido de agitação. Para a produção das composições, as cascas em pó foram adicionadas ao polioliol em um recipiente cilíndrico; foram utilizadas quantidades de CL iguais a 0,35, 0,50 e 0,70 g, sendo equivalentes a 7%, 10% e 14%, respectivamente, da quantidade total de polioliol utilizado na espuma sem CL (5,00 g). A mistura foi agitada manualmente até homogeneização, e então foi adicionado 5,00 g do MDI, sendo nesta etapa utilizado um agitador mecânico marca Fisatom, modelo 713D, por 30 segundos e rotação de 600 rpm, observando-se a mudança de cor, a textura e o crescimento da espuma. As amostras foram identificadas como PUCS7 (7% CL), PUCS10 (10% CL) e PUCS14 (14% CL). Foi substituído o polioliol por CL dada a presença de hidroxilas em ambos.

As quantidades utilizadas de cada material se encontram na Tabela 3. Amostras de espuma sem CL (espuma pura) também foram produzidas como padrão, sendo todas as composições preparadas em triplicata.

Tabela 3 – Massas dos materiais utilizados na síntese das composições poliuretano sem e com casca de laranja em pó.

	Amostra	Massa de MDI (g)	Massa de polioliol formulado (g)	Casca de laranja em pó (g)	Massa Total (g)
Sem casca	PU	5,00	5,00	0,00	10,00
7%	PUCS7	5,00	4,65	0,35	10,00
10%	PUCS10	5,00	4,50	0,50	10,00
14%	PUCS14	5,00	4,30	0,70	10,00

Fonte: Autoria própria (2022).

Também foi verificada a reatividade da casca de laranja em pó com o MDI realizando a adição de 0,70 g deste material em 5,00 g de MDI, sob agitação manual e tempo de cura de 48 horas, na temperatura de 60 °C.

4.2.3 Caracterização dos materiais

Todos os reagentes e as composições foram encaminhados para análises de espectroscopia na região do infravermelho por transformada de *Fourier* (FTIR) visando a caracterização estrutural. As análises foram realizadas em espectrofotômetro da marca Varian, modelo 640-IR, equipamento localizado nas instalações do Laboratório Multiusuário de Análises Químicas (LAMAQ), na Sede Ecoville do Campus Curitiba da UTFPR. As medidas foram feitas por ATR (*Attenuated total reflection* - reflectância total atenuada) marca Pike, modelo Miracle, com cristal de ZnSe, com resolução na medida igual a 4,0 cm⁻¹ e faixa de leitura de 4000 a 650 cm⁻¹.

A análise de difração de raios X (DRX) foi realizada em um difratômetro de Raios X marca Shimadzu, modelo XRD 7000, *Scan* de 2 ° min⁻¹ e 2θ de 5° a 90°, radiação Kα de cobre (comprimento de onda = 1,5418 Å), corrente de 30 mA e voltagem de 30 kV, localizado no Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais (CMCM), sede Centro do Campus Curitiba da UTFPR. Também foi realizada a análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) no mesmo laboratório, utilizando Microscópio Eletrônico de Varredura marca ZEISS, modelo EVO MA 15. As amostras foram metalizadas com equipamento Quanta Quorum Q150R ES.

A análise termogravimétrica foi realizada em um analisador termogravimétrico marca PerkinElmer, modelo STA 6000, localizado no Laboratório de Análises Térmicas e Espectroscopia de Combustíveis e Materiais, da UTFPR Campus Medianeira, nas seguintes condições: massa da amostra entre 5,0 e 10,0 mg; faixa de temperatura de 30 a 800 °C, razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e atmosfera de N₂ a 100 mL min⁻¹.

As análises termogravimétrica e de MEV foram realizadas, respectivamente, nas amostras de CL em pó e nas amostras em pedaço e em pó de espuma de poliuretano (PU) e ainda, nas composições de poliuretano com casca de laranja (PUCS7, PUCS10 e PUCS14).

Para a determinação do ponto de carga zero (pH_{PCZ}), 0,50 g de amostras de PU e do PUCS7 foram colocadas em meio aquoso contendo ácido sulfúrico/hidróxido de sódio para ajuste de pH (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 e 13), durante 24 horas, sob agitação em agitador orbital marca Tecnal[®], modelo TE-4200, na temperatura constante de 25 °C a 160 rpm (REGALBUTO et al., 2004). O pH inicial e final das soluções foi medido em pHmetro digital marca MS Tecnopon[®], modelo mPA-210.

4.2.4 Estudos de adsorção

As soluções de BPA foram preparadas com água ultrapura obtida a partir do sistema de purificação de água modelo DIRECT-Q 8 UV da marca Merck.

Foi preparada a curva de calibração para soluções de BPA em pH 7, considerando diferentes concentrações (0,5; 1; 5; 10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80 e 100 mg L⁻¹). As leituras de absorbância foram realizadas em espectrofotômetro UV-Vis, marca Global Trade Technology, modelo UV5100, a 276 nm, a fim de se obter a equação de reta que relaciona absorbância e concentração de BPA nas amostras (KONZEN, 2018).

Foram realizados ensaios de adsorção em batelada utilizando amostras de PU, PUC e CL. Foi empregada dosagem de adsorvente igual a 2 g L⁻¹, adicionada à 25 mL de solução de BPA com concentração de 100 mg L⁻¹, permanecendo sob agitação em agitador orbital (Figura 9) a 160 rpm e temperatura de ± 25 °C. As concentrações iniciais e finais do analito foram determinadas pela leitura de absorbância em espectrofotômetro UV-Vis marca Global Trade Technology, modelo UV5100, a 276 nm. O cálculo da capacidade adsortiva (q_t) das amostras foi feito utilizando a equação (1) e, após a obtenção do equilíbrio, foram aplicadas as equações (2), (3) e (4), referentes aos modelos cinéticos de difusão intrapartícula, pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

Figura 9 – Ensaio de adsorção em batelada em agitador orbital.



Fonte: Autoria própria (2023).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos materiais

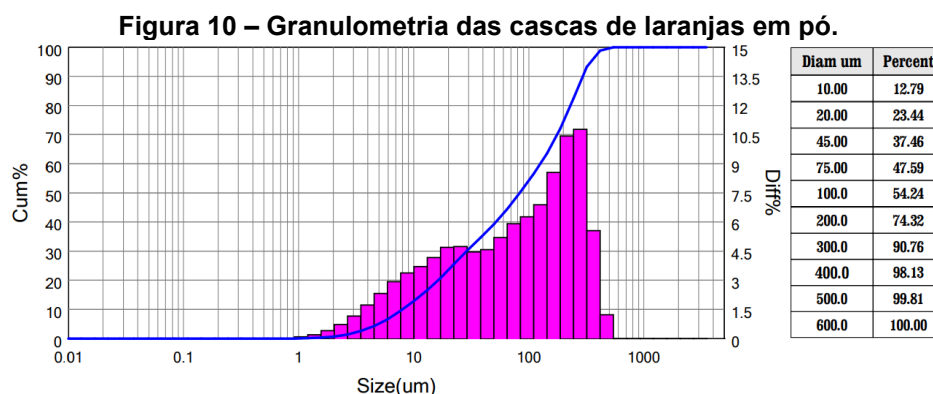
Na Tabela 4 são apresentados os resultados obtidos a partir da secagem das cascas de laranja. Verificou-se que a partir de 72 horas de secagem a massa permaneceu praticamente constante. De acordo com Moreschi (2014), a verificação do teor de umidade na madeira, material lignocelulósico, é feito em temperatura de $(103 \pm 2) ^\circ\text{C}$, porém foi verificada mudança de coloração significativa nas amostras de CL em testes de secagem acima desta temperatura, podendo ter ocorrido transformação do material de maneira irreversível. Por essa razão, empregou-se a temperatura de $50 ^\circ\text{C}$.

Tabela 4 – Massas das cascas de laranjas durante secagem em estufa a $50 ^\circ\text{C}$.

Tempo (h)	Massa (g)
0	395,641
12	291,853
24	212,926
36	167,708
48	160,541
60	155,121
72	149,785
84	149,709
96	149,689
108	149,601

Fonte: Autoria própria (2021).

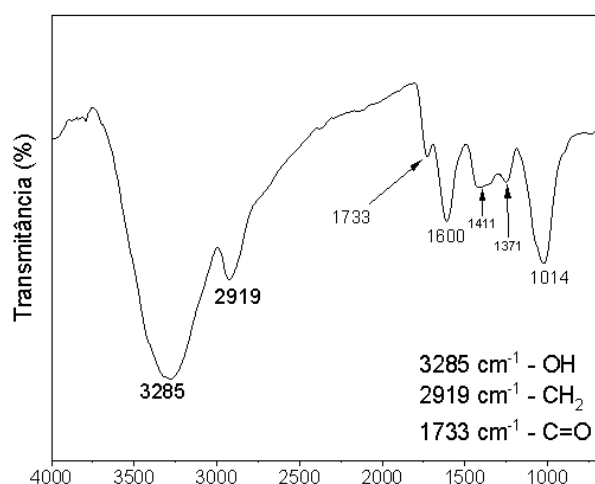
O tamanho das partículas influencia na velocidade de adsorção e nas propriedades mecânicas dos materiais, conforme discutido por Ali e Ahmad (2012) e Nascimento et al. (2020). Desta forma, a avaliação da granulometria da casca da laranja (CL) em pó em peneira de 100 *mesh* está representada graficamente na Figura 10, onde verificou-se que 64% do material encontrava-se em dimensões de $0,150 \mu\text{m}$.



Fonte: Laboratório do NPT (DACOC) (2021).

Em relação a caracterização estrutural, o espectro de infravermelho para a amostra de CL (Figura 11) apresentou uma banda larga presente na região 3285 cm^{-1} e está relacionada com as vibrações de estiramento- dos grupos O–H da estrutura e às interações intermoleculares e associações poliméricas nas estruturas da celulose e da lignina; já a banda em 2919 cm^{-1} corresponde às vibrações das ligações C–H nos grupos CH_2 (LI et al., 2007) e a banda em 1733 cm^{-1} pode estar relacionada ao estiramento C=O (SOUZA et al., 2012), presente na estrutura da pectina e da lignina (SANTOS; MORAIS, 2015). Os autores Souza et al. (2012) e Torres-García (2009) também fizeram análise de FTIR em casca de laranja obtendo resultados similares.

Figura 11 – Espectro na região do infravermelho com transformada de *Fourier* para amostra de CL.



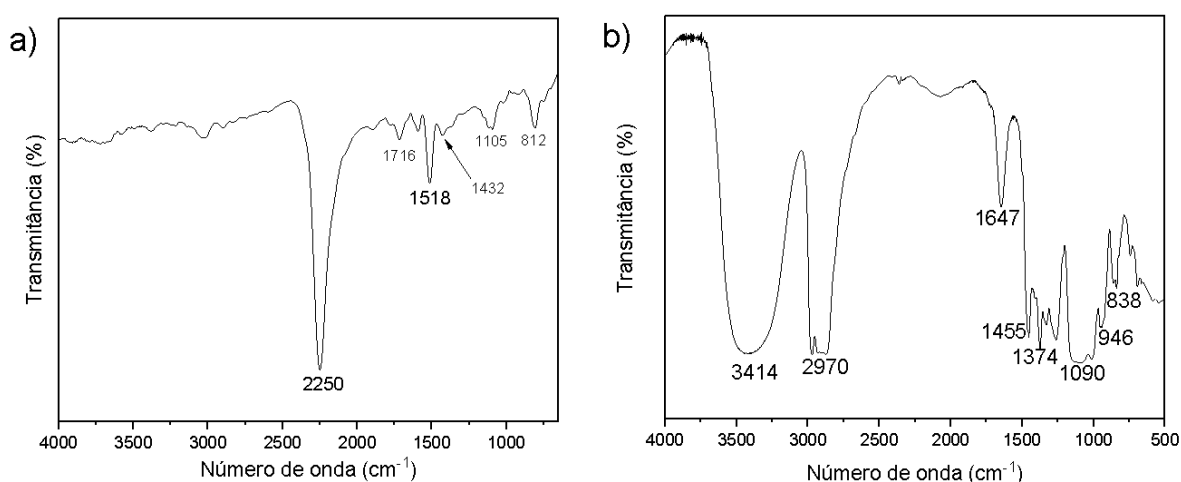
Fonte: Aatoria própria (2021).

