UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

Biodegradação de Poliuretano Derivado do Óleo de Mamona

José Marcelo Cangemi

Tese apresentada ao Instituto de
Química de São Carlos, da
Universidade de São Paulo, para
obtenção do título de Doutor em
Ciências (Química Analítica)

Orientador: Prof. Dr. Gilberto Orivaldo Chierice

São Carlos

2006

**“É justamente a possibilidade de realizar um sonho
que torna a vida interessante”
(autoria desconhecida)**

À minha esposa Esther,

Pela paciência e compreensão da minha ausência em casa durante a realização deste trabalho. Pelo amor e abraços nas horas difíceis.

Ficará para sempre na minha memória o seu brilho nos olhos durante as minhas conquistas.

AGRADECIMENTOS

À minha mãe, Néia,

que sempre me incentivou nos estudos, com amor, carinho e dedicação.

Ao meu pai, Antônio,

pelo amor, exemplo de dignidade e determinação.

Às minhas irmãs, Rita e Luciana,

pela alegria de tê-las em minha vida.

Aos meus filhos Bernardo e Marcela,

presentes de Deus, aos quais estendo as alegrias desta vitória.

A todos os familiares,

que de uma maneira ou de outra contribuíram na realização deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Gilberto O. Chierice, mais que um orientador um grande amigo e incentivador deste doutorado, a quem eu agradeço as oportunidades oferecidas.

À Prof. Dr. Antonia Marli dos Santos, docente do Departamento de Bioquímica e Microbiologia do Instituto de Biociências da UNESP (DBM/IB-UNESP), em Rio Claro-SP, a quem agradeço a amizade, energias positivas e a grande contribuição neste trabalho, dada através de idéias, sugestões e acompanhamento, sem os quais o mesmo não teria sido possível.

Ao Prof. Dr. Salvador Claro Neto, a quem serei sempre grato pela confiança e pelo estímulo em mim depositados. Em particular pelo auxílio nas análises térmicas e análise dos resultados.

À Prof. Dr. Cecília Laluce, docente do Instituto de Química da UNESP – Araraquara, minha orientadora de Iniciação Científica e quem na verdade iniciou essa coisa toda.

À Prof. Dr. Eny Maria Vieira, pela oportunidade do estágio docência (PAE), que muito contribuiu na minha formação. Obrigado pela atenção, amizade e carinho.

À Prof. Dr. Elisabete Frollini, pelos ensinamentos na área de polímeros (Tópicos em Polímeros II) e também pela ajuda na interpretação dos espectros IV deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Marco Antônio Verzola, coordenador dos cursos de Química e Engenharia Química da UNIFRAN, que gentilmente cedeu seus laboratórios durante as medidas espectrofotométricas.

Ao Prof. Dr. Carlos Henrique Gomes Martins, pesquisador da UNIFRAN – Laboratório de Pesquisas Microbiológicas, na identificação dos microrganismos.

Aos amigos de república, Hallen (alavanca), Batista, Marcelo e Fabiani, sempre presentes no dia-dia, dando força e sugestões. Pelos bons momentos proporcionados.

À Daniele, pela amizade, dedicação, parceria na troca de informações e auxílio na interpretação dos dados.

Membros do GQATP e LATEQS: Sandra, Gabriela (Gabi), Amanda, Priscila, Rita, Milena, Luciana, Ivana, Rogério (Royal), Toni, Felipe e Sidney (Pooh), pelo prazer da convivência diária.

Ao Prof. Dr. Éder Tadeu Gomes Cavalheiro e ao técnico Luiz A. Ramos, pelas análises térmicas do grupo LATEQS.

Aos técnicos do CAQI, Carlos Alberto (Bento) e Mauro, que contribuíram, respectivamente, nas análises de MEV e IV.

AGRADECIMENTOS

Aos técnicos do Departamento de Bioquímica e Microbiologia do Instituto de Biociências da UNESP (DBM/IB-UNESP) - Rio Claro-SP: Luiz, Inês, Beto, Luiza, Fátima e Carmem, pelo auxílio na parte de microbiologia.

Ao Toninho, sempre presente no laboratório com sua simpatia.

Às funcionárias da seção de pós-graduação, Sílvia, Daniele e Andréia, sempre tão prestativas e atenciosas.

A todas as bibliotecárias do IQSC-USP, pela constante disposição em me ajudar.

A Leny Pimenta, amiga e desde sempre grande incentivadora deste projeto.

Ao curtume Tropical de Franca – SP, pelo fornecimento do corante.

À Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES, pelo suporte financeiro.

A Deus, pela vida e pelas oportunidades a mim oferecidas.

SUMÁRIO

SUMÁRIO	i
LISTA DE FIGURAS	iv
LISTA DE TABELAS	viii
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES	x
RESUMO	xii
ABSTRACT	xiii

CAPÍTULO I

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Apresentação	1
1.2 Espumas de Poliuretano	4
1.2.1 Histórico	4
1.2.2 Síntese das Espumas de Poliuretano	5
1.2.3 Matérias-primas	6
1.2.4 Espuma de Poliuretano Obtida a Partir de Óleo Vegetal	8
1.2.5 Extração com Poliuretanos	9
1.2.6 A Importância dos Poliuretanos na Vida Moderna	11
1.3 Biodegradação	14
1.3.1 A Era dos Plásticos	14
1.3.2 Alternativas para Minimizar os Impactos Decorrentes dos Resíduos Plásticos	16
1.3.2.1 Incineração	16
1.3.2.2 Reciclagem	17
1.3.2.3 Plásticos Biodegradáveis	18
1.3.3 Biodegradação de Polímeros	21
1.3.4 Biodegradação de Poliuretanos	25
1.4 Curtumes	28
1.4.1 O Problema da Escassez da Água	28
1.4.2 Curtimento do Couro	28
1.4.3 Impacto Ambiental dos Curtumes	31
1.5 Corantes	32

1.5.1	Histórico.....	32
1.5.2	A Química e as Cores.....	34
1.5.3	Corante C.I. Acid Orange 61	35
1.5.4	Impacto Ambiental dos Corantes	37
1.5.5	Métodos de Remoção de Corantes.....	38
1.6	Processo de Adsorção	39
CAPÍTULO II		
2	PARTE EXPERIMENTAL	42
2.1	Introdução	42
2.1.1	Espumas de Poliuretano	43
2.1.2	Microrganismos	44
2.1.3	Meio de Cultivo	45
2.1.4	Isolamento dos Microrganismos	45
2.2	Técnica da Zona do Halo	46
2.2.1	Meios Sólidos para Teste da Zona do Halo	48
2.2.2	Preparação das Placas	48
2.2.3	Forma de Medida	48
2.2.4	Taxa de Zona de Crescimento.....	49
2.3	Biodegradação das Espumas em Meio Específico.....	50
2.3.1	Material Polimérico.....	50
2.3.2	Meio de Inoculação e Degradação	50
2.3.3	Métodos Instrumentais	52
2.3.3.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	52
2.3.3.2	Análise Termogravimétrica (TG).....	53
2.3.3.3	Espectrometria de Absorção na Região do infravermelho (IV). 55	
2.4	Corante	57
2.4.1	Material Polimérico.....	57
2.4.2	Preparo das Soluções	58
2.4.3	Armazenagem das Soluções.....	59
2.4.4	Métodos Instrumentais	59
2.4.4.1	Espectrometria de Absorção UV/Vis.....	59
2.4.4.2	Medida do pH.....	61

2.4.5	Biodegradação das Espumas de Poliuretano após Adsorção/Dessorção do Corante	61
2.4.6	Caracterização das Espumas	62
CAPÍTULO III		
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
3.1	Biodegradação das Espumas de Poliuretano.....	63
3.1.1	Técnica da Zona do Halo	63
3.1.2	Espumas Biodegradadas.....	65
3.1.3	Espectrometria de Absorção na Região do Infravermelho (IV).....	66
3.1.4	Análise Termogravimétrica (TG).....	71
3.1.4.1	Termogravimetria Derivada (DTG)	72
3.1.4.2	Razão da Porcentagem (%) da Perda de Massa entre os Grupos de Interesse.....	77
3.1.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	80
3.2	Adsorção do Corante.....	86
3.2.1	Porcentagem de Adsorção do Corante C.I. Acid Orange 61 nas Espumas..	86
3.2.2	Absorbância Normalizada (A/A_0)	89
3.2.3	Efeito do pH	91
3.3	Biodegradação das Espumas após Adsorção/Dessorção do Corante.....	92
3.3.1	Espectrometria de Absorção na Região do Infravermelho (IV).....	93
3.3.2	Análise Termogravimétrica (TG).....	97
3.4	Biodegradação das Espumas de Poliuretano com Corante	102
3.5	Caracterização das Espumas de Poliuretano	110
3.6	Influência da Densidade e do Tamanho da Célula na Biodegradação das Espumas	115
CAPÍTULO IV		
4	CONCLUSÃO	122
4.1	Propostas de Trabalhos Futuros	124
5	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	126

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Fluxograma das etapas do trabalho desenvolvidas com a espuma de PU-vegetal	3
Figura 1.2 – Fluxograma das etapas do trabalho desenvolvidas com a espuma de PU-petróleo.....	3
Figura 1.3 – Etapas da síntese de espuma de poliuretano: (a) polioli e pré-polímero; (b) durante a mistura; (c) início da formação da espuma; (d) espuma depois de pronta	6
Figura 1.4 – Estrutura do polioli poliéter	7
Figura 1.5 – Estrutura do polioli poliéster	7
Figura 1.6 – Semente da planta <i>Ricinus communis</i> , a mamona	8
Figura 1.7 – Estrutura do triglicerídeo do ácido ricinoléico	9
Figura 1.8 – Exemplos de aplicações dos poliuretanos	12
Figura 1.9 – Consumo mundial de PU por seguimento	13
Figura 1.10 – Os plásticos se tornaram parte do nosso dia-dia	14
Figura 1.11 – Objetos plásticos descartados em um aterro sanitário	15
Figura 1.12 – Alternativas para minimizar o problema ambiental gerado pelos resíduos plásticos	16
Figura 1.13 – Etapas do mecanismo de biodegradação	23
Figura 1.14 – Etapas necessárias no curtimento do couro	30
Figura 1.15 – Estrutura do corante C.I. Acid Orange 61	36
Figura 2.1 – Técnicas utilizadas no acompanhamento da biodegradação	42
Figura 2.2 – Placas com colônias isoladas (a) Fun 1: <i>Aspergillus sp</i> (b) Fun 5: <i>Aspergillus sp</i> (c) Bac 1: <i>Chryseobacterium meningosepticum</i>	46
Figura 2.3 – Taxa da zona de crescimento do halo	49
Figura 2.4 – Meios de cultivo com as espumas, submetidas ao ataque de microrganismos	51
Figura 2.5 – Procedimento com as espumas submetidas ao teste de biodegradação.	52
Figura 2.6 – Diagrama de blocos usual de uma termobalança	54
Figura 2.7 – Esquema de um acessório ATR típico.....	56
Figura 2.8 – Acessório utilizado ATR 300	56