A análise feita para o diisocianato de 4,4' difenilmetano (MDI) revelou a presença de uma banda em 2250 cm^{-1} (Figura 12a), característica do estiramento da

ligação O=C=N– presente na estrutura do isocianato. Verificou-se também a presença da banda em 3030 cm^{-1} , referente às vibrações de deformação axial nos átomos de hidrogênio ligados aos átomos de carbono do anel benzênico, em 1716 cm^{-1} (C=O). A banda de fraca intensidade na região de 1432 cm^{-1} pode ser relacionada à deformação angular do grupo CH₂ que se liga aos dois anéis benzênicos na estrutura do MDI (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 1994) e, em 812 cm^{-1} , possivelmente referente às deformações axiais e angulares das ligações C–H em anéis aromáticos para-substituídos. Estes resultados estão condizentes para a estrutura do isocianato utilizado e já foram observados nos estudos de Fug et al. (2016) e Sien e Badri (2011).

Na Figura 12b está representado o espectro obtido para o polioli formulado. A presença de uma banda na região de 3414 cm^{-1} é resultante da associação polimérica dos grupos O–H e à vibração axial da ligação entre os átomos de hidrogênio e oxigênio e em 2970 cm^{-1} associada à vibração de CH₂; a banda presente na região de 1647 cm^{-1} refere-se à deformação de ligações C=O em ésteres, indicando que o polioli é do tipo poliéster. Além, disso, a presença de duas bandas próximas à região entre 1455 e 1374 cm^{-1} está relacionada com a deformação angular no plano do O–H acoplada com as vibrações de deformação angular simétrica fora do plano do C–H em álcoois primários e secundários (SILVERSTEIN; BASSLER; MORRILL, 1994). Avaliações dos autores Chen, Xu e Shi (2004) e Wang et al. (2011) indicaram a presença de bandas em regiões próximas para polióis do tipo poliéster.

Figura 12 – Espectro na região do infravermelho com transformada de *Fourier* para amostras de diisocianato de 4,4' difenilmetano (a) e polioli formulado (b).

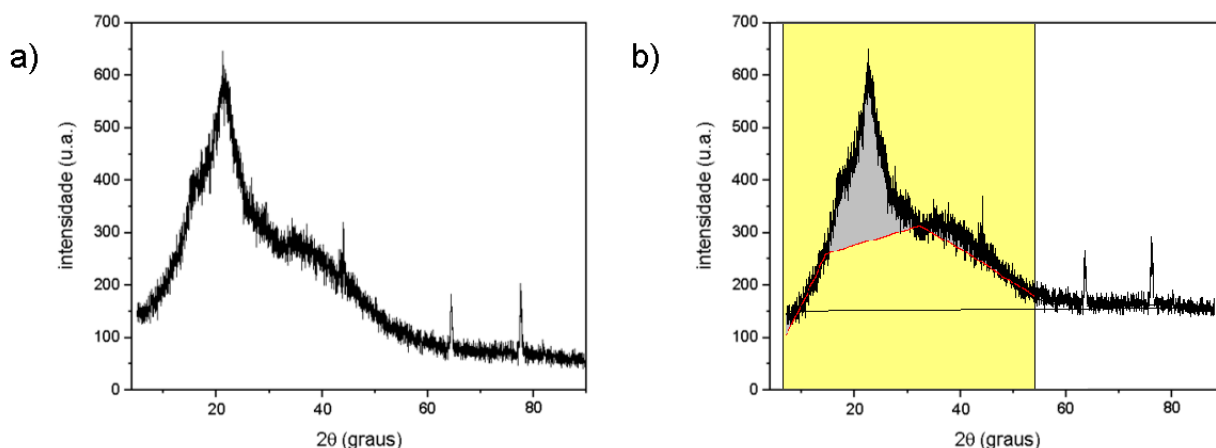


Fonte: Autoria própria (2021).

O difratograma de raio X da casca de laranja (Figura 13a) apresentou um pico em $2\theta = 21^\circ$, similar ao que foi obtido por Mafra, Mafra e Vasques (2013) e está relacionado à fração cristalina do material celulósico, conforme verificado também por Pereira, Voorwald e Cioffi (2012) e Ndabigengesere, Narasiah e Talbot (1995).

Por meio do *software Origin Lab*, foi calculada a porcentagem da região cristalina (Figura 13b), obtendo-se um valor de 38 %. Santos e Morais (2015) e Ranote et al. (2019) descreveram resultados qualitativamente semelhantes para amostras de *Moringa oleífera* e cascas de laranja. A fração amorfa no material foi relacionada à fase amorfa da celulose e à presença de lignina (RAZERA, 2006).

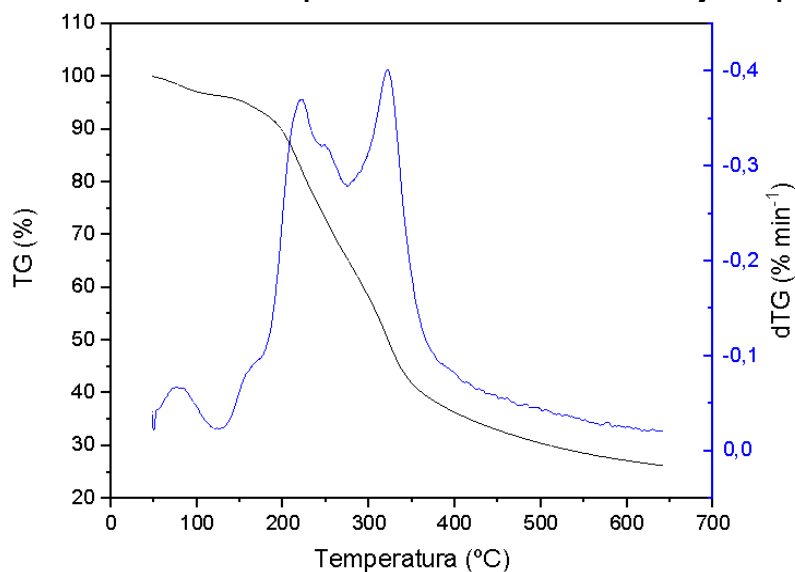
Figura 13 – Difratograma de raios X para amostra de casca de laranja (a), com destaque para a porção cristalina do material (b).



Fonte: Autoria própria (2021).

Pela curva da análise termogravimétrica, (Figura 14), foi observado que a CL sofreu 2 estágios de perda de massa. Na faixa de temperatura de 100 °C, houve redução de 5 % de massa referente à evaporação de água; na faixa de temperatura entre 150 °C e 350 °C ocorreu perda de 55 % de massa, referente a compostos orgânicos voláteis, conforme resultados obtidos por Santos e Morais (2015) para amostras de casca de laranja; a temperatura máxima obtida pela dTG e refere-se à maior perda de massa, foi igual a 320 °C; temperatura verificada por Santos e Morais (2015). O pico de dTG em 220 °C pode estar relacionado com a degradação térmica da lignina presente nas cascas (MOTHÉ; ARAUJO, 2004).

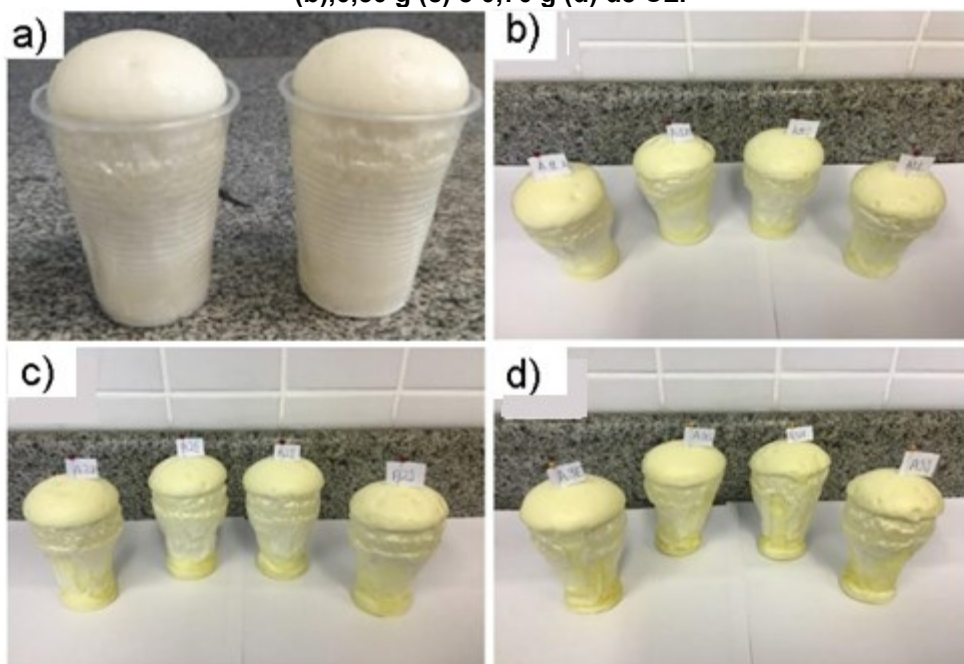
Figura 14 – Curvas de TG e dTG para amostra de casca de laranja em pó.



Fonte: Autoria própria (2023).

As espumas de poliuretano rígidas sintetizadas estão representadas na Figura 15, sendo as amostras de PU (a) e as amostras de PU contendo quantidades iguais a 0,35 g (b), 0,50 g (c) e 0,70 g (d) de CL, respectivamente.

Figura 15 – Fotos das amostras de espumas rígidas de PU (a) e de PU contendo (b) 0,35 g (b), 0,50 g (c) e 0,70 g (d) de CL.

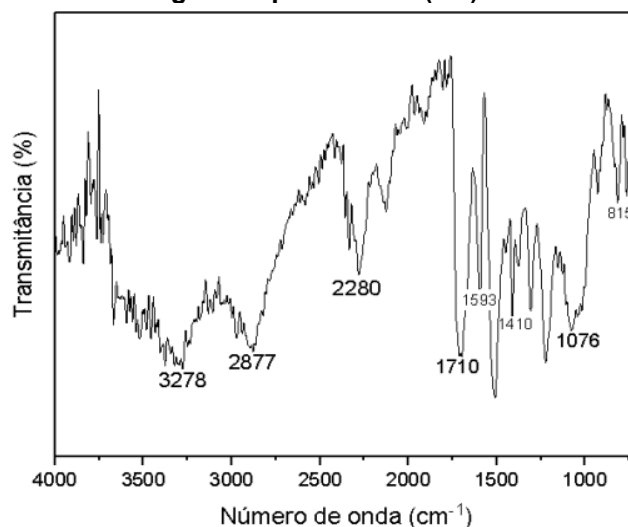


Fonte: Autoria própria (2023).

No espectro na região do infravermelho obtido para a espuma rígida de poliuretano (Figura 16) verificou-se a presença de bandas características das ligações uretânicas em 3278 cm^{-1} (NH), 1710 cm^{-1} ($\nu(\text{CO})$) e 1593 cm^{-1} (NH_2) (RIVERA-ARMENTA; HEINZE; MENDOZA-MARTÍNEZ, 2004). A presença de banda em 1710 cm^{-1} está associada às vibrações de deformação axial de ligações C=O, enquanto a banda na região de 2280 cm^{-1} está relacionada às ligações $-\text{CN}$; estas estão presentes na estrutura do isocianato e da ligação uretânica (SARIER; ONDER, 2007). Por fim, as vibrações de ligações C–H em grupos CH e CH_2 correspondem às bandas em 2877 e 1410 cm^{-1} , respectivamente, e em 815 cm^{-1} a anéis aromáticos (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 1994).

Desta forma, comparando os espectros obtidos na região do infravermelho dos reagentes utilizados e do produto e, os dados divulgados na literatura, foi verificada a formação do polímero, conforme esperado.