Figura 2.9 – Procedimento com as espumas submetidas à adsorção de corante.....	57
Figura 2.10 – Soluções do corante nas concentrações 10, 20, 30, 40, 50 e 60 mg L ⁻¹	59
Figura 2.11 – Fluxograma das etapas do experimento de biodegradação com as espumas submetidas à adsorção de corante	62
Figura 3.1 – Áreas dos halos formados (mm ²) em função do tempo (h)	63
Figura 3.2 – Espuma PU-vegetal 1: (a) controle (b) amostras submetidas ao ataque do microrganismo Bac 1	65
Figura 3.3 – Espuma PU-petróleo: (a) controle (b) amostras submetidas ao ataque do microrganismo Bac 1	66
Figura 3.4 – Espectros da espuma PU-vegetal 1, comparando o controle e as amostras submetidas ao ataque de microrganismos: (a) região entre 1500 e 500 cm ⁻¹ ; (b) região entre 2400 e 1200 cm ⁻¹	67
Figura 3.5 – Espectros da espuma PU-petróleo, comparando o controle e as amostras submetidas ao ataque de microrganismos: (a) região entre 1500 e 500 cm ⁻¹ ; (b) região entre 2400 e 1200 cm ⁻¹	68
Figura 3.6 – Curvas TG e DTG da decomposição térmica da espuma PU-vegetal 1	73
Figura 3.7 – Curvas TG e DTG da decomposição térmica da espuma PU-petróleo .	74
Figura 3.8 – Curvas termogravimétricas: (a) controle e amostras de espuma PU- vegetal 1 submetidas ao ataque de microrganismos; (b) respectivas curvas DTG	75
Figura 3.9 – Curvas termogravimétricas: (a) controle e amostras de espuma PU- petróleo submetidas ao ataque de microrganismos; (b) respectivas curvas DTG	76
Figura 3.10 – Obtenção da razão da % de massa do grupo uretano em função da função química: (a) curvas TG e DTG da amostra com marcação do início e fim da perda de massa de cada grupo; (b) obtenção da % de perda de massa final e inicial para cada grupo, com cálculo da variação (Δ) da % de perda de massa .	78
Figura 3.11 – Micrografias das espumas (60 x): (a) PU-vegetal 1; (b) PU-petróleo.	82
Figura 3.12 – Micrografias da espuma PU-vegetal 1 (70 x): (a) controle; (b) amostra submetida ao ataque do microrganismo Fun 5.....	83

Figura 3.13 - Micrografias de amostra da espuma PU-vegetal 1 submetida ao ataque do microrganismo Fun 5: (a) região de desgaste semelhante a halo (500 x); (b) região de desgaste semelhante a teia (1000 x)	84
Figura 3.14 – Micrografias da espuma PU-vegetal 1: (a) controle (10000 x); (b) amostra submetida ao ataque do microrganismo Bac 1 (1000 x)	85
Figura 3.15 – Comparativo entre a curva padrão e as obtidas após adsorção.....	86
Figura 3.16 – Porcentagem (%) de adsorção do corante nas espumas, em diferentes concentrações	88
Figura 3.17 – Curvas da absorbância normalizada (A/A_0) em função do tempo de adsorção do corante em várias concentrações: (a) espuma PU-vegetal 1; (b) espuma PU-petróleo	90
Figura 3.18 – Espectros da espuma PU-vegetal 1 com corante retirado, espuma PU-vegetal 1 controle e corante C.I. Acid Orange	93
Figura 3.19 – Espectros da espuma PU-vegetal 1 após o processo adsorção/dessorção do corante, comparando o controle e as amostras submetidas ao ataque de microrganismos: (a) região entre 1500 e 500 cm^{-1} ; (b) região entre 2400 e 1200 cm^{-1}	95
Figura 3.20 – Espectros da espuma PU-petróleo após o processo adsorção/dessorção do corante, comparando o controle e as amostras submetidas ao ataque de microrganismos: (a) região entre 1500 e 500 cm^{-1} ; (b) região entre 2400 e 1200 cm^{-1}	96
Figura 3.21 - Curvas termogravimétricas das espumas após o processo adsorção/dessorção do corante: (a) controle e amostras da espuma PU-vegetal 1 submetidas ao ataque de microrganismos; (b) respectivas curvas DTG.....	99
Figura 3.22 – Curvas termogravimétricas das espumas após o processo adsorção/dessorção do corante: (a) controle e amostras da espuma PU-vegetal 1 submetidas ao ataque de microrganismos; (b) respectivas curvas DTG.....	100
Figura 3.23 – Espectros da espuma PU-vegetal 1 com corante, comparando o controle e as amostras submetidas ao ataque de microrganismos: (a) região entre 1500 e 500 cm^{-1} ; (b) região entre 2400 e 1200 cm^{-1}	105
Figura 3.24 – Espectros da espuma PU-petróleo com corante, comparando o controle e as amostras submetidas ao ataque de microrganismos: (a) região entre 1500 e 500 cm^{-1} ; (b) região entre 2400 e 1200 cm^{-1}	106

Figura 3.25 – Curvas termogravimétricas da espuma PU-vegetal com corante: (a) controle e as amostras, submetidas ao ataque do microrganismo Bac 1; (b) respectivas curvas DTG	107
Figura 3.26 – Curvas termogravimétricas da espuma PU-petróleo com corante: (a) controle e as amostras, submetidas ao ataque do microrganismo Bac 1; (b) respectivas curvas DTG	108
Figura 3.27 – Micrografias da espuma PU-vegetal 1: (a) aumento 60 x; (b) aumento 100 x.....	111
Figura 3.28 – Micrografias da espuma PU-vegetal 2: (a) aumento 31 x; (b) aumento 60 x.....	112
Figura 3.29 – Micrografias da espuma PU-vegetal 3: (a) aumento 60 x; (b) aumento 100 x.....	113
Figura 3.30 – Micrografias da espuma PU-petróleo: (a) aumento 60 x; (b) aumento 100 x.....	114
Figura 3.31 – Espectros da espuma PU-vegetal 1, comparando o controle e as amostras submetidas ao ataque de microrganismos: (a) região entre 1500 e 500 cm^{-1} ; (b) região entre 2400 e 1200 cm^{-1}	116
Figura 3.32 – Espectros da espuma PU-vegetal 2, comparando o controle e as amostras submetidas ao ataque de microrganismos: (a) região entre 1500 e 500 cm^{-1} ; (b) região entre 2400 e 1200 cm^{-1}	117
Figura 3.33 – Espectros da espuma PU-vegetal 3, comparando o controle e as amostras submetidas ao ataque de microrganismos: (a) região entre 1500 e 500 cm^{-1} ; (b) região entre 2400 e 1200 cm^{-1}	118

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 – Alguns artigos significativos na área de biodegradação de polímeros..	24
Tabela 2.1 – Condições de trabalho utilizadas na análise térmica.....	54
Tabela 3.1 – Taxas das zonas de crescimento do halo em $\mu_{\max}$ (mm ² /h).....	64
Tabela 3.2 – Absorção no infravermelho de grupos químicos orgânicos de interesse neste trabalho	69
Tabela 3.3 – Etapas de decomposição da espuma PU-vegetal 1.....	71
Tabela 3.4 – Etapas de decomposição da espuma PU-petróleo	72
Tabela 3.5 – Porcentagem (%) das perdas de massa dos grupos uretano e éster (espuma PU-vegetal 1) e suas respectivas razões	79
Tabela 3.6 – Porcentagem (%) das perdas de massa dos grupos uretano e éter (espuma PU-petróleo) e suas respectivas razões.....	79
Tabela 3.7 – Porcentagem (%) de adsorção do corante, após 45 dias de contato com as espumas.....	88
Tabela 3.8 – Medidas de pH das soluções do corante nas diversas concentrações: controle, soluções colocadas em contato com amostra da espuma PU-vegetal 1 e espuma PU-petróleo, após 45 dias de experimento	91
Tabela 3.9 – Porcentagem (%) das perdas de massa dos grupos uretano e éster (espuma PU-vegetal 1) e suas respectivas razões	101
Tabela 3.10 – Porcentagem (%) das perdas de massa dos grupos uretano e éter (espuma PU-petróleo) e suas respectivas razões.....	101
Tabela 3.11 – Porcentagem (%) das perdas de massa dos grupos uretano e éster (espuma PU-vegetal 1) e suas respectivas razões, comparando as espumas: controle, amostra com corante dessorvido e amostra com corante.....	109
Tabela 3.12 – Porcentagem (%) das perdas de massa dos grupos uretano e éter (espuma PU-petróleo) e suas respectivas razões, comparando as espumas: controle, amostra com corante dessorvido e amostra com corante.....	109
Tabela 3.13 – Dados referentes à caracterização das espumas de poliuretano (vegetal e petróleo)	110

Tabela 3.14 – Porcentagem das perdas de massa dos grupos uretano e éster e suas respectivas razões (a) espuma PU-vegetal 1 (b) espuma PU-vegetal 2 (c) espuma PU-vegetal 3	119
--	-----

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

$\mu_{\max}$	Taxa de zona de crescimento máxima
μ_A	Taxa de zona de crescimento
A/A_0	Absorbância normalizada
Abiquim	Associação Brasileira de Química
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATR	Refletância Total Atenuada
Bac 1	<i>Chryseobacterium meningosepticum</i>
d	Densidade
DTG	Termogravimetria Derivada
FDA	Food and Drug Administration
FTIR	Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier
Fun 1	<i>Aspergillus sp</i>
Fun 5	<i>Aspergillus sp</i>
GQATP	Grupo de Química Analítica e Tecnologia de Polímeros
h	Altura
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
IV	Radiação no infravermelho
m	Massa
MDI	Difenilmetano diisocianato
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PHA	Poli(hidroxialcanoato)
PU	Poliuretano

PVC	Cloreto de polivinila
r	Raio
TDI	Tolueno diisocianato
TG	Termogravimetria
UV/Vis	Ultravioleta/Visível
V	Volume

RESUMO

O meio ambiente requer polímeros que possam ser degradados e desapareçam por completo pela atuação de vários fatores ambientais, incluindo microrganismos. No presente trabalho estudou-se a biodegradação de espumas de poliuretano obtidas a partir do óleo de mamona, um material renovável e de origem natural, e que se constitui de uma alternativa viável para a substituição das tradicionais espumas de PU. O acompanhamento da biodegradação foi realizado para a espuma PU-vegetal e PU-petróleo, através das seguintes técnicas: zona de halo, microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise termogravimétrica (TG) e espectrometria na região de absorção do infravermelho por transformada de Fourier, utilizando acessório de refletância total atenuada (FTIR – ATR). Outras etapas do trabalho envolveram a realização de testes de biodegradação em espumas utilizadas na adsorção de um azocorante utilizado em curtumes (C.I. Acid Orange 61) e o estudo da biodegradação do material polimérico quando se realizam modificações em sua estrutura. As várias técnicas utilizadas indicaram mudança na estrutura química da espuma de origem vegetal após o ataque de microrganismos, caracterizando um processo de biodegradação; o mesmo não ocorreu com a espuma derivada do petróleo, indicando a manutenção da estrutura da macromolécula.

ABSTRACT

The environment requires polymers that can be completely biodegraded through the action of several environmental factors, including microorganisms. The present work studied biodegradation of polyurethane foam obtained from castor oil, a renewable natural material, constituting a viable alternative to traditional PU foams. Biodegradation was compared for castor oil PU and conventional petroleum PU, using the following techniques: halo zone, scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetric analysis (TG), and Fourier-transform infrared spectroscopy with accessory for attenuated total reflectance (FTIR – ATR). Other steps in the work involved biodegradation testing for foams utilized in the adsorption of a tanning dye (C.I. Acid Orange 61) and the study of biodegradation in polymer material when submitted to structural modification. Utilization of these techniques indicated change in the chemical structure of the vegetable origin foam after undergoing attack by microorganisms, characterizing a biodegradable process. Petroleum derived foam did not show the same good results, indicating the retention of the macromolecular structure.

OBJETIVO

Este trabalho tem por objetivo o estudo da biodegradação de espuma de poliuretano obtida a partir do óleo de mamona, uma fonte renovável de energia, utilizando técnicas analíticas. É importante lembrar que as espumas utilizadas podem vir a substituir as espumas comerciais derivadas do petróleo, uma fonte não renovável de energia e que levam séculos para serem incorporadas ao meio ambiente.

Neste trabalho, também se utilizou a espuma de poliuretano como adsorvente do azocorante C.I. Acid Orange 61, composto mutagênico e carcinogênico, utilizado em curtumes. Após dessorção, as espumas foram submetidas à biodegradação, tendo os resultados demonstrado que o processo citado não impede a ação dos microrganismos.

Com os resultados obtidos, espera-se ter contribuído com soluções que agredam menos o meio ambiente, seja pelo uso de um material biodegradável, ou seja pela remoção de um contaminante de efluentes industriais pelas espumas.