Figura 16 – Espectro na região do infravermelho com transformada de *Fourier* da espuma rígida de poliuretano (PU).

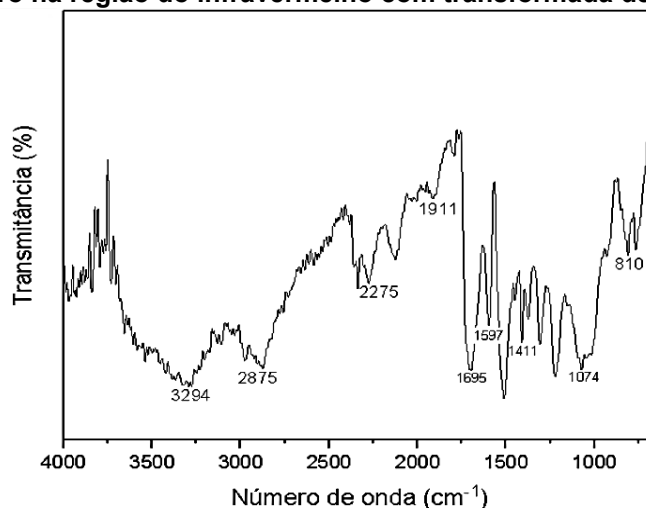


Fonte: Autoria própria (2021)

O espectro de infravermelho das amostras de PUCS7 (Figura 17) revelou bandas em regiões semelhantes à da amostra de PU. Urbina et al. (2019) descreveram esse comportamento devido às interações ocorridas entre a celulose e o poliuretano, que podem ocorrer na forma de ligações covalentes entre os grupos OH e isocianato, durante a formação da espuma, ou na forma de interações intermoleculares entre as cadeias de polímeros. As composições PUCS10 e PUCS14

apresentaram dados semelhantes e estes, estão de acordo com resultados de Sittinun, Pisitsak e Ummartyotin (2020).

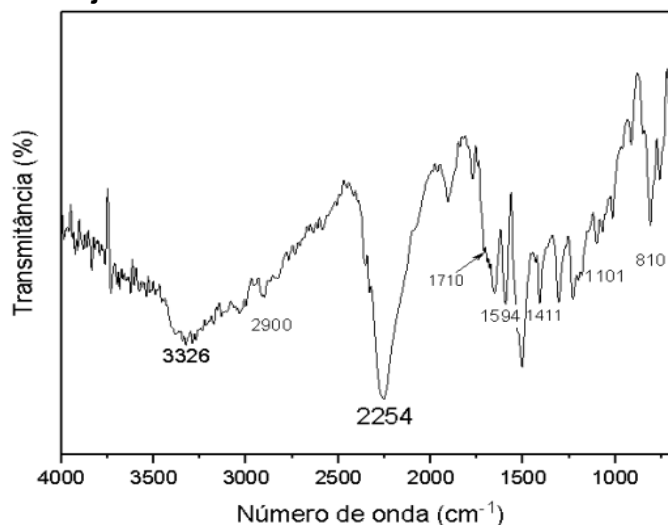
Figura 17 – Espectro na região do infravermelho com transformada de Fourier de PUCS7.



Fonte: Autoria própria (2021)

A fim de avaliar previamente o comportamento e a reatividade da CL com o MDI, bem como a presença da banda em torno de 2275/2280 cm^{-1} nos espectros dos PUs, foi realizada a análise de espectroscopia na região do infravermelho também para a amostra contendo 0,70 g de CL com 5,0 g de MDI (Figura 18), onde identificou-se a banda na região de 3326 cm^{-1} , semelhante à visualizada no espectro da casca de laranja, podendo ser referente às vibrações de estiramento dos grupos O–H característicos da celulose e da lignina (LI et al., 2007). Entretanto, também pode estar associada ao estiramento das ligações NH dos grupos uretânicos, formados pela reação entre os grupos OH da celulose com os grupos isocianato do MDI (SITTINUN; PISITSAK; UMMARTYOTIN, 2020). Ainda, a banda em 1101 cm^{-1} associada às vibrações de ligações C–O em éteres, também está relacionada a reações ocorridas (celulose – MDI), conforme resultados obtidos por Sittinun, Pisitsak e Ummartyotin (2020).

Figura 18 – Espectro na região do infravermelho com transformada de Fourier de cascas de laranja com diisocianato de difenilmetano.



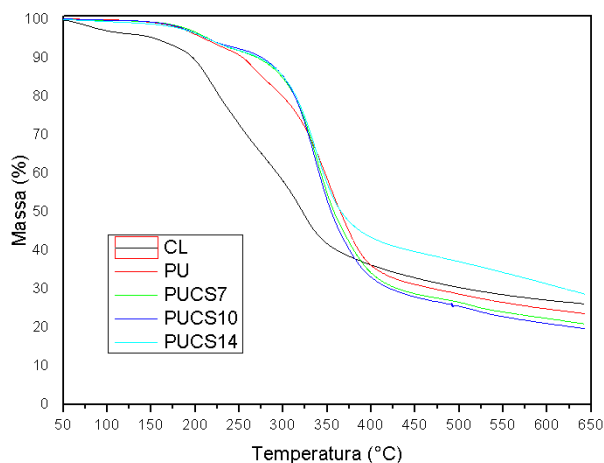
Fonte: A autoria própria (2021)

A banda na região de 2900 cm^{-1} refere-se às vibrações de grupos CH_2 , como discutido nos espectros anteriores e a banda em 2254 cm^{-1} , característica do isocianato, pode indicar que este componente do meio reacional não reagiu completamente com a celulose presente. Em 1594 cm^{-1} , a presença da banda referente aos grupos NH_2 sugere a formação de aminas primárias decorrentes da reação do isocianato com a água presente nas cascas e a banda na região de 1700 cm^{-1} , característica da ligação $\text{C}=\text{O}$, pode indicar a formação de grupos uretânicos (RIVERA-ARMENTA; HEINZE; MENDOZA-MARTÍNEZ, 2004). A banda em 1411 cm^{-1} é referente às vibrações de grupos CH_2 e a em 810 cm^{-1} referente às ligações $\text{C}-\text{H}$ presentes nos anéis aromáticos do MDI ou da lignina (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 1994).

Os poliuretanos foram analisados por TGA para avaliação da estabilidade térmica. Na Figura 19 pode-se observar que a adição de CL na formulação aumentou a temperatura em que ocorreu perda de massa de 85% (T_{85}), demonstrando aumento da estabilidade térmica dos poliuretanos, possivelmente pelas interações entre CL e o material polimérico, que podem ser intermoleculares como ligações de hidrogênio, ou ligações cruzadas ocorridas durante a produção do polímero. Resultados semelhantes foram relatados por Czonkla, Strakowska e Kairyte (2020). Tal alteração pode ser considerada positiva pela melhora em uma propriedade mecânica do material, dadas aplicações em áreas de engenharia. O resíduo obtido a 400 °C foi

maior na amostra de PUCS14, dada a presença de material lignocelulósico em maior quantidade na formulação da espuma.

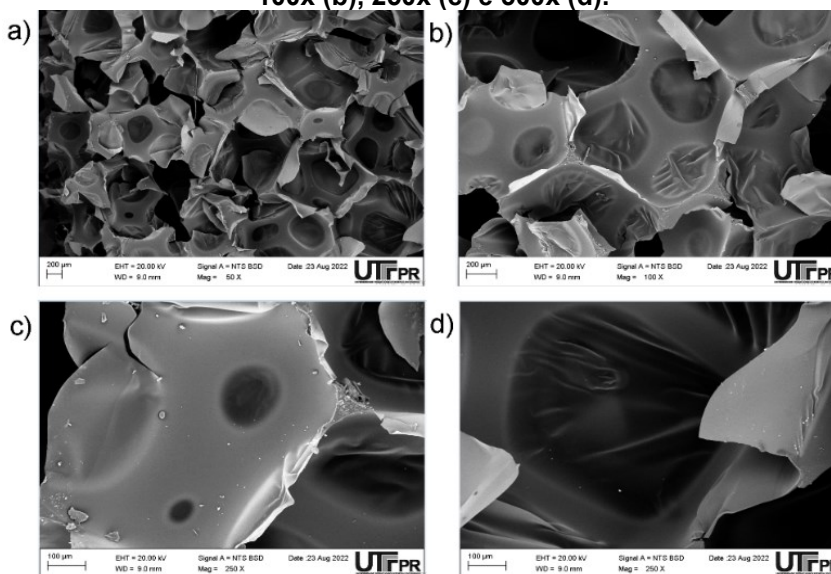
Figura 19 – Curvas de TG para amostras de cascas de laranja, espuma de poliuretano e espumas de poliuretano com cascas de laranja.



Fonte: Autoria própria (2022)

A microscopia eletrônica de varredura revelou a morfologia da espuma de poliuretano com células quase esféricas interconectadas que formam a estrutura polimérica (Figura 20). Essas estruturas microscópicas apresentam a capacidade de absorver e reter líquidos, o que facilita o transporte de determinado soluto pela parte interna do material (HAN et al., 2015).

Figura 20 – Microscopia Eletrônica de Varredura em amostra de PU com aumento de 50x (a), 100x (b), 250x (c) e 500x (d).

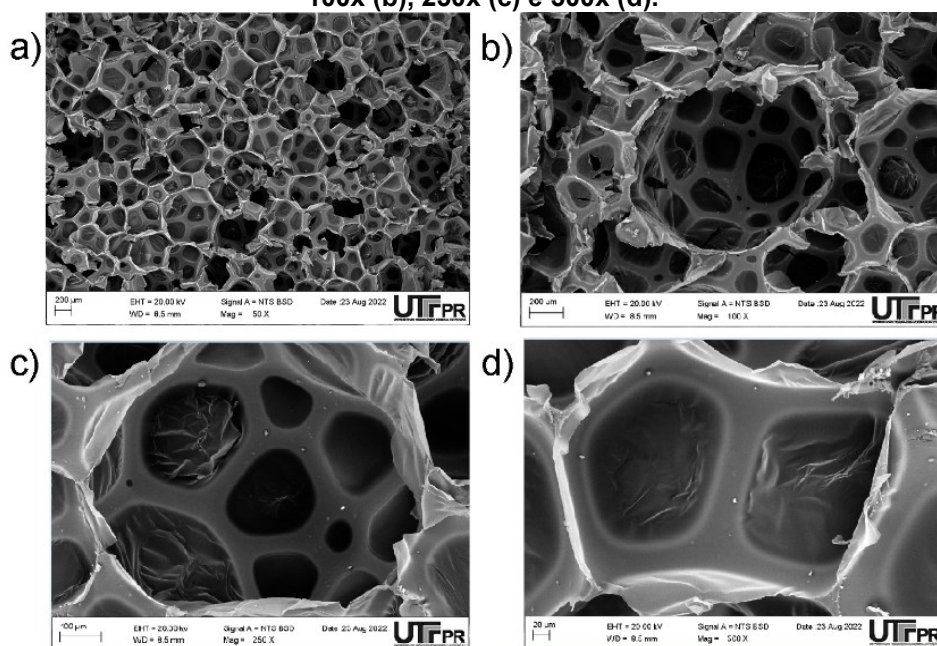


Fonte: Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais (CMCM) (2023).

Análises de MEV feitas nas amostras de PUC estão representadas nas Figuras 21, 22 e 23, onde verificou-se estruturas regulares (a) com mudança na morfologia em amostras que contém CL (b), as quais apresentaram aumento na quantidade de células (c) e (d), possivelmente relacionadas às ligações cruzadas que ocorrem entre os grupos OH da celulose com os grupos isocianato durante a formação da espuma.