1 INTRODUÇÃO

1.1 Apresentação

Em 1947, Bayer produziu os primeiros polímeros utilizando as reações de síntese dos uretanos, proposta por Wurtz em 1849, e desde então, a quantidade de materiais desenvolvidos a partir deste tipo de polimerização cresceu enormemente, a ponto de abranger diferentes segmentos de aplicação, nos diversos ramos da indústria. A versatilidade em se obter materiais com propriedades diferentes fez com que os poliuretanos se tornassem um dos principais polímeros do século XX e um negócio de muitos bilhões de dólares.

Por outro lado, tem-se a necessidade cada vez maior de polímeros biodegradáveis, já que o uso dos mesmos tende a crescer na vida diária da população, pois novas aplicações surgem com frequência. O polímero em estudo possui, em sua estrutura molecular, segmentos poliésteres provenientes do óleo vegetal, que o torna suscetível ao ataque de microrganismos. Para os testes de biodegradação, utilizaram-se microrganismos extraídos de agente biológico degradador de gordura.

Neste trabalho realizou-se o acompanhamento da biodegradação de espuma de poliuretano obtida a partir do óleo de mamona, desenvolvida pelo Grupo de Química Analítica e Tecnologia de Polímeros (GQATP) – USP – São Carlos, que desde 1984 desenvolve pesquisa nesta área. Também testou-se a capacidade desta espuma em adsorver um corante, de natureza mutagênica e carcinogênica, encontrado em efluentes de curtumes, com seguidos testes de biodegradação das

amostras após dessorção. Nas Figuras 1.1 e 1.2, apresentam-se fluxogramas com as etapas desenvolvidas nesta tese.

- **Capítulo I: Introdução**

É apresentada uma revisão sobre aspectos históricos, importância e aplicações das espumas de poliuretano, biodegradação, curtumes, corantes, impacto ambiental e os processos desenvolvidos para a retirada dos corantes dos efluentes industriais.

- **Capítulo II: Parte Experimental**

São descritos os reagentes, equipamentos, técnicas e procedimentos adotados nos experimentos.

- **Capítulo III: Resultados e Discussão**

São apresentados os resultados e as respectivas discussões.

- **Capítulo IV: Conclusão**

Apresentação das conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

Figura 1.1 – Fluxograma das etapas do trabalho desenvolvidas com a espuma de PU-vegetal

Figura 1.2 – Fluxograma das etapas do trabalho desenvolvidas com a espuma de PU-petróleo

1.2 Espumas de Poliuretano

1.2.1 Histórico

Em 1848, Wurtz descobre o uretano (ou uretana), produto da reação química entre um grupo isocianato e um grupo hidroxila.

No entanto, esta descoberta somente teve aplicação comercial em 1947, quando Otto Bayer desenvolveu na Alemanha os primeiros polímeros de poliuretano. Nos anos 50 descobriu-se a fórmula exata para a confecção de espumas diversas de PU: flexíveis para colchões e acolchoados ou rígidas para aplicações técnicas. Nos anos 60, o uso de clorofluorcarbonos (CFC) como agente de expansão das espumas rígidas resultou no grande emprego deste material em isolamento térmico. Nos anos 70, as espumas semi-rígidas revestidas com materiais termoplásticos entraram de maneira definitiva na indústria automobilística ¹. Nos anos 80, houve crescimento da importância comercial dos poliuretanos devido à utilização de moldagem por injeção e reação (RIM). Nos anos 90, devido à preocupação com o meio ambiente, as indústrias renunciaram aos clorofluorcarbonos como propelente, considerados danosos à camada de ozônio terrestre ². Novos propelentes começaram a ser testados, como o dióxido de carbono (CO₂) ou ciclopentano.

1.2.2 Síntese das Espumas de Poliuretano

A polimerização dos uretanos ocorre quando se reage um composto com dois ou mais isocianatos com um poliol, ou seja, um álcool polifuncional.

Além da reação básica isocianato com hidroxila, durante a polimerização dos poliuretanos também podem ocorrer reações paralelas envolvendo os grupos isocianatos. Uma das mais comuns é a reação do isocianato com a água formando ácido carbâmico, que por sua vez, decompõe-se formando amina primária e dióxido de carbono (CO₂), podendo provocar a expansão do polímero ³. Catalisadores apropriados e surfactantes são utilizados com o objetivo de controlar a velocidade da reação e o tamanho das células ⁴.

Na Figura 1.3, tem-se a síntese de uma espuma de poliuretano: a mistura dos reagentes com a reação de formação do poliuretano, que infla devido ao gás liberado no meio reacional.

(a)

(b)

(c)

(d)

Figura 1.3 – Etapas da síntese de espuma de poliuretano: (a) polioli e pré-polímero; (b) durante a mistura; (c) início da formação da espuma; (d) espuma finalizada

1.2.3 Matérias-primas

Na fabricação dos poliuretanos utiliza-se principalmente di ou poli-isocianatos e os compostos de polioli. Além dessas matérias-primas, são normalmente

usados os agentes de cura, extensores de cadeia, agentes de expansão, catalisadores, agentes tensoativos, aditivos, cargas, entre outros ⁵.

No mercado são encontrados diversos tipos de isocianatos alifáticos e aromáticos. No entanto, cerca de 95% de todos os isocianatos consumidos são derivados do tolueno di-isocianato (TDI) e do difenilmetano diisocianato (MDI). O isocianato de maior consumo no mundo é o MDI ³.

Na fabricação de poliuretanos, utiliza-se uma grande variedade de polióis, como os polióis poliéteres, polióis poliésteres, óleo de mamona, polibutadieno líquido com terminação hidroxílica, entre outros. Cerca de 90% dos polióis utilizados na indústria de poliuretanos são poliéteres hidroxilados ². Nas Figuras 1.4 e 1.5 apresentam-se exemplos de polióis.

Figura 1.4 – Estrutura do poliálcool poliéter

Figura 1.5 – Estrutura do poliálcool poliéster

1.2.4 Espuma de Poliuretano Obtida a Partir de Óleo Vegetal

A espuma vegetal utilizada neste trabalho é derivada do óleo de mamona e foi desenvolvida pelo Grupo de Química Analítica e Tecnologia de Polímeros (GQATP) – USP – São Carlos. Trata-se de uma espuma diferenciada das que normalmente existem no mercado, por ser formulada a partir do óleo de mamona, que é uma matéria prima renovável e de origem natural ⁶. O óleo de mamona, que possui em sua composição 89,5% do triglicerídeo do ácido ricinoléico, é obtido da semente da planta *Ricinus communis*, encontrada em regiões tropicais e subtropicais, sendo muito abundante no Brasil ⁷. A planta foi trazida ao Brasil pelos portugueses, com a finalidade de utilizar seu óleo para iluminação e lubrificação de eixos de carroças.

Figura 1.6 – Semente da planta *Ricinus communis*, a mamona ⁸

Devido à presença do ácido ricinoléico, o óleo de mamona possui características químicas singulares, quando comparado à maioria dos óleos vegetais.

O ácido ricinoléico apresenta a peculiaridade de ser um dos poucos ácidos graxos naturais cuja estrutura química possui três grupos funcionais altamente reativos: o grupo hidroxila no 12º carbono, a insaturação no 9º carbono e o grupo carbonila no 1º carbono. Partindo-se do ácido ricinoléico, pode-se obter poliol poliéster, matéria-prima para a síntese dos poliuretanos.

Figura 1.7 – Estrutura do triglicerídeo do ácido ricinoléico

1.2.5 Extração com Poliuretanos

Nas últimas décadas um considerável progresso tem sido obtido no uso de espumas de poliuretano, com o objetivo de separação e pré-concentração. Data de 1970, com Bowen ⁹, o início do uso destas espumas para coletar e recuperar espécies orgânicas e inorgânicas de soluções aquosas. Como resultado, obteve-se duas classes de substâncias que foram fortemente extraídas pelas espumas. Num primeiro grupo, substâncias conhecidas por existirem em solução aquosa como moléculas livres com alto grau de polarização; num segundo grupo, ânions monovalentes também com alto grau de polarização (AuCl_3 , GaCl_3 , FeCl_3). Devido à simplicidade do aparato

requerido e da especificidade das extrações, foi considerada a utilidade das espumas em laboratórios analíticos e talvez em processos técnicos.

Em 1978, Braun e Farag ¹⁰ publicaram uma revisão sobre o uso das espumas de poliuretano em técnicas de separação, discorrendo sobre a utilização das mesmas em colunas, na substituição dos tradicionais suportes granulares utilizados nos sistemas cromatográficos.

Em alguns trabalhos ^{11, 12} foi testada a extração de compostos orgânicos por espumas de poliuretano, na tentativa de estabelecer uma relação de interação entre os grupos orgânicos presentes nos compostos e as espumas. Em outro estudo ¹³, foram abordados aspectos cinéticos e termodinâmicos da adsorção das espumas.

Segundo Oliveira ¹⁴, espumas de poliuretano suportando solventes extratores, compostos quelantes, grupos ancorados e resinas de troca iônica pulverizadas foram empregadas em operações em coluna e em batelada para a separação de várias espécies orgânicas e inorgânicas em soluções aquosas. Espumas tratadas foram utilizadas com sucesso na separação de inibidores de enzima e imunoabsorção de células.

Resultados têm demonstrado um comportamento positivo no uso das espumas de poliuretano na extração dos complexos de ouro ¹⁴, constituindo uma alternativa viável para a recuperação de ouro de minérios do metal (fontes primárias), ou de resíduos de processos de refino de ouro (fontes secundárias).

Na área ambiental, importantes trabalhos têm sido publicados utilizando-se espumas de poliuretano na remoção de compostos agressivos ao meio ambiente, como acaricidas ¹⁵, fenóis ^{16, 17}, corantes ^{18, 19, 20}, entre outros. Werbowesky e Chow ¹⁸ estudaram a extração de doze mono-azocorantes através de espumas de poliuretano, obtendo mais informações sobre o mecanismo de extração dos

compostos orgânicos, enquanto Chow *et al.*¹⁹ estudou e discutiu a sorção de vinte e nove corantes orgânicos e alguns indicadores, utilizando soluções aquosas e soluções 50% de metanol. Santos *et al.*²⁰ utilizou espumas de poliuretano flexíveis derivadas de óleo de mamona na remoção de corante utilizado na indústria têxtil, nome genérico C. I. Acid Red 57, onde as espumas adsorveram em média 90% do corante em solução.

Trabalhos recentes demonstram que as espumas de poliuretano vêm sendo utilizadas na extração de poluentes aquáticos, como o de El-Shahawi e Nassif²¹, que estudaram a cinética e as características de retenção de alguns nitrofenóis, demonstrando a atualidade desta metodologia analítica.

1.2.6 A Importância dos Poliuretanos na Vida Moderna

Com quase setenta anos, o poliuretano, composto patenteado pela atual companhia Bayer AG de Leverkusen (Alemanha), pode ser considerado um êxito entre os plásticos. Constitui-se em um material com extensa variedade de aplicações, empregado no setor da construção, na fabricação de mobiliário, como material isolante ou de acolchoado, na fabricação de calçados, como fibra têxtil e em indústrias automobilística, aeronáutica e naval¹.

Centenas de aplicações foram desenvolvidas para atender diversos segmentos de mercado, seja na forma de PU's flexíveis (colchões, estofamentos, assentos automotivos), PU's semi-rígidos (na indústria automobilística na forma de descansabracos, painéis, pára-choques) ou PU's rígidos (isolamento térmico de geladeiras, caminhões frigoríficos e painéis divisórios).

Figura 1.8 – Exemplos de aplicações dos poliuretanos ²

Analisando-se os dados de consumo mundial dos poliuretanos ²², tem-se que 29% de sua aplicação deve-se à área de mobiliário, sobretudo na confecção de assentos e colchões. O segundo lugar é ocupado pela construção civil, com 16%, seguido pela indústria automobilística, com 15%. Os dados completos com os consumos percentuais no ano de 2000, nos diferentes segmentos industriais são mostrados na Figura 1.9.