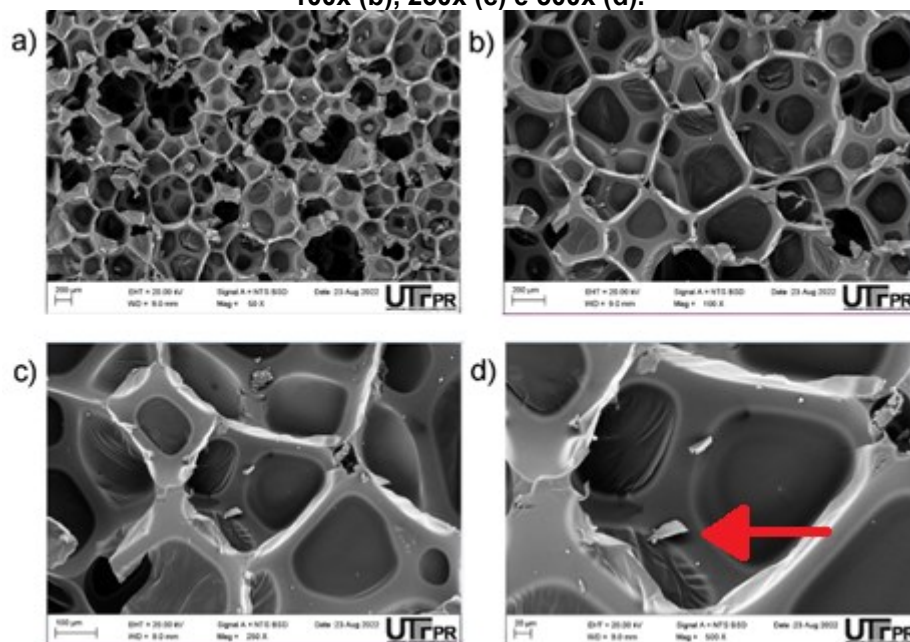
A presença de CL levou à formação de células de tamanhos diferentes, devido à redução da homogeneidade do sistema (ALI; AHMAD, 2012). Sittinun, Pisitsak e Ummartyotin (2020) encontraram resultados semelhantes em amostras de espumas de poliuretano incorporadas com fibras de celulose. Foi possível verificar a presença de partículas de CL, indicadas com uma seta nas Figuras 22 (d) e 23 (d).

Figura 21 – Microscopia Eletrônica de Varredura em amostra PUCS7 com aumento de 50x (a), 100x (b), 250x (c) e 500x (d).



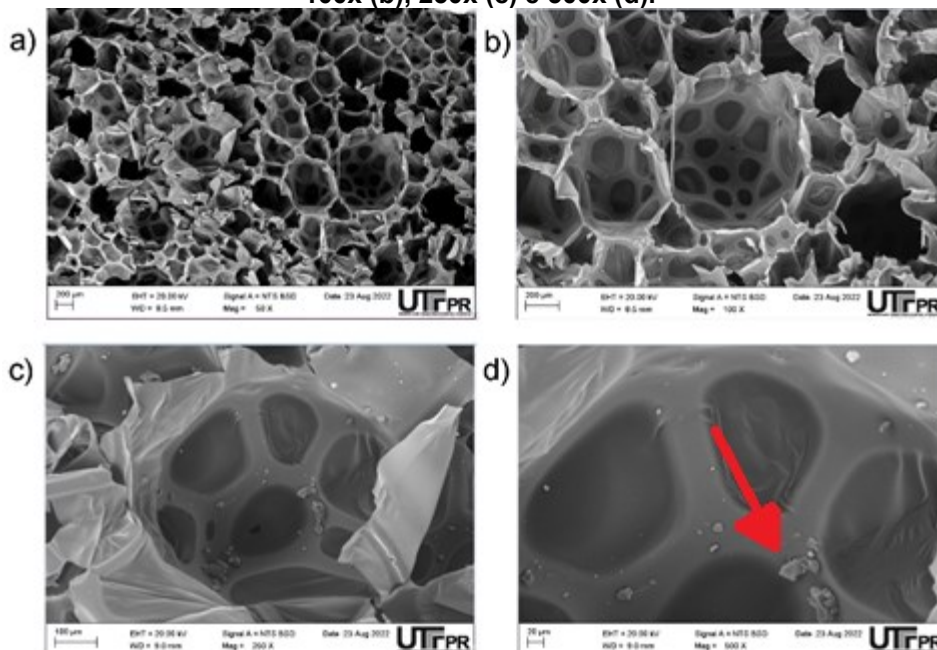
Fonte: Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais (CMCM) (2023).

Figura 22 – Microscopia Eletrônica de Varredura em amostra PUCS10 com aumento de 50x (a), 100x (b), 250x (c) e 500x (d).



Fonte: Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais (CMCM) (2023).

Figura 23 – Microscopia Eletrônica de Varredura em amostra PUCS14 com aumento de 50x (a), 100x (b), 250x (c) e 500x (d).



Fonte: Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais (CMCM) (2023).

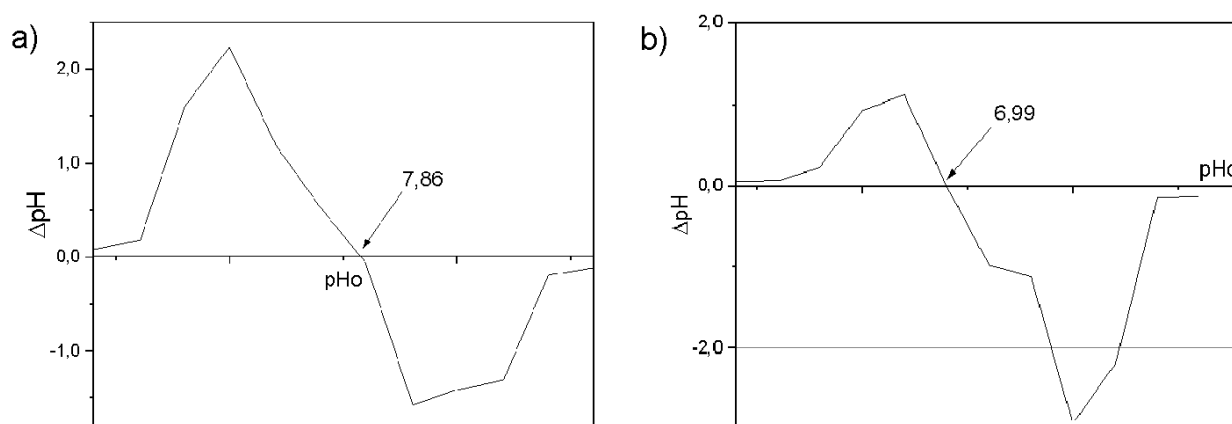
Portanto, a adição de cascas de laranja à espuma de poliuretano alterou a morfologia do material e a estabilidade térmica, ambas verificadas nas análises

descritas. Além disso, verificou-se através da FTIR que a adição de CL não interferiu na formação do polímero, mantendo os principais grupos funcionais da espuma.

Para elucidar resultados de remoção de BPA em meio aquoso, foi relevante verificar se a presença de CL alteraria o ponto de carga zero (pH_{PCZ}) do material.

Os valores de pH_{PCZ} obtidos para amostras de PU e PUCS7 estão representados na Figura 24, onde foi possível verificar a redução do ponto de carga zero para amostra de PUCS7 (b) (6,99) em relação ao PU (7,86) sem casca de laranja (a). A redução promovida pela adição de CL influencia na carga superficial que, em valores de pH menores do que 7, será positiva e, em valores maiores do que 7, será negativa, favorecendo adsorção de ânions e de cátions, respectivamente. Freitas et al. (2017) não verificaram variação do pH_{PCZ} utilizando amido comercial como poliol alternativo. A mudança desta propriedade pode ter ocorrido pela maior quantidade de grupos nucleófilos na formulação das espumas, como grupos OH presentes na casca de laranja.

Figura 24 – Valores de pH_{PCZ} para amostras de PU (a) e PUCS7 (b).

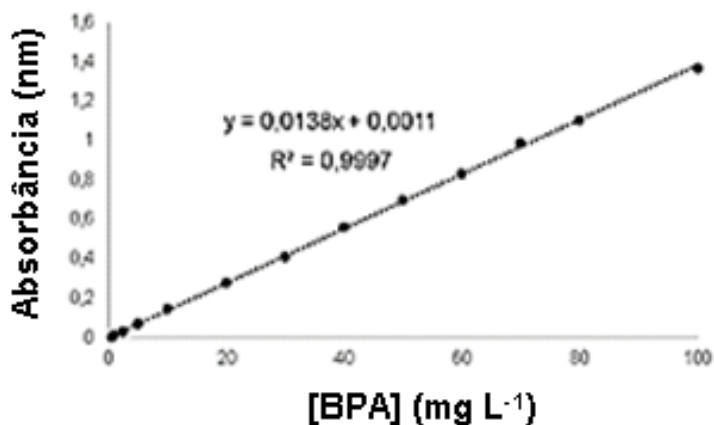


Fonte: Autoria própria (2023).

5.2 Estudos de adsorção

A curva de calibração obtida para soluções de BPA com pH 7 está representada na Figura 25; a equação de reta foi obtida para relacionar a absorbância obtida no espectrofotômetro com a concentração do soluto e determinar a concentração residual do BPA nos ensaios de adsorção. A curva utilizada nos ensaios de adsorção foi para pH 7.

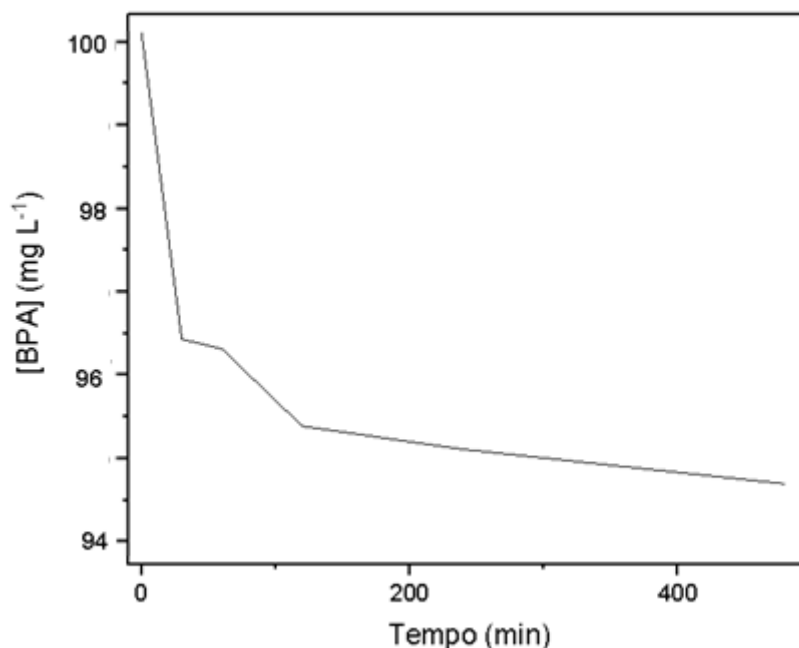
Figura 25 – Curva de calibração para soluções de BPA com pH 7.



Fonte: Autoria própria (2021).

A avaliação inicial da capacidade das cascas de laranja (CL) removerem o contaminante foi feita em períodos de 30, 60, 120 e 240 minutos. Os resultados podem ser observados na Figura 26. Verificou-se que uma carga de CL igual a 2 g L⁻¹ apresentou capacidade para remover 5% do contaminante em 4 horas de ensaio. Utilizar a casca de laranja sozinha pode não trazer benefícios enquanto uso como adsorvente único, embora se verifique que o material apresenta capacidade de remover parte do contaminante da água. De acordo com Soni e Padmaja (2014), a adsorção do BPA em meio aquoso ocorre principalmente por ligações de hidrogênio e interações π - π . Os resultados podem indicar que estas interações ocorrem dada a presença de grupos OH na celulose e pectina, e dos anéis aromáticos na lignina, embora a presença dos polímeros misturados na composição possa dificultar as interações e, por consequência a remoção do BPA em comparação à lignina pura, verificada por Han et al. (2012).

Figura 26 – Concentração final de BPA após contato com amostra de CL (pH 7; 25 °C; [100 mg L⁻¹]; e dosagem de 2,0 g L⁻¹).