Figura 1.9 – Consumo mundial de PU por seguimento ²²

Atualmente, destacam-se estudos da aplicação dos poliuretanos obtidos a partir do óleo de mamona na medicina, como cimento ósseo, material para recuperação de falhas ósseas e material para confecção de próteses. O poliuretano utilizado neste trabalho é um material sintetizado pelo GQATP da USP de São Carlos e recebeu, em junho de 2003, a aprovação da Food and Drug Administration (FDA), a agência do governo norte-americano responsável pela liberação de novos alimentos e medicamentos. Esse certificado abre as portas para o maior mercado do mundo na área de saúde e garante visibilidade científica e comercial em todo o planeta ²³.

1.3 Biodegradação

1.3.1 A Era dos Plásticos

Se uma era é conhecida pelo material utilizado pelo homem para construir o mundo em que vive, assim como já se teve a Idade da Pedra, do Bronze e do Ferro, então agora podemos afirmar que se vive a Era dos Plásticos. Leves e resistentes, práticos e versáteis, duráveis e relativamente baratos, eles se tornaram parte do nosso dia-a-dia. Sem exagerar, excetuando-se alimentos, o ar e a água, no restante, praticamente todas as coisas com as quais temos contato em nosso cotidiano contém plástico na sua constituição, seja na totalidade ou em algumas partes (Figura 1.10). Ainda, hoje em dia quase tudo é embalado utilizando material plástico.

Figura 1.10 – Os plásticos se tornaram parte do nosso dia-dia ²⁴

Mas é justamente uma das maiores virtudes do plástico, a durabilidade, que se tornou nas últimas décadas também o seu “calcanhar-de-aquiles”. Polímeros sintéticos puros são geralmente resistentes ao ataque microbiano devido a uma série de fatores como dureza, absorção limitada de água e tipo de estrutura química. Ainda que os polímeros usados comercialmente possuam componentes como plastificantes, pigmentos, antioxidantes e lubrificantes (constituintes não poliméricos), que proporcionam ao material uma pequena suscetibilidade biológica²⁵, quando se pensa em tempo de biodegradação isso não chega a ser significativo. O que se constata é que, depois de descartado (Figura 1.11), o plástico permanece durante décadas ou mesmo séculos sem se degradar, agravando um dos sérios problemas da sociedade atual: o descarte de lixo.

Figura 1.11 – Objetos plásticos descartados em um aterro sanitário²⁶

Embora represente cerca de 6 a 7% em massa, os plásticos ocupam 30% do volume do lixo²⁷, o que contribui para que aumentem os custos de coleta, transporte

e disposição final. Conclusão: há quantidades enormes de objetos plásticos no lixo, e é urgente se pensar em possíveis soluções. Mas quais seriam elas?

1.3.2 Alternativas para Minimizar os Impactos Decorrentes dos Resíduos Plásticos

Entre as opções existentes para minimizar esse problema ambiental apresentam-se a incineração, a reciclagem e os plásticos biodegradáveis, conforme indicado na Figura 1.12.

Figura 1.12 – Alternativas para minimizar o problema ambiental gerado pelos resíduos plásticos

1.3.2.1 Incineração

É o termo usado para designar a combustão do lixo. Um incinerador apropriadamente projetado e operado permite que a redução de volume de material a

ser aterrado seja substancial. Em muitos países, a incineração é realizada para a conversão de resíduos plásticos em energia. Deve-se levar em conta que o valor energético dos plásticos é equivalente ao de um óleo combustível (37,7 MJ/kg) e, por esta razão, podem-se constituir em valiosa fonte energética ²⁸.

No entanto, a incineração ainda não está sendo utilizada em grande escala devido ao custo elevado e, em alguns casos, por ser potencialmente arriscada. Alguns plásticos, como o cloreto de polivinila (PVC), causam irritação ou então geram gases tóxicos quando queimados. A incineração do PVC, por exemplo, gera ácido clorídrico, substância tóxica e muito corrosiva.

1.3.2.2 Reciclagem

É uma forma de aproveitamento de resíduos plásticos de produtos descartados no lixo. Os materiais que se inserem nesta classe provêm de lixões, sistema de coleta seletiva, sucatas, etc. São constituídos pelos mais diferentes tipos de material e resinas, o que exige uma boa separação para poderem ser aproveitados.

Os programas de educação desenvolvidos nas escolas, comunidades e empresas, estão fornecendo suporte para a implantação de projetos de coleta seletiva, os quais, além de auxiliarem na geração de empregos e na conservação do meio ambiente, fornecem também matéria-prima de melhor qualidade para a indústria de reciclagem ²⁹. Noutra frente, trabalhos interessantes têm sido lançados nesta área, com o objetivo de auxiliar pesquisadores e empresários a separar os resíduos poliméricos por categorias, utilizando um procedimento sistemático de identificação ³⁰.

No caso dos termofixos, a boa notícia é que se tem encontrado soluções interessantes na tentativa de diminuir o impacto destes no meio ambiente: apesar de não poderem ser novamente moldados, estes ainda podem ser utilizados em outras aplicações, entrando como cargas inertes (após moagem), sendo incorporados na formulação de peças, como constituintes de asfalto, etc ³⁰.

Se por um lado se tem as vantagens, por outro também se tem dificuldades na implantação de tal modelo, dentre as quais se pode citar: escassez de empresas interessadas em comprar o material separado, dificuldade em separar corretamente os diversos tipos de plástico e a difícil tarefa de garantir um fornecimento contínuo de matéria-prima de boa qualidade aos compradores. Outra dificuldade reside no fato dos termoplásticos, apesar de poderem ser reprocessados várias vezes, apresentarem um limite de reciclagem, e a partir daí se tornarem um resíduo agressor ao meio ambiente.

1.3.2.3 Plásticos Biodegradáveis

Finalmente, se tem os plásticos biodegradáveis que, ao contrário dos sintéticos derivados do petróleo, sofrem biodegradação com relativa facilidade, sendo convertidos a substâncias mais simples existentes no meio ambiente, integrando-se totalmente à natureza ³¹. Uma substância é biodegradável se os microrganismos presentes no meio ambiente forem capazes de convertê-la a substâncias mais simples, existentes naturalmente neste meio ³².

A American Society for Testing and Materials (ASTM) ³³ define plástico biodegradável como sendo aquele que sofreu uma significativa mudança em sua

estrutura química sob condições ambientais específicas, resultando em perda de algumas propriedades, cujas alterações podem ser mensuradas por métodos padrões apropriados a plásticos e a aplicação em um período de tempo que determine sua classificação.

Albertsson e Karlsson ³⁴ sugerem quatro diferentes estratégias para a obtenção de plásticos biodegradáveis. São elas:

- a) uso de polímeros sintéticos, baratos e volumosos, com a adição de componentes biodegradáveis ou que sofram oxidação com facilidade;
- b) modificação química na cadeia principal de um polímero sintético, pela introdução de grupos hidrolisáveis ou oxidáveis;
- c) uso de polímeros biodegradáveis e seus derivados, como os poli(hidroxicanoato)s (PHAs), um dos mais estudados;
- d) síntese de novos polímeros que apresentem estruturas hidrolisáveis, como poliésteres, polianidridos e policarbonatos.

No caso específico do material polimérico utilizado neste trabalho, é possível enquadrá-lo na estratégia (d), sendo o mesmo derivado do óleo de mamona e que apresenta em sua estrutura a função éster. Pesquisas em torno do plástico biodegradável vêm ocorrendo em todo o mundo, onde se tem testado também o uso da cana-de-açúcar, beterraba, ácido láctico, milho e proteína de soja, entre outros ³⁵. Um diferencial a favor do óleo de mamona é o fato de que seu uso não interfere na cadeia alimentar, enquanto que o uso dos outros materiais citados sim.

Do ponto vista estritamente técnico, os plásticos biodegradáveis ainda não apresentam toda a versatilidade dos convencionais. As pesquisas recentes visam justamente aprimorar as características dos novos plásticos. Do ponto de vista econômico, eles ainda são mais caros que os derivados de petróleo (de duas a três

vezes), mas têm se mostrado especialmente competitivos em algumas aplicações, especialmente na área médica, graças à sua biocompatibilidade (compatibilidade com o organismo humano).

Voltando às espumas de poliuretano obtidas a partir do óleo de mamona, na composição química desse material existe uma cadeia de ácidos graxos cuja estrutura molecular está presente nas gorduras existentes no corpo humano; por isso mesmo, quando esse material é utilizado em implantes, as células não “enxergam” o mesmo como um corpo estranho e não o repelem³². Outra aplicação de sucesso dos plásticos biodegradáveis na área médica é como veículo para a liberação controlada de drogas em organismos, como hormônios: o recipiente plástico é degradado progressivamente e, com isso, a substância é absorvida pelo paciente no ritmo determinado pelas necessidades terapêuticas^{36, 37}.

Uma boa notícia vem da Alemanha, onde no começo de 2005 foi aprovada uma emenda da regulamentação de embalagens, que desobrigou os plásticos biodegradáveis do pagamento das taxas (selo verde) *Duales Sysrem Deutschland* até 2012³⁸. A emenda diminuiu, portanto, as taxas que incidem no país sobre os plásticos biodegradáveis, incentivo que deve incrementar a substituição dos plásticos tradicionais pelos biodegradáveis. Substituição que pode aumentar ainda mais, quando for autorizado o descarte dos plásticos biodegradáveis nos lixos para restos de comida, o lixo biológico. Isso favorecerá o uso crescente do material em embalagens.

O futuro dos plásticos se mistura um pouco com o próprio futuro da humanidade, e com certeza ainda muitos capítulos serão acrescentados nessa história.

1.3.3 Biodegradação de Polímeros

O estudo da biodegradação de polímeros tem dois caminhos opostos. De um lado, têm-se muitas aplicações onde a resistência dos materiais aos ataques biológicos é necessária. Nestas aplicações, o polímero é exposto ao ataque de vários microrganismos e deve resistir a estes o máximo possível. Implantes dentais, ortopédicos e outros implantes cirúrgicos são expostos ao ataque biológico no corpo humano. Isolantes e pinturas também são objetos de ataque de microrganismos. Para todas essas aplicações, espera-se que o polímero tenha uma longa vida útil; ele deve ser biorresistente. Felizmente, a maior parte dos polímeros sintéticos de alta massa molecular desempenha esta necessidade, e o problema se restringe à seleção dos aditivos utilizados na manufatura dos mesmos, os quais devem ser satisfatoriamente biorresistentes ou de natureza fungicida ou bactericida ³⁹.

Por outro lado, tem-se uma necessidade cada vez maior de plásticos biodegradáveis, já que o meio ambiente requer polímeros que possam ser degradados e desapareçam por completo pela ação de microrganismos. Esta ação foi estudada por Maddever e Chapman ⁴⁰, e pode ser classificada em três diferentes tipos:

- a) efeito biofísico, no qual o crescimento celular pode causar perda de resistência mecânica nos polímeros;
- b) efeito bioquímico, no qual as enzimas microbianas atacam os componentes dos produtos plásticos, promovendo quebras oxidativas na cadeia polimérica.

Segundo Kelen ³⁹, a biodegradação é fundamentalmente um processo químico envolvendo enzimas produzidas por microrganismos. A resistência ao ataque biológico depende da disponibilidade de sítios específicos presentes no polímero e da enzima em questão. Assim, para que ocorra a ruptura de ligação

química do polímero através de hidrólise enzimática, é necessária a existência de ligações hidrolisáveis tais como amida, éster ou uretano.

O mecanismo de biodegradação de polímeros envolve basicamente duas etapas principais: a degradação primária, constituída por catálise enzimática, oxidação e forças físicas, e a degradação secundária, exercida pelo ataque enzimático dos microrganismos ²⁷. A representação esquemática é mostrada na Figura 1.13.

Uma extensa revisão sobre polímeros biodegradáveis encontra-se no trabalho de Amass *et al.*³⁷, abordando usos, desenvolvimentos em andamento na síntese e caracterização de poliésteres e blendas de polímeros biodegradáveis, recentes avanços no estudo da biodegradação e métodos usados em sua mensuração.

Figura 1.13 – Etapas do mecanismo de biodegradação ²⁷

Na Tabela 1.1 é fornecida uma relação de alguns artigos significativos na área de biodegradação de polímeros, outros que não os poliuretanos, mas que forneceram idéias, exemplos de aplicação de técnicas e análise de resultados, que contribuíram na elaboração deste trabalho. Nela constam os objetivos, o polímero testado, as técnicas utilizadas e os principais resultados obtidos, de onde pode-se ter uma visão em conjunto dos trabalhos realizados nesta área na seqüência cronológica.

Tabela 1.1 – Alguns artigos significativos na área de biodegradação de polímeros

Objetivo	Técnicas	Resultados	Referência
Estudo do efeito do aquecimento na biodegradação do PHB utilizando bactérias.	MEV	1. Modificação na superfície do PHB (MEV). 2. Aumento no tamanho das células (MEV).	⁴¹ 1991
Estudo da degradação enzimática (depolimerase) de uma blenda de PHB e PEO.	DSC MEV	1. MEVs indicam aceleração da degradação enzimática da blenda PHB/PEO.	⁴² 1992
Rápida avaliação da biodegradabilidade dos plásticos PHB e PHB-co-HV.	HALO	1. Definiu-se uma taxa de crescimento, onde a degradação do PHB-co-HV foi maior que a do PHB.	⁴³ 1993
Investigação da relação entre a posição do filme de PCL no meio e a biodegradação.	pH MEV PERDA DE MASSA MASSA MOLECULAR	1. Verificou-se que a taxa de degradação, utilizando fungo, decresce na seguinte ordem da posição do filme: meio > inferior > superior.	⁴⁴ 1995
Apresenta metodologia de obtenção de novas misturas poliméricas, contendo diferentes teores de amido, com PCL, PHB e PHBV.	ENSAIOS MECÂNICOS MEV LIBERAÇÃO CO ₂	As misturas de PCL, PHB e PHBV com amido apresentaram menores resistências à tração e maiores taxas de degradação que nos polímeros puros.	⁴⁵ 2001
Estudo da biodegradação de PCL e PHB através do ataque de microrganismos isolados do meio ambiente.	MEV DSC CROMATOGRAFIA PERDA DE MASSA	Os dados obtidos demonstraram a biodegradabilidade dos materiais testados.	⁴⁶ 2003
Estudo das propriedades físicas e mecânicas do PHBV durante compostagem	PERDA DE MASSA FTIR-ATR DSC MEV ENSAIOS MECÂNICOS	Os resultados obtidos sugerem que a degradação do PHBV em meio é preferivelmente enzimático do que hidrolítico e ocorre na superfície do material.	⁴⁷ 2003

1.3.4 Biodegradação de Poliuretanos

Devido à importância dos poliuretanos em nosso dia-dia e pelo fato de que este polímero é o objeto de estudo deste trabalho, faz-se aqui necessária uma revisão sobre a biodegradação do mesmo. Uma interessante revisão sobre o assunto foi publicada por Howard ⁴⁸, na tentativa de elucidar a biodegradabilidade dos poliuretanos.

Após anos de produção dos poliuretanos, alguns trabalhos começaram a estudar a suscetibilidade destes à biodegradação. Darby e Kaplan ⁴⁹ foram os primeiros a reportar a degradação de PUs por fungos, e seus resultados indicavam que PUs tipo poliéster eram mais biodegradáveis que PUs tipo poliéter. Desde então, um grande número de fungos e bactérias têm sido isolados e identificados, devido à capacidade de degradar PUs do tipo poliéster.

Huang *et al.* ^{*} (1981 apud HOWARD, 2002, p. 245-252) obteve poliuretanos derivados do poly-caprolactonodiol, na tentativa de produzir um PU para aplicações na área médica. Assim, vários PUs foram sintetizados contendo unidades poliésteres de vários tamanhos. Tais polímeros foram submetidos à biodegradação por enzimas axion e duas espécies de fungos. A enzima e os fungos degradaram os PUs, e o que mais chamou mais atenção foi o fato de se constatar uma maior biodegradação nos PUs com cadeias poliésteres maiores.

Em 1995, Nakajima-Kambe *et al.* ⁵⁰ isolou e caracterizou a bactéria *Comamonas acidovorans*, a qual utiliza poliuretano poliéster como única fonte de

^{*} Huang, S. J.; Macri, C.; Roby, M.; Benedict, C.; Cameron, J. A. Biodegradation of polyurethanes derived from polycaprolactanodiols. In: Edwards, K. N. (Ed.), **Urethane Chemistry and Applications**. Washington, DC, American Chemical Society, 1981, 487p.

carbono e nitrogênio. Neste trabalho é destacado o fato da bactéria não degradar PU tipo poliéster. Os autores ainda afirmam que os possíveis produtos da degradação seriam ácido adípico e dietileno glicol.

Em 1996, El-Sayed *et al.*⁵¹ testou o crescimento de várias espécies de bactérias em pintura a base de PU de aeronaves militares. Os pesquisadores isolaram *Acinetobacter calcoaceticus*, duas *Pseudomonas sp.*, *Pseudomonas cepacia*, e *Arthrobacter globiformis*. Além disso, a marinha norte-americana forneceu para os estudos as seguintes linhagens de microrganismos: *A. calcoaceticus*, *Pseudomonas aeruginosa* e *Pseudomonas putida*. Com exceção da *Pseudomonas cepacia*, todos microrganismos foram capazes de degradar a pintura de poliuretano, utilizando-a como única fonte de carbono e energia.

No ano de 1997, Kim e Kim⁵² investigaram a biodegradação de diversos poliuretanos do tipo poliéster, com diferentes estruturas químicas. O acompanhamento da biodegradação foi realizado através das técnicas: hidrólise em solução de NaOH e degradação enzimática por lipase e compostagem. Os autores concluíram dos resultados obtidos que a taxa de biodegradação aumenta de acordo com o diisocianato utilizado: MDI < H₁₂MDI < HDI. O PU composto de diisocianato alifático mostrou maior taxa de biodegradação do que o PU composto diisocianato aromático. Quando o polioli usado foi o poli(hexametileno adipato)diol de poli(caprolactona)diol, o poliuretano obteve a maior taxa de biodegradação nas condições de compostagem.

Nakajima-Kambe *et al.*⁵³ realizou estudo dos metabólitos produzidos pela degradação de PU poliéster por microrganismo *Comamonas acidovorans*. Análises de cromatografia gasosa e espectrometria de massa indicaram a presença de dietileno glicol, trimetilpropano e ácido adípico entre os metabólitos. Na análise dos autores,

tais metabólitos seriam derivados de segmentos poliésteres do PU, resultado da cisão hidrolítica das ligações ésteres. Outro metabólito que aparece nos espectros é o 2,4 diaminotolueno, considerado como sendo derivado dos segmentos poliisocianatos do PU.

Akutsu *et al.*⁵⁴ publicou em 1988 trabalho onde utilizou uma enzima degradadora de poliuretano, a PU esterase, derivada da *Comamonas acidovorans* TB-35. Esta enzima degradou PU poliéster sólido, obtendo-se como resultado da degradação os metabólitos dietileno glicol e ácido adípico. Os resultados obtidos no trabalho indicam que a enzima PU esterase degrada o PU em dois estágios: adsorção hidrofílica na superfície do PU e hidrólise das ligações ésteres.

Howard e Blake⁵⁵ estudaram o crescimento de *Pseudomonas fluorescens* em PU poliéster, com a purificação e caracterização da enzima poliuretanose-protease.

Santos *et al.*⁵⁶ estudou a biodegradação de espuma de poliuretano derivada do óleo de mamona. Utilizando termogravimetria, estudou o comportamento desta espuma quando inoculada com microrganismos presentes em chorume, em agente biológico degradador de gorduras e em cultura de *Aspergillus niger*. As curvas termogravimétricas confirmaram a biodegradação da espuma, mostrando variações no comportamento térmico das amostras que foram inoculadas com microrganismos. Os autores concluíram que, por ser de origem vegetal, o possível mecanismo de biodegradação desta espuma PU estaria relacionado com o processo de degradação das gorduras.

1.4 Curtumes

1.4.1 O Problema da Escassez da Água

Todos os animais e vegetais existentes na terra são constituídos por grandes porcentagens de água, sendo que cerca de 60 a 70% do peso do ser humano, em média, é constituído por moléculas de água. Apesar de sua aparente abundância, a água potável começa a se tornar escassa em vários lugares da terra, já que somente 3% da água do planeta é disponível como água doce ⁵⁷. Destes 3%, apenas 2% constituem rios, lagos e águas subterrâneas, disponíveis para consumo humano; praticamente 1% são neve e geleiras permanentes, e 0,0005% é vapor de água presente na atmosfera ⁵⁸.

O problema da escassez de água decorre principalmente do aumento da população mundial, do desperdício e da poluição das águas. O tratamento de efluentes é um dos assuntos mais importantes relacionados com o controle da poluição.

1.4.2 Curtimento do Couro

O couro é uma das mais antigas mercadorias existentes no mercado moderno. A arte de obter o couro a partir de peles e de couros crus antecede, por vários séculos, qualquer conhecimento científico de química. Foram encontradas amostras de antigo couro egípcio, a que se atribui no mínimo 6000 anos ⁵⁹.

O setor coureiro vem se constituindo num importante segmento sócio-econômico no mundo todo. No Brasil, houve um aumento de 16 010 000 (dezesesseis milhões e dez mil) unidades em 1984, para 32 500 000 (trinta e dois milhões e quinhentos mil) unidades no ano de 2000, com um crescimento real de 103 % em 16 anos ⁶⁰.

Um dos problemas enfrentados pelo setor é o grande volume de efluentes gerados. Segundo Palermo ⁶¹, para o curtimento de uma pele utiliza-se um volume grande de água. Há poucos anos, calculava-se em torno de 800 a 1000 litros de água por couro bovino curtido. Devido à evolução tecnológica, gasta-se atualmente uma média de 600 L de água por couro curtido, gerando um volume de efluente que carrega grande concentração de resíduos poluentes, visto que o processo de curtimento de couros inclui processos que utilizam vários produtos químicos. Por exemplo: um curtume que trabalhe 1000 peles bovinas por dia vai usar o considerado volume de 600 000 L de água, que vai gerar efluentes líquidos numa quantidade de aproximadamente 600 000 L para serem tratados.

A Figura 1.14 mostra as etapas necessárias no curtimento do couro ⁵⁹ dispostas em fluxograma. No caso deste trabalho, o maior interesse recai na etapa de tingimento, onde ocorre a aplicação de corantes, contaminante que será analisado. A maioria dos corantes é recalcitrante à biodegradação, devido a presença de grupos substituídos de difícil remoção por tratamento biológico; a degradação fotoquímica dos mesmos em solução aquosa, que pode ocorrer em lagos e rios, se processa muito lentamente, pois os corantes sintéticos são elaborados para possuírem alta estabilidade à luz. Os efluentes coloridos, que mesmo em concentrações abaixo de 1 ppm são visíveis em solução aquosa ⁶¹, podem gerar uma série de consequências aos corpos receptores, dentre os quais se pode citar a redução da atividade fotossintética.

Para uma maior compreensão dos impactos ambientais gerados por um curtume, é preciso ter uma noção das várias etapas de curtimento – desde a rehidratação ou remolho das peles, até o seu acabamento, como pode ser observado pela seqüência das operações descritas a seguir.

Figura 1.14 – Etapas necessárias no curtimento do couro ⁶¹

1.4.3 Impacto Ambiental dos Curtumes

Quando se pensa na fabricação de couro, deve-se lembrar de duas preocupações ecológicas importantes:

- primeiro, no que diz respeito ao processo em si, já que da pele esfolada até o produto acabado podem ocorrer 24 reações químicas;
- segundo, é o tratamento do resíduo industrial, pois os resíduos precisam passar por tratamento adequado, antes do despejo em rios e mananciais.

A despesa dos curtumes com o tratamento de efluentes é significativa. Em média, são abatidas mil peles por dia em cada um dos 320 curtumes brasileiros, gerando 500 metros cúbicos de esgoto industrial por unidade produtiva. A implantação de uma estação de tratamento gira em torno de US\$ 1 milhão e o custo para operação, levando-se em conta essa média, chega a US\$ 250 por dia ⁶².