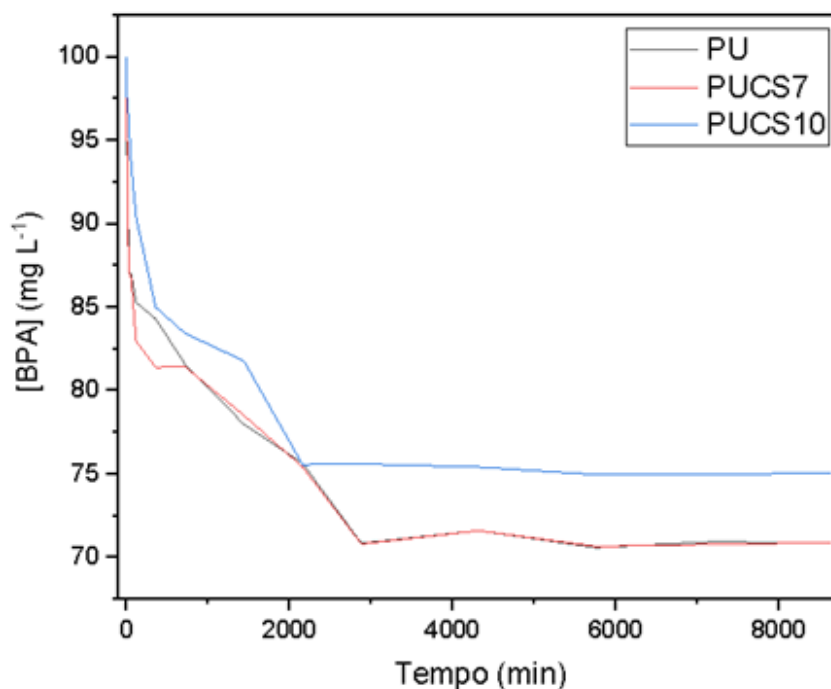
Fonte: Autoria própria (2023).

Os ensaios de adsorção realizados com amostras de PU e PUCS7 em solução de bisfenol A com concentração de 100 mg L⁻¹, em pH 7 e 25 °C, demonstraram que a quantidade de BPA diminuiu ao longo do tempo, sendo obtidos valores muito próximos entre os adsorventes até atingir o equilíbrio, o que ocorreu após 48 horas de ensaio. Nessa condição, as concentrações residuais de BPA permaneceram na faixa de 71 mg L⁻¹, o equivalente a uma remoção de 29% do contaminante para uma dosagem de adsorvente igual a 2,0 g L⁻¹, com capacidade adsortiva de 14,508 mg g⁻¹ para PU e 14,516 mg g⁻¹ para PUCS7 Sittinun, Pisitsak e Ummartyotin (2020) observaram que a utilização de fibras de celulose extraídas de Jacinto-de-água melhorou a capacidade de remoção de óleo por espumas de poliuretano, fato que é associado ao aumento na formação de macroporos a partir da celulose dispersa durante a síntese da espuma.

Já as amostras de PUCS10 promoveram remoção menor do contaminante, atingindo o equilíbrio após 36 horas; nessa condição, a concentração residual do contaminante foi próxima a 76 mg L⁻¹, promovendo remoção de 24% de BPA. Os resultados se encontram ilustrados na Figura 27. Este resultado pode estar relacionado com a presença das partículas do pó da casca de laranja (CL) nos sítios

de adsorção da espuma, interferindo de maneira negativa na remoção do contaminante.

Figura 27 – Concentração final de BPA após contato com amostras de PU, PUCS7 e PUCS10, em pH 7 e 25 °C.



Fonte: Autoria própria, 2023.

A capacidade adsortiva (q_e) das amostras foi determinada experimentalmente e os resultados obtidos encontram-se na Tabela 5. Verificou-se que as amostras de PUCS7 apresentaram valores de q_e similares aos do PU sem casca de laranja, fato este não observado para as amostras de PUCS10, onde ocorreu redução da capacidade adsortiva do material. Para a amostra de PUCS7, mesmo não tendo ocorrido melhora na propriedade do material, a substituição de parte do poliol por CL representa uma vantagem do ponto de vista ambiental. As interações que ocorrem em pH 7 são apolares do tipo dipolo induzido, visto que o BPA está protonado e, portanto, sem dipolos.

Tabela 5 – Capacidades adsorptivas (q_e) com desvio padrão dos materiais utilizados obtidas experimentalmente no tempo de equilíbrio com massa de adsorvente (m) igual a 0,050 g.

Amostra	C_0 (mg L ⁻¹)	C_f (mg L ⁻¹)	V (L)	m (g)	q_e (mg g ⁻¹)
PU	100	70,990	0,025	0,050	14,508 ± 0,378
PUCS7	100	70,960	0,025	0,050	14,516 ± 0,187
PUCS10	100	75,212	0,025	0,050	12,396 ± 0,137

Fonte: Autoria própria (2023).

Foi obtido o gráfico que relaciona $t^{1/2}$ e a capacidade adsorptiva dos materiais (q_e) (Figura 28) a fim de averiguar se a difusão intrapartícula está acontecendo no processo adsorptivo. De acordo com Chakrapani et al. (2010), caso seja obtida uma reta, a remoção do contaminante é dirigida pelo processo de difusão. Os gráficos obtidos para as amostras utilizadas não se comportaram conforme o modelo descrito, como já foi verificado por Konzen (2018) em estudo de adsorção de BPA com carvão e óxido de grafeno e Lazim et al. (2015) com amostras de cascas de coco e banana, logo a difusão intrapartícula não é o mecanismo predominante no processo estudado.

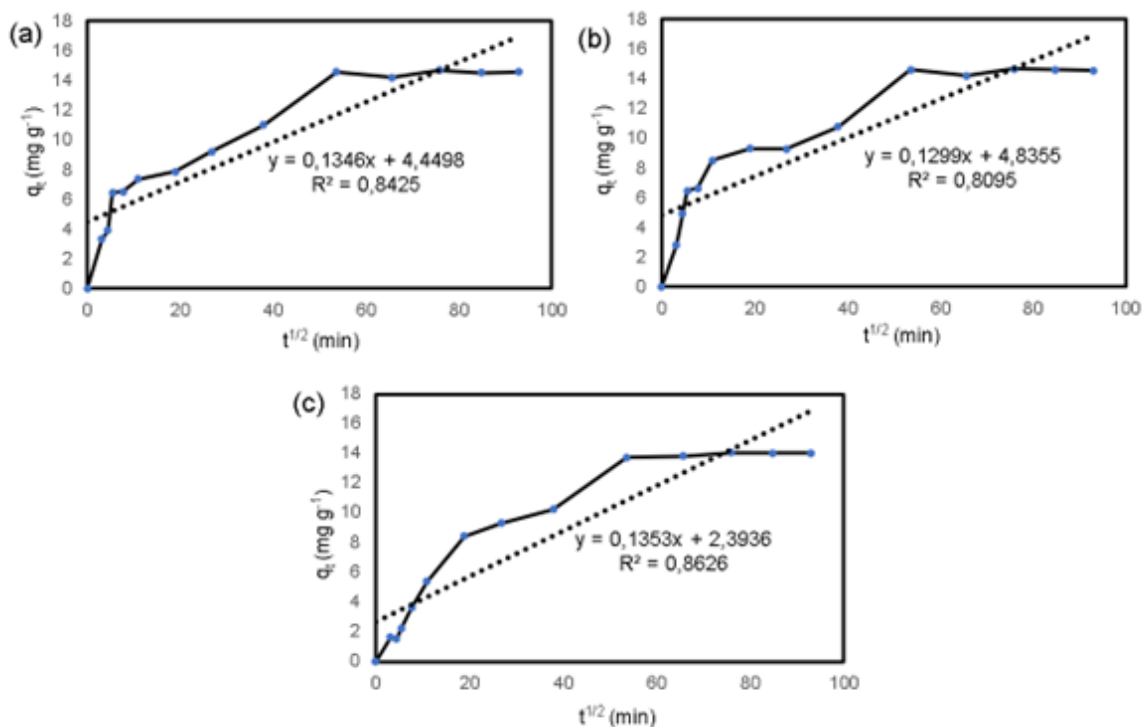
Verificou-se a multilinearidade nos gráficos representados na Figura 28, uma característica do processo de difusão controlado por mais de um mecanismo (KONZEN, 2018). As capacidades adsorptivas teóricas calculadas ($q_{e,cal}$) no equilíbrio foram menores do que as mensuradas na prática e estão apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 – Capacidades adsorptivas (q_e) dos materiais utilizados conforme cinética de difusão intrapartícula.

Amostra	q_e (mg g ⁻¹)	k_p (min ⁻¹)	C	$q_{e,cal}$ (mg g ⁻¹)	R ²
PU	14,508	0,134	4,450	11,641	0,842
PUCS7	14,516	0,130	4,835	11,811	0,809
PUCS10	12,396	0,135	2,393	8,667	0,862

Fonte: Autoria própria (2023).

Figura 28 – Relação entre $t^{1/2}$ e q_t para obtenção da equação da reta para difusão intrapartícula (a) PU, (b) PUCS7 e (c) PUCS10.



Fonte: Autoria própria (2023).

A capacidade adsorptiva calculada ($q_{e,cal}$) para pseudo-segunda ordem foi obtida a partir da equação linearizada (4), em posse do valor da constante do modelo de pseudo-segunda ordem (k_2). Os valores obtidos se encontram na Tabela 7. No gráfico da Figura 29 estão representadas as curvas linearizadas para as amostras utilizadas PU (a), PUCS7 (b) e PUCS10 (c).

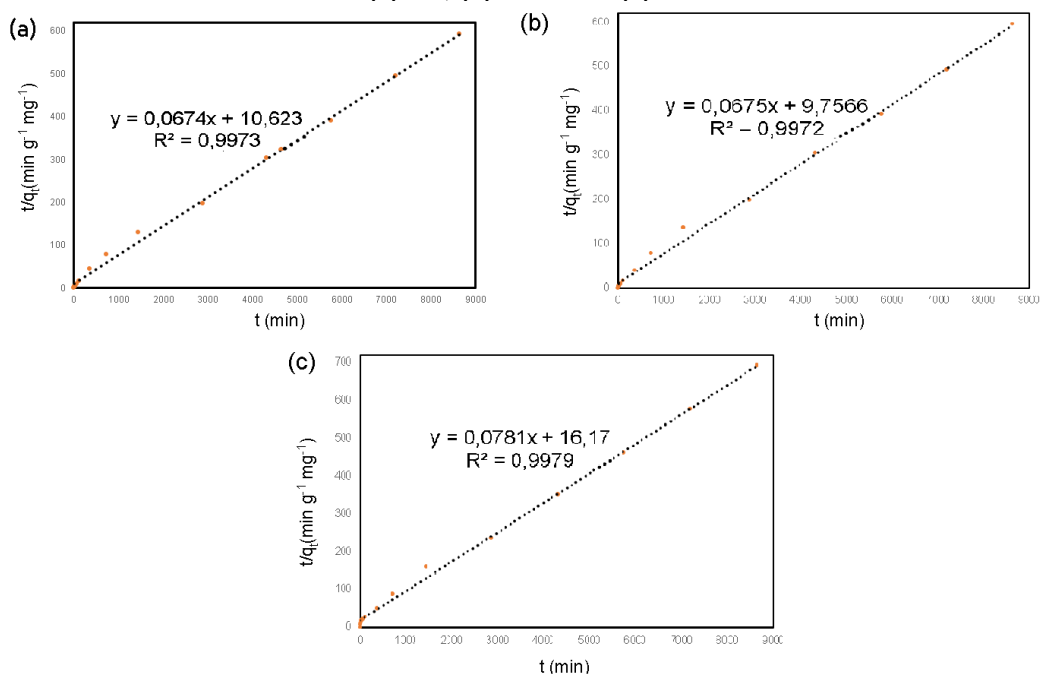
Tabela 7 – Capacidades adsorptivas (q_t) dos materiais utilizados conforme cinética de pseudo-segunda ordem.

Amostra	q_e (mg g^{-1})	k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	$q_{e,cal}$ (mg g^{-1})	R^2
PU	14,508	$2,393 \times 10^{-5}$	13,571	0,997
PUCS7	14,516	$2,392 \times 10^{-5}$	13,580	0,997
PUCS10	12,396	$3,734 \times 10^{-5}$	7,083	0,998

Fonte: Autoria própria (2023).