De acordo com estudo de Chernichiaro ⁶³, detectou-se que no ano de 1996, no estado de Minas Gerais, menos que 5% dos curtumes tratavam seus efluentes antes de descartá-los. Entre as possíveis causas estariam: instabilidade do mercado, falta de capital para investir no controle da poluição, falta de profissionais capacitados, tecnologia disponível dispendiosa e complexa.

O que se constata é que os curtumes não investem em pesquisa tecnológica quando o assunto é tratamento de efluentes, sendo que a grande maioria deles utiliza os métodos tradicionais dos tratamentos do ETE, quando não despejam diretamente nos cursos de água.

Entre os poucos trabalhos publicados nesta área, destaca-se o de Cassano *et al.* ⁶⁴, onde se reporta o grande potencial do uso de membranas na despoluição dos efluentes gerados em curtumes. Os autores apostam na utilização de microfiltração,

ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa, processos utilizados com sucesso em testes de laboratório e em escala industrial piloto.

Em 2003, Espantaleón *et al.* ⁶⁵ publicou trabalho utilizando argila na retirada de contaminantes de efluentes de curtumes. Segundo os autores, os compostos bentonita e sepiolita presentes na argila, possuem uma capacidade natural de remoção de corantes aniônicos utilizados em curtumes. Este processo é colocado como sendo uma alternativa aos processos de tratamento tradicionais devido ao seu baixo custo, seletividade e simplicidade.

Em 2005, Dallago *et al.* ⁶⁶ estudou a utilização de resíduos sólidos de curtumes como adsorvente para a remoção de corantes em meio aquoso. Neste trabalho foi utilizado pela primeira vez o couro residual “wet blue” como adsorvente, material que deve ser descartado em aterros especiais para evitar o lixiviamento do cromo para o meio ambiente.

Estes trabalhos citados utilizam tecnologias alternativas no tratamento dos efluentes gerados pelos curtumes e representam a esperança de se obter uma solução para os impactos ambientais causados pelo beneficiamento químico, inerentes ao processamento de couros e peles.

1.5 Corantes

1.5.1 Histórico

As cores sempre exerceram um grande fascínio sobre o ser humano. Por toda a história, corantes e pigmentos foram objetos de atividades comerciais. Até a

metade do século XIX, todos os corantes eram derivados de folhas, ramos, raízes, frutos ou flores de várias plantas e substâncias extraídas de animais. Embora a indústria de corantes têxteis tenha se originado na Europa no século XVI, o primeiro corante sintético foi descoberto apenas em 1856, quando o químico inglês Willian Henry Perkin sintetizou a mauveína, o primeiro corante sintético produzido. Atualmente, são mais de oito mil compostos diferentes sendo vendidos, substâncias que podem ser tanto orgânicas como inorgânicas. São elas que dão cor a nossas roupas, sapatos, papéis, casas, carros ou lábios. E detalhe: hoje em dia, mais de 90% dos corantes empregados são sintéticos ⁶⁷.

No fim do século XIX, fabricantes de corantes sintéticos estabeleceram-se na Alemanha, Inglaterra, França e Suíça, suprimindo as necessidades das indústrias que, na época, fabricavam tecidos, couro e papel. Nos anos de 1994 e 1995, as grandes corporações implantaram unidades fabris próprias ou em parcerias com fabricantes locais em diversos países asiáticos, como China, Índia e Indonésia ⁶⁸.

A maior parte dos corantes fabricados vai para a indústria têxtil, mas as indústrias de artefatos de couro ou de papel, indústrias alimentícias, de cosméticos, tintas e plásticos também são usuários importantes. Como a demanda é muito grande e diversa, os químicos são desafiados a produzir corantes e pigmentos com propriedades particulares. Este é um grande campo de pesquisa da química, que deveria ser incentivado no Brasil, que ainda importa 40% dos corantes utilizados em sua indústria ⁶⁹. Segundo dados da Associação Brasileira de Química (Abiquim), de 1997, o Brasil é responsável por 2,6% da demanda mundial de corantes, dada a importante participação do algodão e do couro na economia do país ⁷⁰.

1.5.2 A Química e as Cores

Corantes e pigmentos orgânicos podem ser definidos como substâncias intensamente coloridas que, quando aplicadas a um material, lhe conferem cor. Os corantes são retidos no material por adsorção, retenção mecânica ou por ligações químicas iônicas ou covalentes. Os corantes costumam ser classificados de acordo com a maneira como se fixam à fibra. Eles podem ser reativos, diretos azóicos, aniônicos (ácidos e básicos), a cuba, de enxofre, dispersivos, pré-metalizados e branqueadores. Nas últimas décadas, a indústria vem gerando milhões de toneladas desses compostos. Mais de 700 mil toneladas de 10 mil tipos de corantes e pigmentos são produzidos anualmente no mundo ⁷⁰.

Estruturalmente, um dos únicos aspectos comuns a praticamente todos os corantes é a presença de um ou mais anéis benzênicos e por isso, estes compostos são também chamados de benzenóides ⁶⁷.

A molécula do corante utilizado na indústria para tingimento pode ser dividida em duas partes: o grupo cromóforo e a estrutura responsável pela fixação. Entre os grupos cromóforos, o mais representativo e o mais utilizado pertence à família dos azocorantes, que se caracterizam por apresentarem um ou mais grupos azo ($-N=N-$) ligados a sistemas aromáticos ⁷¹.

Peter Griess sintetizou o primeiro azocorante em 1856, quando descobriu a reação de diazotização, até hoje a base da química desta classe de corantes. De maneira genérica a reação de diazotização pode se apresentada como:

onde $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , NO_3^- , HSO_4^- , BF_4^- , entre outros. Na sequência, segue-se a reação:

onde R representa um grupo alquil ou aril ⁷².

Segundo Vandevivere *et al.* ⁷³, atualmente os azocorantes representam cerca de 60% dos corantes utilizados no mundo. Apresentam grande intensidade de cor e boas propriedades técnicas, mas o que os torna a categoria mais comercializada é o fato de apresentarem menor custo, quando comparados a outras categorias de corantes orgânicos. São mais utilizados nas cores amarelo, laranja e vermelho (absorvem em comprimentos de onda maiores no espectro visível), nas cores verdes ou azuis (absorvem em comprimentos de onda menores no espectro visível), sendo que nos últimos anos as pesquisas têm se voltado para o desenvolvido de azocorantes de tons azuis ⁷⁴.

1.5.3 Corante C.I. Acid Orange 61

O corante estudado é o C.I. Acid Orange 61 (nome comercial Luganil Orange GGC Basf), que consta no Colour Index ⁷⁵ (catálogo da Society of Dyers and

Colourists) com codificação de 19320. A estrutura do corante é mostrada na Figura 1.15.

O termo corante ácido corresponde a um grande grupo de corantes aniônicos portadores de um a três grupos sulfônicos. Estes grupos substituintes ionizáveis tornam o corante solúvel em água, e tem vital importância no método de aplicação do corante em fibras protéicas e em fibras de poliamida sintética, por meio de troca iônica ⁶⁹.

Figura 1.15 – Estrutura do corante C.I. Acid Orange 61

Existe uma relação química entre o número de grupos sulfônicos por molécula do corante, massa molecular e facilidade para penetrar no interior do couro. Através desta relação, um corante com baixa massa molecular e com grande proporção de grupos sulfônicos penetra mais profundamente que outro com alta massa molecular e pequena quantidade de grupos sulfônicos ⁷².

No caso do corante Acid Orange 61, sua estrutura química apresenta o grupo azo (- N = N -) ligado a sistemas aromáticos. Segundo o Colour Index ⁷⁵, o corante utilizado pode ser obtido em síntese a partir do ácido metanílico e do 8 – quinolinol.

1.5.4 Impacto Ambiental dos Corantes

Devido ao aumento da conscientização da população em relação à degradação da natureza, o grande desafio das indústrias de corantes é o de restringir cada vez mais o impacto negativo destes no meio ambiente. Como cada vez mais os corantes tem feito parte do nosso dia-a-dia, é responsabilidade das indústrias deste ramo aprimorar e assegurar que seus produtos, quando utilizados, não agredam a natureza.

A remoção dos corantes dos rejeitos industriais constitui-se em problema enfrentado pelas indústrias do setor. Ainda mais considerando que os corantes não pertencem a uma mesma classe de compostos químicos, mas englobam diversas substâncias com grupos funcionais diferenciados, com grande variedade de reatividade, solubilidade, volatilidade, estabilidade, entre outros.

A conclusão a que se chega é que não é possível remover adequadamente um corante adotando apenas um procedimento. Soma-se a isso o fato do uso de vários outros aditivos químicos durante o processo de tingimento, o que dificulta o processo de remoção.

A poluição das águas com estes compostos provoca uma série de danos ao meio ambiente, como a poluição visual e alterações em ciclos biológicos afetando processos de fotossíntese e provocando distúrbios na solubilidade dos gases, causando danos nas guelras e brânquias dos organismos aquáticos, além de perturbar seus locais de desova e refúgio. Estima-se que esses compostos possam permanecer cerca de 50 anos em ambientes aquáticos ⁷⁰.

Além desse fato, estudos têm mostrado que os azocorantes e os seus subprodutos podem ser carcinogênicos e/ou mutagênicos ⁷⁶.

1.5.5 Métodos de Remoção de Corantes

O endurecimento das legislações obriga os curtumes a se ajustarem às novas regras. Pela diretiva 2002/G1/CE do Parlamento Europeu, há uma lista com 2500 substâncias azóicas em suspensão, embora apenas 100 tenham apresentado uma das 22 aminas com propriedades carcinogênicas. Estas regras obrigam as fábricas de corantes globalizadas a eliminar as substâncias restritas dos corantes ⁶².

O tratamento dos efluentes da etapa de tingimento não é tão simples, devido ao fato de os mesmos envolverem uma mistura de diferentes corantes. A eficácia do tratamento de efluentes contendo corantes pode ser julgada através da comparação da medida de absorbância da amostra do efluente em determinados comprimentos de onda, em relação a um padrão de qualidade que define o grau máximo de coloração permitido ⁷⁰.

O processo mais comum utilizado na remoção de corantes dos efluentes industriais, de uma maneira geral, é a adsorção em carvão ativado, material considerado muito caro ⁶⁸. Outra desvantagem é o fato de o processo citado corresponder a um sistema não destrutivo, ou seja, embora o volume de resíduos possa ser diminuído, continua sendo um problema sem solução a disposição das fases sólidas geradas ⁷¹.

Considerando o alto custo do carvão ativado e o fato de que muitas vezes este não pode ser reativado, estudos foram realizados utilizando materiais como argila, bagaço, madeira, sabugo de milho, fibra de coco, entre outros ^{77, 78, 79}. Estes materiais poderiam ser utilizados em substituição ao carbono ativado para a remoção de corantes em efluentes, já que apresentam baixo custo e não apresentam necessidade de regeneração.

Levando em consideração que nos efluentes de curtumes existe uma associação dos corantes com grandes quantidades de gordura, Alves e Pinho⁸⁰ utilizaram a ultrafiltração para a remoção de corantes. Em um estudo comparativo, os autores obtiveram resultados melhores utilizando ultrafiltração do que quando utilizando osmose reversa, processo utilizado nas indústrias têxteis.

Na literatura pode-se encontrar uma série de revisões^{69, 71, 73, 81} abordando técnicas de remoção de corantes das águas de rejeitos, desde as mais tradicionais até as tecnologias emergentes, entre elas: adsorção, precipitação, degradação química, eletroquímica, fotoquímica, biodegradação, ozonação, processos de filtração, flotação, entre outras.

Concluindo, pode-se afirmar que o investimento em processos para tratamentos de efluentes na porta de saída da indústria, quando a caracterização e quantificação do poluente é facilitada, pode ser muito menor do que aquele gasto em tratamentos terciários para remoção destes produtos em baixo nível de concentração e na presença de inúmeros outros interferentes. Para tal, são importantes as pesquisas envolvendo novas técnicas de tratamento de efluentes, possibilitando uma efetiva remoção destes corantes associados a custos mais baixos.

1.6 Processo de Adsorção

A adsorção pode ser definida como uma interação favorável entre o adsorvato (as espécies do soluto) e o sólido adsorvente. A interação na superfície é normalmente fraca e reversível. A adsorção deve ser diferenciada de outro fenômeno, a absorção, que é o preenchimento dos poros de um sólido. Industrialmente, os

adsorventes mais comuns são o carbono ativado, sílica gel e alumina, devido ao fato deles possuírem uma grande área superficial por unidade de massa. O carbono ativado é produzido pela mistura de materiais orgânicos na forma de grânulos, onde fibra de coco, madeira e osso são fontes comuns. A sílica gel é uma matriz de dióxido de silício hidratado e a alumina é óxido ou hidróxido de alumínio precipitado⁸².

As forças de coesão num sólido são grandes, pois só assim asseguram a sua rigidez. As moléculas, os átomos ou os íons da superfície de um sólido podem não ter a sua capacidade de ligação integralmente esgotada e, por isso, podem exercer forças atrativas sobre moléculas estranhas que se encontrem na imediata vizinhança⁸³.

A adsorção tem grande importância tecnológica. De fato, alguns adsorventes são usados em larga escala em processos de secagem, como catalisadores ou suportes de catalisadores, na separação e purificação de gases e líquidos, bem como no controle da poluição quer em fase líquida quer em fase gasosa⁸⁴.

Se entre o adsorvato e a superfície do adsorvente agirem apenas forças de van der Waals, a adsorção é denominada física (fiossorção) ou de van der Waals, que são caracteristicamente de longo alcance, mas fracas. Quando as moléculas adsorvidas reagem quimicamente com a superfície, o fenômeno é denominado de adsorção química (quimiossorção), a qual não prossegue além da formação de uma única camada sobre a superfície do adsorvente⁸⁵.

Segundo Moreira *et al.*⁸⁶, o mecanismo de adsorção pode ser descrito em quatro etapas:

- a) migração do analito da solução para o filme, ao redor das partículas;
- b) difusão pelo filme, do líquido para a superfície;

- c) difusão intra-partícula;
- d) adsorção em um sítio ativo.

É importante lembrar que existem outras hipóteses físico-químicas para o processo de adsorção, e também que a complexidade se torna ainda maior quando o adsorvente é um polímero, já que este é constituído de uma enorme cadeia com vários grupos químicos, que podem corresponder a sítios ativos para a adsorção.

2 PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Introdução

Os experimentos envolvendo biodegradação foram realizados no Departamento de Bioquímica e Microbiologia do Instituto de Biociências da Universidade Estadual Paulista (UNESP) no campus de Rio Claro – SP.

O acompanhamento da biodegradação foi realizado utilizando-se as seguintes técnicas:

- zona do halo;
- métodos instrumentais: microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise termogravimétrica (TG) e espectrometria na região de absorção do infravermelho (IV).

Figura 2.1 – Técnicas utilizadas no acompanhamento da biodegradação

2.1.1 Espumas de Poliuretano

Utilizaram-se espumas vegetais derivadas do óleo de mamona, sintetizadas pelo Grupo de Química Analítica e Tecnologia de Polímeros (GQATP) do Instituto de Química de São Carlos – USP. As espumas apresentam estrutura poliéster e são obtidas pela reação de polióis com di-isocianato MDI (4,4 difenilmetano di-isocianato). Suas composições podem variar para se obter espumas com propriedades diferentes.

Para este trabalho foram sintetizadas três tipos de espumas vegetais derivadas do óleo de mamona:

- PU-vegetal 1: espuma flexível, base da composição das espumas 2 e 3;
- PU-vegetal 2: uso de diferente agente surfactante, atuando no controle do tamanho das células e estabilizando as bolhas formadas durante a nucleação;
- PU-vegetal 3: maior quantidade de agente de expansão químico, deixando a parede da célula com espessura mais fina.

A espuma comercial obtida a partir do petróleo, a qual apresenta estrutura poliéter, foi produzida pela Indústria e Comércio Santa Maria. Neste trabalho, a mesma será tratada por espuma PU-petróleo.

É importante ressaltar que os experimentos foram realizados com as espumas PU-vegetal 1 e PU-petróleo, com exceção da etapa de teste da influência da variação da densidade e do tamanho do poro no processo de biodegradação, onde se utilizou também as espumas PU-vegetal 2 e PU-vegetal 3.

2.1.2 Microrganismos

Os microrganismos utilizados nos experimentos foram extraídos do agente biológico comercial Bacgor, fabricado pela Biobac Biotecnologia Indústria e Comércio Ltda, utilizado para a degradação de gorduras:

- *Aspergillus sp*, espécie não identificada, denominado FUN 1;
- *Aspergillus sp*, espécie não identificada, denominado FUN 5;
- *Chryseobacterium meningosepticum*, denominado BAC 1.

Estes microrganismos foram os escolhidos para os testes de biodegradação devido aos seus bons resultados obtidos na técnica do halo, indicando suas capacidades de degradar os polímeros estudados.

Na literatura, é comum encontrar trabalhos onde se utilizam microrganismos do gênero *Aspergillus* na biodegradação de compostos orgânicos. Ueta *et al*⁸⁷ utilizou *Aspergillus fumigatus* em testes de biodegradação do herbicida atrazina. Pereira e Lemos⁸⁸ utilizaram *Aspergillus versicolor* no estudo da biodegradação de solos impactados pelo derramamento de petróleo, visando ampliação de escala em biorreator estático. Silva *et al*⁸⁹ desenvolveu trabalho de biodegradação de resíduos agrícolas como alternativa à redução de riscos ambientais no semi-árido sergipano, utilizando os microrganismos *Aspergillus terreus*, *Aspergillus oryzae* e *Aspergillus niger*. Rosa *et al*⁹⁰ estudou a biodegradabilidade de PCL e PHB em um pool de fungos, entre os quais o *Aspergillus niger*.

No caso de bactérias, pode-se citar o recente trabalho de Lors *et al*⁹¹ que utiliza um “pool” de microrganismos, entre eles bactérias do gênero *Chryseobacterium*, na biodegradação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.

2.1.3 Meio de Cultivo

As linhagens foram cultivadas em placas de Petri utilizando meio Saboraud sólido com a seguinte composição/L: dextrose, 40 g; peptona, 10 g; ágar, 17 g. Durante o crescimento as placas permaneceram em estufa a uma temperatura de 30 °C.

2.1.4 Isolamento dos Microrganismos

Utilizou-se a técnica da semeadura em superfície com o auxílio de alça de vidro (alça de Drigalsky). Nesta técnica, uma gota da amostra diluída é colocada na superfície do ágar, e com o auxílio da alça de semeadura, esta gota é espalhada no meio.

O objetivo é diminuir a população microbiana, pois assim as células individuais estarão localizadas a uma certa distância umas das outras. As células individuais produzirão uma colônia que não entra em contato com outras colônias. Para isolar uma cultura pura, uma colônia individual é transferida do meio para um tubo de ensaio. Depois de isolado, o microrganismo deve estar em cultura pura, onde todas as células na população devem ser idênticas no sentido de que elas se originaram de uma mesma célula parental ⁹².

A identificação dos microrganismos foi realizada pela equipe do Prof. Dr. Carlos Henrique G. Martins, do Laboratório de Pesquisas Microbiológicas da UNIFRAN (Universidade de Franca). Segundo o parecer emitido, os mesmos não são patogênicos.

Figura 2.2 – Placas com colônias isoladas (a) Fun 1: *Aspergillus sp* (b) Fun 5: *Aspergillus sp* (c) Bac 1: *Chryseobacterium meningosepticum*

2.2 Técnica da Zona do Halo

A técnica da zona do halo tem sido usada em vários estudos de biodegradação de polímeros. Esta técnica consiste na utilização de placas com meio sólido contendo ágar, que torna possível a avaliação da biodegradação de polímeros por certas linhagens de microrganismos, já que a atividade das enzimas produzidas permite a visualização de halos transparentes. Os halos formados são distintos, circulares e reprodutíveis, indicando a degradação de partículas do polímero ao redor das colônias dos microrganismos.

Neste trabalho, a técnica da zona do halo foi utilizada com os seguintes objetivos:

- a) comprovar que a espuma de poliuretano obtida a partir do óleo vegetal é biodegradável;
- b) identificar, dentre os microrganismos extraídos do agente biológico Bacgor, quais seriam capazes de promover a degradação da espuma de poliuretano.

Amostras do polímero triturado foram misturadas em meio de cultura ainda líquido para formar, após resfriamento, um meio sólido. A inoculação foi feita em dois pontos do meio, através da técnica pontual, e a duração dos experimentos foi de 216 h.

A escolha deste método foi feita pelo fato do mesmo oferecer um critério quantitativamente mensurável, além de ser relativamente rápido e de baixo custo. As zonas de halos transparentes não necessariamente indicam utilização completa do composto, mas possivelmente a quebra da cadeia polimérica como um decisivo estágio da degradação.

Augusta *et al*⁹³, estudando a biodegradação de poli (3-hidroxiálcanoatos), concluiu que a formação das zonas de halo, e portanto a biodegradação de partículas do polímero, depende de alguns requisitos. Os microrganismos devem excretar enzimas que, difundidas no meio de cultura, irão interagir com o polímero. Além disso, a taxa de zona de crescimento (μ_A) depende da quantidade de enzimas produzidas pelos microrganismos, como também da atividade das mesmas. Dessa maneira, a técnica da zona do halo permite acompanhar a habilidade de cada microrganismo degradar polímeros, como também a degradabilidade dos materiais.

Foster *et al*⁹⁴ utilizou a técnica da zona do halo de maneira quantitativa, sendo que a degradação foi expressa em termos de perda de massa do polímero com o tempo. A técnica foi utilizada para investigar a atividade de uma depolimerase extracelular de *Pseudomonas maculicola*.

Segundo Pranamuda e Tokiwa ⁹⁵, que realizaram estudos de degradabilidade de plásticos contendo PLA (poly(L-lactídeo)), a formação do halo ao redor da colônia indica a solubilização do polímero pela(s) enzima(s) secretada(s).

2.2.1 Meios Sólidos para Teste da Zona do Halo

Seguindo a metodologia utilizada por Augusta *et al* ⁹³, para teste com bactéria utilizou-se meio com sais minerais com a seguinte composição/L: KH₂PO₄, 0,7 g; K₂HPO₄, 0,7 g; MgSO₄.7H₂O, 0,7 g; NH₄NO₃, 1,0 g; NaCl, 0,005 g; FeSO₄.7H₂O, 0,002 g; ZnSO₄.7H₂O, 0,002 g; MnSO₄, 0,001 g; ágar, 20 g; polímero, 6g. O pH foi ajustado em 7,0 a 25°C. Para testes com fungos, utilizou-se meio com a seguinte composição (por litro): NaNO₃, 2,0 g; KHPO₄, 0,7 g; K₂HPO₄, 0,3 g; KCl, 0,5 g; MgSO₄.7H₂O, 0,5 g; FeSO₄.7H₂O, 0,01 g; ágar, 20 g; polímero, 6 g; thiamine hydrochloride, 0,1 ppm. O pH foi ajustado em 6,0 a 25°C.

2.2.2 Preparação das Placas

As espumas de poliuretano foram trituradas e autoclavadas juntamente com o meio de cultura.

2.2.3 Forma de Medida

O valor do raio do halo da zona de degradação foi medido a cada 24 h, sendo que os valores utilizados no gráfico são resultantes de uma média de quatro valores de amostras distintas.