Verificou-se que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem se adaptou às amostras de espumas de poliuretano, conforme o valor de R^2 , embora, em relação à capacidade adsorptiva calculada no equilíbrio, o valor tenha sido menor em uma magnitude mais significativa do que em relação ao modelo de pseudo-primeira ordem. Keller et al. (2020) encontraram resultados semelhantes de R^2 para espuma de poliuretano pura e composições de poliuretano com resíduos de mandioca, além de dados da literatura reportarem cinéticas de pseudo-segunda ordem em diversos experimentos de remoção de BPA em meio aquoso (BHATNAGAR; ANASTOPOULOS, 2017). Os resultados de k_2 obtidos são da mesma ordem de grandeza dos resultados obtidos por Keller et al. (2020), porém aproximadamente duas vezes maiores, o que indica que a composição com cascas de laranja é mais rápida em remover o contaminante do meio aquoso. O modelo de pseudo-segunda ordem indica que a velocidade da remoção pode quadruplicar à medida que a concentração de BPA é duplicada. Além disso, a adsorção ocorre em multicamada até atingir a saturação e entrar em equilíbrio.

Figura 29 – Relação entre t/q_t e t para obtenção da equação da reta para pseudo-segunda ordem (a) PU, (b) PUCS7 e (c) PUCS10.



Fonte: Autoria própria (2023).

A aplicação do modelo de pseudo-primeira ordem não gerou um gráfico linear de $\ln(q_e - q_t)$ por t (min), com os menores valores de R^2 dentre os experimentos realizados (Figura 30). Tal fato pode demonstrar que a adsorção não seguiu este

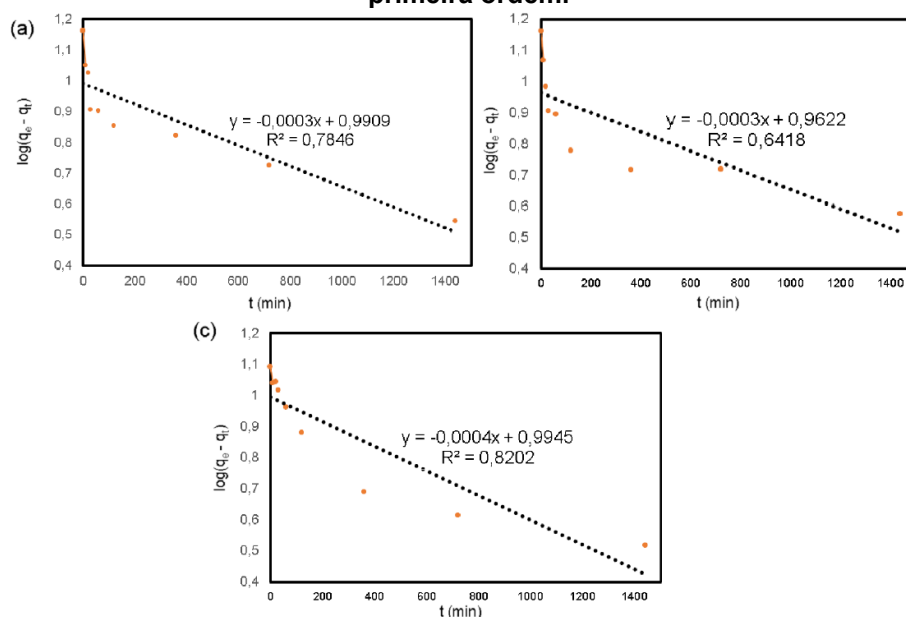
modelo de cinética. De acordo com Aksu (2000), em diversos experimentos o modelo de pseudo-primeira ordem não se adequa a toda a extensão da adsorção e tempo de contato, e é normalmente aplicado em tempos acima de 30 minutos de adsorção. Peng et al. (2015) verificaram que a remoção de BPA com amostras de zeólitas modificadas com quitosanas acontece por pseudo-primeira ordem, entretanto, de maneira geral não se verifica este modelo de cinética em experimentos envolvendo o BPA ou espumas de poliuretano. Os dados obtidos para capacidades adsorptivas dos materiais usando o modelo de pseudo-primeira ordem estão representados na Tabela 8. A redução da capacidade adsorptiva da espuma com 10 % de CL pode ser resultado da presença de partículas não ligadas quimicamente à espuma, estando presentes nas células da espuma e dificultando a interação do contaminante com a superfície do adsorvente.

Tabela 8 – Capacidades adsorptivas (q_t) dos materiais utilizados conforme cinética de pseudo-primeira ordem.

Amostra	q_e (mg g ⁻¹)	k_1 (min ⁻¹)	$q_{e,cal}$ (mg g ⁻¹)	R ²
PU	14,508	0,691	12,524	0,784
PUCS7	14,516	0,691	12,531	0,642
PUCS10	12,396	0,921	12,166	0,820

Fonte: Autoria própria (2023).

Figura 30 – Relação entre $\log(q_e - q_t)$ e t para obtenção da equação da reta para pseudo-primeira ordem.



Fonte: Autoria própria (2023).

Nos ensaios com amostras de PUCS14 ocorreu mudança de coloração da solução (Figura 31), o que gerou interferência na medição da concentração final de BPA no espectrofotômetro. Para estas amostras, a concentração final obtida foi maior do que a concentração inicial e, desta forma, não foi possível obter o valor da capacidade adsortiva. Evidentemente, substâncias presentes nas cascas de laranja foram liberadas no meio aquoso, levando a considerar que uma fração de compostos presentes na CL solúveis no meio são liberados quando a espuma é colocada na água, existindo, portanto, um limite para a substituição de CL pelo polioli na formulação.

Figura 31 – Comparação da coloração observada após contato das amostras de PUCS14 (1ª e 2ª coluna de amostras), PUCS10 (3ª coluna de amostras) e PUCS7 (4ª coluna de amostras) com a água.



Fonte: Autoria própria (2023).

Os resultados obtidos estão, de maneira geral, de acordo com a literatura consultada. Os espectros de infravermelho e o difratograma de raios-X encontram-se em consonância com resultados obtidos em estudos semelhantes com casca de laranja ou outros materiais lignocelulósicos. A microscopia eletrônica de varredura confirmou a alteração na morfologia do material provocada pela adição de CL. A análise de TGA é relevante para verificar se houve mudança na estabilidade térmica do material. No que diz respeito à remoção do contaminante Bisfenol A (BPA), a espuma de poliuretano apresentou resultados esperados conforme a literatura consultada e a carga de adsorvente usada nos ensaios. A substituição de parte do polioli por CL não provocou melhora significativa na capacidade adsortiva do material, porém promoveu economia de reagente utilizado, um fator relevante ao extrapolar a quantidade utilizada de polioli para uma indústria que produz espumas rígidas de poliuretano, desde que em certo limite, para não promover redução nas propriedades

adsorptivas do material. Os modelos de cinética de adsorção foram obtidos e puderam ser brevemente avaliados conforme os resultados obtidos.

6. CONCLUSÃO

A presença de CL na formulação das espumas promoveu mudanças nas características morfológicas e térmicas do material, verificadas nas análises de microscopia eletrônica de varredura e termogravimetria. Foi possível analisar que houve alteração na estabilidade térmica do material promovida pela combinação dos polímeros lignocelulósicos e o poliuretano. Entretanto, esta mudança não foi significativa conforme a quantidade de CL utilizada foi maior, ou seja, a estabilidade térmica utilizando 7% de CL em substituição ao polioli foi a mesma para a maior quantidade de CL que foi de 14%.

Houve redução no pH_{PCZ} da espuma com CL em relação à espuma pura (PU), possivelmente ocorrido pelo aumento da quantidade de regiões com cargas negativas na estrutura da casca de laranja.

Relacionado à remoção do contaminante do meio aquoso, as espumas de poliuretano com 7% de cascas (PUCS7) em dosagens de 2 mg L^{-1} promoveram redução da concentração de BPA em solução contendo 100 mg L^{-1} da mesma ordem das amostras de PU com mesma dosagem, ambas em pH 7 a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Comparando as concentrações finais do contaminante após o equilíbrio ser atingido, os resultados para as amostras de PUCS7 se mostraram competitivos em correspondência aos de PU nos ensaios em batelada, visto que as capacidades adsorptivas do PU e PUCS7 foram de $14,5 \text{ mg g}^{-1}$.

Amostras de PUCS7 atingiram o equilíbrio no mesmo tempo que amostras de PU, indicando que, embora a adição de CL não tenha melhorado potencialmente a capacidade adsorptiva do material, ela pode ser usada para substituir parte do polioli necessário, sem comprometer a capacidade de remoção do contaminante; tal fato pode significar uma economia de matéria prima para a produção da espuma rígida de poliuretano e representar um potencial para a indústria, visto que a produção de espumas rígidas de poliuretano no mundo é da ordem de toneladas, logo são consumidas quantidades de reagentes da mesma ordem de grandeza. Promover uma economia de 7 % de um reagente petroquímico por meio da sua substituição por resíduo pode representar um passo importante no avanço da economia circular e da Química Verde.

A adição de CL em quantidades equivalentes a 10% de polioli promoveu diminuição da capacidade adsorptiva das amostras (PUCS10) e não aumentou

significativamente a estabilidade térmica do material em comparação com as amostras de PUCS7. Isso demonstrou que existe um limite de adição de resíduo que melhora as propriedades das espumas. Mesmo que esse fato não represente um ponto positivo da pesquisa, pode servir como referência para trabalhos futuros.

Não foi possível avaliar o desempenho de remoção do contaminante BPA utilizando as amostras de PUCS14 dada a mudança de coloração promovida por elas ao entrar em contato com o meio aquoso. Desta forma, conclui-se, no mínimo, que existe um limite para a adição do resíduo agrícola e a qualidade do material, o que já tinha sido sugerido em outras pesquisas.

Visto que a casca de laranja é um subproduto da indústria agrícola e alimentícia, esta pesquisa buscou a utilização do material com poucas etapas de tratamento, sendo efetuado somente a secagem, a trituração e o peneiramento. Esta abordagem evita o uso de reagentes químicos conforme discutido em trabalhos sobre Química Verde por diversos autores. Ademais, realizar a substituição de parte do poliol por materiais celulósicos pode indicar redução no consumo do reagente e incorporação de um resíduo na produção da espuma. Entretanto, na tentativa de melhorar as propriedades adsorptivas do material, realizar tratamento químico do material lignocelulósico pode ser uma alternativa para aumentar a remoção do contaminante em meio aquoso, pois verificou-se menor remoção de contaminante com maiores quantidades de cascas. Diversos autores realizam tal procedimento para melhorar características do material, como cristalinidade, estabilidade térmica e capacidade adsorptiva.

REFERÊNCIAS

ADAMSON, A.; GAST, A. **Physical Chemistry of Surfaces**. Sixth ed., John Wiley & Sons, New York, 1997.

ALMEIDA, J. S.; NETO, L. D. S.; PAIVA, K. S. L.; ZAIDEN, R. T.; NETO, O. J. S.; BUENO, C. P. Utilização de subprodutos de frutas na alimentação animal. **Revista Eletrônica Nutritime**, v. 11, n. 3, p. 3430-3433, 2014.

ALMEIDA, C. L. de; GONÇALVES, G.; PINTO, M. R.; AKCELRUD, L. Síntese e Caracterização de Poliuretanos Segmentados Contendo Blocos de Peso Molecular Controlado. Parte 2: Correlações entre Morfologia e Comportamentos Térmico e Mecânicos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 10, n. 4, p. 193-201, 2000.

AL-QAHTANI, K. M. Water purification using different waste fruit cortexes for the removal of heavy metals. **Journal of Taibah University for Science**, v. 10, p. 700-708, 2015.

ASSOCIATION OF PLASTICS MANUFACTURERS. **Plastics - the Facts: An analysis of European plastics production, demand and waste data**. **Plastics Europe**, 2020.

AYALA, J. R.; MONTERO, G.; CORONADO, M. A.; GARCIA, C.; CURIEL-ALVAREZ, M. A.; LEON, J. A.; SAGASTE, C. A.; MONTES, D. G. Characterization of Orange Peel Waste and Valorization to Obtain Reducing Sugars. **Molecules**, v. 26, n. 5, p. 1348, 2021.

BARBOZA, D. V.; DA SILVA, F. A.; MOTTA, W. H.; MEIRIÑO, M. J.; FARIA, A. do V. Application of Circular Economy in Civil. **Research, Society and Development**, v. 8, n. 7, p. 987-1102, 2019.

BATHISTA E SILVA, A. L. B.; SILVA, E. O. da. **Conhecendo materiais poliméricos**. Instituto de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Mato Grosso, 2003.

BENSTOEM, F. et al. Performance of granular activated carbon to remove micropollutants from municipal wastewater—a meta-analysis of pilot-and large-scale studies. **Chemosphere**, v. 185, p. 105-118, 2017.

BIGI, F.; MAURIZZI, E.; HAGHIGHI, H.; SIESLER, H. W.; LICCIADERLLO, F.; PULVIRENTI, A. Waste Orange Peels as a Source of Cellulose Nanocrystals and Their Use for the Development of Nanocomposite Films. **Foods**, v. 12, p. 960-971, 2023.

BOBBIO, P. A; BOBBIO, F. O. **Química do Processamento de Alimentos**. 3ª ed. São Paulo: Varela, cap. 4, p. 60-70, 2001.

BOLONG, N.; ISMAIL, A. F.; SALIM, M. R.; MATSUURA, T.; TABE-MOHAMMADI, A. Negatively charged polyethersulfone hollow fiber nanofiltration membrane for the removal of bisphenol A from wastewater. **Separation and Purification Technology**, v. 73, n. 2, p. 92-99, 2010.

CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

CAMARGO, P.; MORAES, M.; SCHEMBEGER, A.; SANTOS, C. P.; SCHEMIN, M. H. C. Rendimento da pectina da casca do maracujá em seus estádios diferentes de maturação: verde, maduro e senescência. **V Semana de Tecnologia em Alimentos**, Ponta Grossa, v. 2, 2007.

CAMPOS, M. S. **Efeitos da exposição prolongada ao bisfenol-A sobre a próstata de gerbilos adultos**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, São José do Rio Preto, 2014.

CAVALCANTE, L. C. **Remoção de preto reativo 5 e bisfenol por adsorção com carvão ativado e cinza de casca de arroz**. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2021.

CAREGHINI, A.; MASTORGIO, A.F.; SAPONARO, S.; SEZENNA, E. Bisphenol A, nonylphenols, benzophenones, and benzotriazoles in soils, groundwater, surface

water, sediments, and food: a review. **Environmental Science Pollution Research**, v. 22, p. 5711-5741, 2015.

CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2003.

CHEN, S.; XU, N.; SHI, J. Structure and properties of polyether polyols catalyzed by Fe/Zn double metal cyanide complex catalyst. **Progress in Organic Coatings**, v. 49, p. 125,129, 2004.

CIRIMARCO, S. K. J. W.; OLIVEIRA, C. M. R. de. Educação socioambiental a partir da economia circular: integrando ambientes formais e não formais como modelo conceitual para valorização de recursos orgânicos. **Pesquisa em Educação Ambiental**, v. 17, n. 2, p. 145-171, 2022.

CROW, D. **Principles and applications of electrochemistry**. Blackie Academic & Professional, Londres, 282p, 1994.

CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento. **Histórico mensal da laranja**. São Paulo, 2020.

CORREA, A. C. **Preparação de nano fibras de celulose a partir de fibras de Curauá para desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos com eva**. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), 2010.

COSTER, S. D.; LAREBEKE, N. V. Endocrine-Disrupting Chemicals: Associated Disorders and Mechanisms of Action. **Journal of Environmental and Public Health**, v. 1, p. 1- 52, 2012.

CZLONKA, S.; STRAKOWSKA, A.; KAIRYTÉ, A. Effect of walnut shells and silanized walnut shells on the mechanical and thermal properties of rigid polyurethane foams. **Polymer Testing**, v. 87, p. 106534, 2020.

DAS, A.; MAHANWAR, P. A brief discussion on advances in polyurethane applications. **Advanced Industrial and Engineering Polymer Research**, v. 3, n. 3, p. 93-101, 2020.

DE MORAIS, S. A. L.; DO NASCIMENTO, E. A.; DE MELO, D. C. Análise da madeira de *pinus oocarpa* parte I: Estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis. **Revista Árvore**, v. 29, n. 3, p. 461-470, 2005.

DECKER, W. J.; COMBS, H. F.; CORBY, D. G. Adsorption of Drugs and Poisons by Activated Charcoal. **Toxicology and Applied Pharmacology**, v. 13, p. 454-460, 1968.

DEITOS, A.; KIELING, A. G.; FERNANDES, I. J.; MORAES, C. A. M.; BREHM, F. A. Avaliação do resíduo de casca de laranja na obtenção de pectina e óleo essencial. **IX Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental**. Porto Alegre – RS, 2014.

EKICI, B.; KENTLI, A.; KUÇUK, H. Improving sound absorption property of polyurethane foams by adding tea-leaf fibers. **Archives of Acoustics**, v. 37, n. 4, p. 515-520.

EL-SHAHAWI, M. S.; HAMZA, A.; AL-SIBAAI, A. A.; AL-SAIDI, H. M. Fast and selective removal of trace concentrations of bismuth (III) from water onto procaine hydrochloride loaded polyurethane foams sorbent: Kinetics and thermodynamics of bismuth (III) study. **Chemical Engineering Journal**, v. 173, p. 29-35, 2011.

FERREIRA, R. **Desenvolvimento de materiais poliméricos uretânicos para purificação de gás natural: remoção de mercúrio e compostos à base de enxofre**. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas. Curitiba, 2006.

FERNÁNDEZ-LOPEZ, J.; et al. Storage stability of high dietary fibre powder from orange by-products. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 44, n. 4, p. 748- 756, 2009.

FROEHNER, S.; MACHADO, K. S.; FALCÃO, F.; MONNICH, C.; BESSA, M. Inputs of domestic and industrial sewage in upper Iguassu, Brazil identified by emerging compounds. **Water, Air & Soil Pollution**, v. 215, n. 1-4, p. 251-259, 2011.

FIORIO, R. **Síntese e caracterização de poliuretano termoplástico contendo via extrusão reativa**. Tese (Doutorado em Química Orgânica) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

FUG, F.; ROHE, K.; VARGAS, J. NIES, C.; SPRINGBORG, M.; POSSART, W. 4,4'-methylene diphenyl diisocyanate e Conformational space, normal vibrations and infrared spectra. **Polymer**, v. 99, p. 671-683, 2016.

GARSDALE, M. **Bisphenol A production in the United States from 1990 to 2019**. Statista, ago. 2020. Disponível em: <https://www.statista.com/statistics/974708/us-bisphenol-a-production-volume/> Acesso em 09 mar. 2022.

GEDDE, U. W. **Polymer Physics**. Chapman & Hall, London, 1995.

GOLVEIA, J.; SANTIAGO, M.; SILVA, L.; CAMPOS, L.; SCHIMIDT, F. Utilization of the Corncob Agro-Industrial Residue as a Potential Adsorbent in the Biosorption of Bisphenol-A. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 32, n. 7, p. 1396-1404, 2021.

HAN, W., LUO, L., ZHANG, S. Adsorption of bisphenol A on lignin: effects of solution chemistry. **Int. J. Environ. Sci. Technol.**, n. 9, p. 543-548, 2012.

HAN, J.; QIU, W.; TIWARI, S.; BHARGAVA, R.; GAO, W.; XING, B. Consumer-grade polyurethane foam functions as a large and selective absorption sink for bisphenol A in aqueous media. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 16, p. 8870-8881, mar. 2015.

HASSAN, M. B.; AL-TAMEEMI, I. M.; ABBAS, M. N. Orange Peels as a Sustainable Material for Treating Water Polluted with Antimony. **Journal of Ecological Engineering**, v. 22, n. 2, p. 25–35, 2021.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE), **Produção agrícola municipal**. 2021. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/estatisticas/economicas/agricultura-e-pecuaria/9117-producao-agricola-municipal-culturas-temporarias-e-permanentes.html> Acesso em: 18/01/2023.

IQBAL, M. J.; ASHIQ, M. N. Adsorption of dyes from aqueous solutions on activated charcoal. **Journal of Hazardous Materials**, v. 139, p. 57-66, 2007.

ISMAIL, M.; ZHANG, J. Post-harvest citrus disease control. **Outlooks on Pest Management**, v.15, p.29-35, 2004.

JAYAKUMAR, R.; NANJUNDAN, S.; PRABAHARAN, M. Metal-containing polyurethanes, poly(urethane-urea)s and poly(urethane- ether)s: A review. **Reactive e Functional Polymers**, v. 66, p. 299-314, 2006.

M.J. JOHN, B. FRANCIS, K.T. VARUGHESE, S. THOMAS, Effect of chemical modification on properties of hybrid fiber biocomposites, **Composites: Part A**, v. 9, p. 352–363, 2008.

KANG, J.H.; KATAYAMA, Y. Biodegradation or metabolism of bisphenol A in the environment. **Environmental Biodegradation Research Focus**. Nova Publishers, New York, p. 49-76, 2008.

KLOCK, U. **Polpa e Papel**. Fundação de Pesquisas Florestais do Paraná – Fupef, Curitiba, 1998. 124p.

KLOSS, J. **Síntese e caracterização de poliuretanos biodegradáveis à base de poli(ϵ -caprolactona)diol**. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas. Curitiba, 2007.

KONZEN, R. de A. **Aplicação de carvão pulverizado e óxido de grafeno na remoção de bisfenol A da água**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica

Federal do Paraná. Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Curitiba, 2018.

LA ROSA, A. D.; BLANCO, I; BANATAO, D. R.; PASTINE, S. J.; BJORKLUND, A.; CICALA, G. Innovative Chemical Process for Recycling Thermosets Cured with Recyclamines (R) by Converting Bio-Epoxy Composites in Reusable Thermoplastic- An LCA Study. **Materials**, v. 11, 2018.

LAKHERWAL, D. Adsorption of heavy metals: a review. **International Journal of Environmental Research and Development**, v. 4, p. 41-48, 2014.

LEHMLER, H.; LIU, B.; GADOGBE, M.; BAO, W. Exposure to Bisphenol A, Bisphenol F, and Bisphenol S in U.S. Adults and Children: The National Health and Nutrition Examination Survey 2013–2014. **ACS Omega**, v. 3, p. 6523-6532, 2018.

LI, F. T.; YANG, H.; ZHAO, Y.; XU, R. Novel modified pectin for heavy metal adsorption. **Chinese Chemical Letter**, v. 18, n. 3, p. 325-328, 2007.

LIMA, D. R. S.; TONUCCI, M. C.; LIBÂNIO, M.; AQUINO, S. F. Fármacos e desreguladores endócrinos em águas brasileiras: ocorrência e técnicas de remoção. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 22, n. 6, p. 1043-1054, 2017.

MA, S.; LI, T.; LIU, X.; ZHU, J. Research progress on bio-based thermosetting resins. **Polymer International**, v. 65, p. 164-173, 2016.

MACEDO, O. W. A. de O. **Avaliação da cadeia produtiva da laranja [citrus sinensis (L.) osbeck] nos municípios de iranduba, manacapuru, manaus e rio preto da eva no estado do Amazonas**. Dissertação (Mestrado) - INPA, Manaus, 2015.

MARABEZI, K. **Estudo Sistemático das reações envolvidas na determinação dos teores de lignina e holocelulose em amostras de Bagaço e Palha de Cana-de-açúcar**. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química de São Carlos - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

MEDEIROS, M. D. R. **Propriedades mecânicas de compósitos de PVC reciclado reforçados com fibras de sisal e de Nylon-6**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2006.

MEEKER, J. D.; EHRLICH, S.; TOTH, T. L.; WRIGHT, D. L.; CALAFAT, A. M.; TRISINI, A. T.; YE, X.; HAUSER, R. Semen quality and sperm DNA damage in relation to urinary bisphenol A among men from an infertility clinic. **Reproductive Toxicology**, v. 30, n. 4, p. 532-539, 2010.

MOHAMMAD-KHAH, A.; ANSARI, R. Activated Charcoal: Preparation, characterization and Applications: A review article. **International Journal of ChemTech Research**, v. 1, n. 4, p. 859-864, 2009.

MOTHÉ, C. G.; ARAUJO, C. R. Caracterização Térmica e Mecânica de Compósitos de Poliuretano com Fibras de Curauá. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, nº 4, p. 274-278, 2004.

MORDOR INTELLIGENCE. **Mercado de Bisfenol-A (BPA) – Crescimento, tendências, impacto do covid-19 e previsões (2023 – 2028)**, 2023.

MUHAMAD, M. S.; SALIM, M. R.; LAU, W. J.; YUSOP, Z. A review on bisphenol A occurrences, health effects and treatment process via membrane technology for drinking water. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 12, p. 11549-11567, 2016.

NALDZHIEV, D; MUMOVIC, D. STRLIC, M. Polyurethane insulation and household products – A systematic review of their impact on indoor environmental quality. **Building and Environment**, v. 169, 2020.

NARCISO, J. An assessment of methods to clean citrus fruit surfaces. **Proceedings of the Florida State Horticultural Society**, v. 118, p. 437-440, 2005.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 2ª ed. Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará. Fortaleza. 2020.

NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION. **PubChem Compound Summary for CID 6623, Bisphenol A**. PubChem, disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Bisphenol-A>. Acesso em 20 fev. 2022.

NDABIGENGESERE, A., NARASIAH, K.S.; TALBOT, B.G. Active Agents and Mechanism of Coagulation of Turbid Waters Using *Moringa-Oleifera*. **Water Research**, v. 29, p. 703-710, 1995.

NUNES, D. H.; LEHFIELD, L. de S. Bioeconomia e direito: propostas de aprimoramento de marcos regulatórios para a segurança jurídica do desenvolvimento sustentável. **Anais do V Congresso Brasileiro De Processo Coletivo e Cidadania**. Ribeirão Preto, n. 5, p. 949-967, out. 2017.

OLIVEIRA, G K. de. **Estudo do comportamento degradativo do policarbonato aditivado sob ação da radiação ultravioleta**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Materiais) – Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 2020.

OLUBAJO, O. O.; ODEY, O. A.; ABDULLAHI, B. Potential of Orange Peel Ash as a Cement Replacement Material. **Traektoriâ Nauki = Path of Science**, v. 5, n. 7, p. 2009-2019, 2019.

ORTIZ, N. **Estudo da utilização de magnetita como material adsorvedor dos metais Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} e Cd^{2+} em solução**. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2000.

S.A. PAUL, A. BOUDENNE, L. IBOS, Y. CANDAU, K. JOSEPH, S. THOMAS, Effect of fiber loading and chemical treatments on thermophysical properties of banana fiber/polypropylene commingled composite materials, **Composites: Part A**, v. 39, p. 1582–1588, 2008.

PASSO, J. A.; MERLO, A. A.; ECCHER, J.; BECHTOLD, I. H.; KELLY, S. M. Síntese e caracterização de copolímeros de cadeia lateral derivados de acrilatos de 4,5-dihidroisoxazol e do (-)-mentol. **Quim. Nova**, v. 35, n. 8, p. 1527-1533, 2012.

RABELLO, M. S. **Estrutura e propriedades de polímero**. 1. ed, Campina Grande, PB: Ed. do autor, 2021.

RANOTE, S.; KUMAR, D.; KUMARI, S.; KUMAR, R.; CHAUHAN, G. S., JOSHI, V. Green synthesis of Moringa oleifera gum-based bifunctional polyurethane foam braced with ash for rapid and efficient dye removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 361, p. 1586-1596, 2019.

RANDALL, D.; LEE, S. **The Polyurethanes Book**, first ed., Wiley, New York, 2003.

RANGABHASHIYAM, S.; ANU, N; SELVARAJU, N. Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, p. 629-641, 2013.

RAZERA, I. A. T. **Fibras lignocelulósicas como agente de reforço de compósitos de matriz fenólica e lignofeólica**. Tese (Doutorado em Ciências Físico - Química) Instituto de Química de São Carlos - Universidade de São Paulo (USP), São Carlos, 2006.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. **The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation**. University of Illinois: Chicago, 2004.

REINHARDT, D. H. R. C.; LIMA, M. A. C.; SERRANO, L. A. L.; SOUZA, J. S.; SANTANA, M. do A.; STUCHI, E. S.; GIRARDI, E. A.; OLIVEIRA, A. M. G.; GERUM, A. F. A. A.; FILHO, M. A. C.; CARVALHO, J. E. B.; SOARES FILHO, W. S. Desenvolvimento e sustentabilidade na fruticultura de exportação. **Tecnologias poupa-terra**, capítulo 2, p. 19-42, Brasília, DF: Embrapa, 2021.

REZZADORI, K.; BENEDETTI, S. Proposições para Valorização de Resíduos do Processamento do Suco de Laranja. **2nd International Workshop | Advances in cleaner production**. São Paulo, mai. 2009.

RIVERA-ARMENTA, J.; HEINZE, T.; MENDOZA-MARTÍNEZ, A. New polyurethane foams modified with cellulose derivatives. **European Polymer Journal**, v. 40, p. 2803-2812, 2004.

RUBIN, B. S. Bisphenol A: An endocrine disruptor with widespread exposure and multiple effects. **J Steroid Biochem Mol Biol**, v. 2, n. 127, p. 27-34, 2011.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. John Wiley & Sons, 433 p., 1984.

SAKA, C.; SAHIN, O.; KÜÇÜK, M. M. Applications on agricultural and forest waste adsorbents for the removal of lead (II) from contaminated waters. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 9, n. 2, p. 379-394, 2012.

SALIBA, E. O. S.; RODRIGUEZ, N. M.; MORAIS, S. A. L.; PILÓVELOSO, D. Ligninas- métodos de obtenção e caracterização química. **Ciências Rural**, v. 31, n. 5, p. 917-928, 2001.

SANTOS, C. M. **Uso de cascas de laranja como adsorvente de contaminantes no tratamento de água**. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual Paulista. Campus Experimental de Sorocaba, Sorocaba, 2015.

SANTOS, C. M.; MORAIS, L. C. Parâmetros termodinâmicos da casca de laranja desidratada. **Química Nova**, v. 38, n. 4, p. 488-492, 2015.

SANTOS, R. F.; ALSINA, O. L.; LIMA, A. S.; SANTOS, W. R.; MENDONÇA, L. R. Adsorção de Bário (II) por casca de laranja oriundo da indústria de suco. **18ª Semana de Pesquisa da Universidade Tiradentes**. “A prática interdisciplinar alimentado a Ciência”. Anais. 2016.

SARDON, H.; PASCUAL, A.; MECERREYES, D.; TATON, D.; CRAMAIL, H.; HEDRICK, J. L. Synthesis of Polyurethanes Using Organocatalysis: A Perspective. **Macromolecules**, v. 48, p. 3153-3165, 2015.

SARIER, N.; ONDER, M. Thermal characteristics of polyurethane foams incorporated with phase change materials. **Thermochimica Acta**, v. 454, p. 90-98, 2007.

SEACHRIST, D. D.; BONK, K. W.; HO, S. M.; PRINS, G. S.; PRINS, G. S.; SOTO, A. M.; KERI, R. A. A review of the carcinogenic potential of bisphenol A. **Reprod Toxicol**, v. 59, p. 167-182, 2016.

SHAREEF, A.; ANGOVE, M. J.; WELLS, J. D.; JOHNSON, B. B. Aqueous solubilities of estrone, 17 β -estradiol, 17 α -ethynylestradiol, and bisphenol A. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 51, n. 3, p. 879-881, 2006.

SKLENIČKOVÁ, K.; ABBRENT, S.; HALECKÝ, M.; KOČÍ, V.; BENEŠ, H. Biodegradability and ecotoxicity of polyurethane foams: A review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 52, n. 2, p. 157-202, 2022.

SIEN, W. C.; BADRI, K. H. Chemical Analyses of Palm Kernel Oil-Based Polyurethane Prepolymer. **Materials Sciences and Applications**, v. 3, p. 78-86, 2012.

SITTINUN, A.; PISITSAK, P.; UMMARTYOTIN, S. Improving the oil sorption capability of porous polyurethane composites by the incorporation of cellulose fibers extracted from water hyacinth. **Composites Communications**, v. 20, ago. 2020.

SILVA, P. S.; TREVIZAM, C. J.; GOMES, H. A. S.; LANÇA, T. Otimização no processo de produção de espumas de poliuretano. **Revista Engenho**, v. 12, n. 1, p. 164-182, 2012.

SILVERSTEIN, R.M., WEBSTER, F.X., KIEMLE, D.J. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. John Wiley & Sons, New York, 1994.

SOARES, M. S. **Síntese e caracterização de espumas de poliuretano para imobilização de células íntegras e aplicação na síntese de biodiesel**. Dissertação (Mestrado em Química) – Escola de Engenharia de Lorena – Universidade de São Paulo, Lorena, 2012.

SOMARATHNA, H. M. C. C.; RAMAN, S. N.; MOHOTTI, D.; MUTALIB, A. A.; BADRI, K. H. The use of polyurethane for structural and infrastructural engineering applications: A state-of-the-art review. **Construction and Building Materials**, v. 190, p. 995-1014, 2018.

SONI, H., PADMAJA, P. Palm shell based activated carbon for removal of bisphenol A: an equilibrium, kinetic and thermodynamic study. **Journal of Porous Materials**, v. 21, n. 3, p. 275-284, 2014.

SOUZA, D. R. S. **Síntese e caracterização de poliuretano à base de Poli(ϵ -Caprolactona) reforçado com nanocristais de celulose**. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Química, 2013.

SOUZA, E. S.; SOUZA, E. S.; ALMEIDA, M. M. **Utilização da farinha da casca de laranja como bioadsorvente em efluentes têxteis**. CONAPESC, Anais, 2018.

SOUZA, F. M.; KAHOL, P. K., GUPTAR. R. K. Introduction to Polyurethane Chemistry. Polyurethane Chemistry: Renewable Polyols and Isocyanates. **ACS Symposium Series**, v. 1380, p. 1-24, 2021.

SOUZA, J. V. T. M. et al. Adsorção de cromo (III) por resíduos de laranja in natura e quimicamente modificados. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 33, n. 1, p. 03-16, 2012.

SZICHER, M. **Szycher's Handbook of Polyurethanes**, 2nd ed., CRC Press, New York, 2012.

TARAPORE, P.; YING, J.; OUYANG, B.; BURKE, B. et al. Exposure to bisphenol A correlates with early-onset prostate cancer and promotes centrosome amplification and anchorage-independent growth in vitro. **PLoS One**, v. 9, n. 3, p. e90332, 2014.

TORRES-GARCÍA, E. Thermo-kinetics study of orange peel in air. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 98, p. 309-315, 2009.

URBINA, L.; ALONSO-VARONA, A.; SARALEGI, A.; PALOMARES, T.; ECEIZA, A.; CORCUERA, M. A.; RETEGI, A. Hybrid and biocompatible cellulose/polyurethane nanocomposites with water-activated shape memory properties. **Carbohydrates Polymers**, v. 216, p. 89-96, 2019.

VILAR, W. D. **Química e Tecnologia dos Poliuretanos**, 3ª edição, Rio de Janeiro: Vilar Consultoria, 2002.

WEBER, A.; MOREIRA, D. P.; MELO, R. M. C.; VIEIRA, A. B. C.; PRADO, P. S.; SILVA, M. A.N.; BAZZOLI, N.; RIZZO, E. Reproductive effects of oestrogenic endocrine disrupting chemicals in *Astyanax rivularis* inhabiting headwaters of the Velhas River, Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 592, p. 693-703, 2017.