2.2.4 Taxa de Zona de Crescimento

A área superficial do halo é semelhante à área de uma circunferência de raio r . A hipótese necessária para realização da modelagem do crescimento do halo é a seguinte: os halos, ao crescerem, mantêm para cada intervalo de tempo considerado um raio uniforme ao longo de todo o teta (θ):

Figura 2.3 – Taxa da zona de crescimento do halo

A taxa de zona de crescimento (μ_A) é definida como sendo a variação da área da zona transparente do halo (A) pelo tempo (t), sendo área o valor de πr^2 :

$$\mu_A = \frac{dA}{dt} = \frac{2\pi r dr}{dt} \quad (2.1)$$

As taxas de crescimento atingem uma área máxima em um tempo mínimo quando a segunda derivada é igual a zero:

$$\mu_A \rightarrow \mu_{m\acute{a}x}, \text{ onde } \frac{dA^2}{dt^2} = 0 \quad (2.2)$$

Aproxima-se a primeira derivada com as taxas das diferenças (Δ), e considera-se a inclinação máxima das curvas:

$$\mu_A = \frac{dA}{dt} \cong \frac{\Delta A}{\Delta t} \rightarrow \mu_{m\acute{a}x} = \frac{A_{t_2} - A_{t_1}}{t_2 - t_1} \quad (2.3)$$

2.3 Biodegradação das Espumas em Meio Específico

2.3.1 Material Polimérico

As espumas foram cortadas em formato cilíndrico (diâmetro de 1 cm e comprimento de 3,0 cm) com o auxílio de um cortador de metal (vazador de rolha).

2.3.2 Meio de Inoculação e Degradação

Utilizou-se meio de cultura contendo 0,1 g de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, 0,02 g de KCl , 0,02 g de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,3 g de extrato de levedura em 100 mL de água destilada. O pH da solução foi ajustado em 7,8 e o meio colocado em erlenmeyers que foram autoclavados. Em seguida, as amostras das espumas (esterilizadas) foram adicionadas às soluções, conforme Figura 2.4.

As amostras permaneceram dentro de uma estufa durante 156 dias, à temperatura de 30°C. Após o procedimento, as mesmas foram lavadas, esterilizadas e secas em estufa por algumas horas ⁵⁶.

Figura 2.4 – Meios de cultivo com as espumas, submetidas ao ataque de microrganismos

As amostras foram analisadas através de métodos instrumentais, conforme mostrado no fluxograma da Figura 2.5.

Figura 2.5 – Procedimento com as espumas submetidas ao teste de biodegradação

2.3.3 Métodos Instrumentais

2.3.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As várias técnicas de microscopia eletrônica são hoje as principais ferramentas disponíveis para o uso da estrutura fina e da morfologia de materiais. A MEV é geralmente utilizada para o estudo de estruturas superficiais das amostras, onde pode-se constatar diferenças na superfície das mesmas, possivelmente devido à atividade de microrganismos.

Essa técnica baseia-se no fato de que em todos os tipos de microscópios os elétrons primários, emitidos pela fonte, atingem a amostra e os mesmos elétrons, ou diferentes, escapam para formar a imagem. As imagens têm alta profundidade de

foco, o que significa obter diferentes relevos da superfície da amostra simultaneamente em foco. A preparação de amostras e a obtenção de imagens são relativamente simples ⁹⁶.

Utilizou-se o microscópio LEO da Leica-Zeiss, modelo 440, que possui acoplado um analisador dispersivo de energia de Si(Li) com janela de Be, da empresa Oxford, modelo 7060 e resolução 133 eV.

2.3.3.2 Análise Termogravimétrica (TG)

Em uma análise termogravimétrica, a massa da amostra em uma atmosfera controlada é registrada continuamente como uma função da temperatura ou do tempo à medida que a temperatura da amostra aumenta. Os termogramas fornecem informação sobre mecanismos de decomposição para diferentes tipos de polímeros, sendo que os padrões de decomposição são característicos para cada tipo de polímero ⁹⁷.

No campo de materiais poliméricos, a termogravimetria vem sendo largamente utilizada no desenvolvimento dos mais variados tipos de estudos para avaliação de fenômenos físicos e químicos, desde que estes estejam relacionados à variação de massa em função da temperatura ou tempo ⁹⁶.

O diagrama usual de uma termobalança é apresentado na Figura 2.6.

Figura 2.6 – Diagrama de blocos usual de uma termobalança ⁹⁸

As caracterizações estão direcionadas principalmente para os grupos éster e éter, devido às estruturas das espumas utilizadas, que podem ou não ter sofrido o ataque de microrganismos. As análises termogravimétricas foram realizadas em aparelho TA Instrument Q600, nas condições expostas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Condições de trabalho utilizadas na análise térmica

Parâmetros	Condições
Massa	5 mg
Atmosfera	N ₂
Fluxo	100 cm ⁻³ . min ⁻¹
Razão de Aquecimento	10 °C . min ⁻¹
Faixa Temperatura	30 a 750 °C

2.3.3.3 Espectrometria de Absorção na Região do infravermelho (IV)

A radiação no infravermelho (IV) corresponde aproximadamente à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das microondas. A porção de maior utilidade para a química orgânica está situada na região do infravermelho médio, situada entre 4000 e 400 cm^{-1} . Embora o espectro de infravermelho seja característico da molécula como um todo, certos grupos de átomos dão origem a bandas que ocorrem mais ou menos na mesma frequência, independente da estrutura da molécula⁹⁹.

A espectrometria de absorção no infravermelho é considerada uma ferramenta poderosa na identificação e determinação de grupos funcionais, nos estudos de conformação e na estrutura de macromoléculas. Ela também permite a obtenção do espectro vibracional completo da molécula. Nesta etapa do trabalho, a técnica foi usada no acompanhamento da biodegradação dos polímeros, já que a ausência ou diminuição da intensidade de determinada banda no espectro indica que aquele grupo químico foi consumido; por outro lado, a manutenção de um espectro indica manutenção da estrutura do polímero, e conseqüente ausência de biodegradação.

Nas análises das espumas, utilizou-se aparelho da marca Bomem, modelo MB-102 no IM (infravermelho médio) com acessório de refletância total atenuada (ATR).

- Refletância Total Atenuada (ATR)

O acessório ATR auxilia na obtenção de espectros IV de boa qualidade de polímeros em forma de filme, folha plana, chapa plana ou amostras no formato cilíndrico (partidas ao meio), como as utilizadas nos experimentos neste trabalho.

O acessório é montado no compartimento da amostra do espectrômetro. O elemento principal do acessório é o cristal, cujo material deve ser transparente à radiação infravermelho, apresentar alto índice de refração na faixa do infravermelho e um determinado ângulo de incidência da radiação. A Figura 2.7 mostra o esquema de um acessório ATR típico.

Figura 2.7 – Esquema de um acessório ATR típico ⁹⁶

O acessório utilizado foi o ATR 300 – Continuously Variable Spectra-Tech Inc com cristal interno KRS-S Prisma 50x10x3 mm e 45 deg PPLL.

Figura 2.8 – Acessório utilizado ATR 300

2.4 Corante

Na parte experimental estudou-se a adsorção do corante utilizando-se espumas de poliuretano, de acordo com o mostrado no fluxograma da Figura 2.9.

Figura 2.9 – Procedimento com as espumas submetidas à adsorção de corante

2.4.1 Material Polimérico

Utilizaram-se as amostras das espumas cortadas no formato cilíndrico com 3,0 cm de comprimento e 1,0 cm de diâmetro. Antes de serem utilizadas, as espumas passaram por um procedimento que permite eliminar os resíduos orgânicos e inorgânicos decorrentes do processo de síntese das espumas. Tal procedimento consiste em lavar as espumas com solução 1 M de ácido clorídrico, em seguida com água deionizada até ficarem livres de ácido e finalmente com etanol.

Uma vez completada a etapa de lavagem, as espumas foram secas à temperatura ambiente durante 24 h e em seguida, armazenadas em frascos escuros fechados até o momento de serem utilizadas. Em seu trabalho, Oshita¹⁰⁰ concluiu que a ativação ácida deixa a superfície da espuma de poliuretano carregada positivamente, fazendo com que ocorra maior interação desta com grupos aniônicos ou caracteristicamente com alta densidade de elétrons; este raciocínio se aplica ao corante utilizado neste trabalho, o C.I. Acid Orange 61, que apresenta em sua estrutura grupos de grande densidade eletrônica, como hidroxila, azo e sulfônico.

Segundo Anthemidis *et al.*¹⁰¹, os poliuretanos são estáveis a adição em meios ácidos, exceção feita aos ácidos HNO₃ e H₂SO₄ concentrados.

Nos experimentos com adsorção de corante, as espumas funcionalizadas foram colocadas em 10 mL das soluções diluídas nas diferentes concentrações, onde permaneceram durante 45 dias a temperatura de 25 °C.

2.4.2 Preparo das Soluções

O corante C.I. Acid Orange 61 (nome comercial Luganil Orange GGC Basf), foi fornecido pelo curtume Tropical Ltda, da cidade de Franca, SP.

O corante foi dissolvido em água deionizada e mantido em estoque com concentração de 1000 mg L⁻¹, e depois diluído sucessivamente nas concentrações 10, 20, 30, 40, 50 e 60 mg L⁻¹, para preparo das soluções de trabalho.

Figura 2.10 – Soluções do corante nas concentrações 10, 20, 30, 40, 50 e 60 mg L⁻¹

2.4.3 Armazenagem das Soluções

Durante os experimentos utilizaram-se frascos de vidro de cor marrom. Os mesmos foram mantidos em geladeira a uma temperatura de aproximadamente 12 °C. Tais procedimentos são importantes, pois visam impedir a decomposição do corante pela luz e as variações de concentração devido à evaporação.

2.4.4 Métodos Instrumentais

2.4.4.1 Espectrometria de Absorção UV/Vis

As determinações quantitativas do corante remanescente em todos os ensaios foram realizadas através de medidas de espectrometria de absorção UV/Vis, registrados em um espectrofotômetro UV/Vis Metrolab 1700, utilizando-se cubetas de quartzo de 1 cm de caminho ótico e água deionizada como referência.

A variação da intensidade da cor de um sistema é dependente da concentração do analito colorido, e pode-se encontrar a concentração real da amostra quando se trata do mesmo modo de análise a concentração já conhecida. A expressão mais conveniente para essa técnica é a lei de Lambert-Beer, que estabelece uma relação entre transmitância ou absorbância, a espessura da amostra (caminho óptico) e a concentração das espécies que absorvem¹⁰², mostrada na Equação 2.4:

$$A = \epsilon bc \quad (2.4)$$

onde c é a concentração da amostra (geralmente expressa em moles por litro), b o caminho óptico (geralmente expresso em centímetros) e ϵ (épsilon) é conhecida como absortividade molar, expressa nas unidades $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Realizou-se varredura nos comprimentos de onda de 200 a 800 nm em intervalos de 1 nm, sendo que as leituras obtidas apresentaram um comprimento de onda máximo de 464 nm na região do visível (responsável pela cor), na temperatura de 25°C, sendo este o comprimento de onda utilizado nas medidas.

A quantificação foi realizada antes da adição das espumas, e depois da solução remanescente no período de 45 dias.

2.4.4.2 Medida do pH

Os valores de pH foram medidos nas soluções de corante sem as espumas e depois, após as mesmas terem contato com a solução durante 45 dias. Utilizou-se o pHmetro da marca Nova Técnica, e as medidas foram efetuadas a temperatura de 25°C.

2.4.5 Biodegradação das Espumas de Poliuretano após Adsorção/Dessorção do Corante

Esta etapa do estudo foi realizada para verificação do comportamento das espumas de poliuretano diante do ataque de microrganismos, após estas passarem pelo processo de adsorção do corante seguido de dessorção, processo que consistiu basicamente nas operações: lavagem das espumas em meio de etanol 50%, etanol 25%, etanol 10% e água destilada.

As amostras das espumas foram esterilizadas em autoclave por 20 min a 127°C e em seguida colocadas em meio para inoculação e degradação. O processo de biodegradação foi acompanhado por termogravimetria e espectrometria de absorção na região do infravermelho, de acordo com o mostrado na Figura 2.11.

Figura 2.11 – Fluxograma das etapas do experimento de biodegradação com as espumas submetidas à adsorção de corante

2.4.6 Caracterização das Espumas

A caracterização das espumas foi realizada pela medida de densidade e pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), onde mediu-se o diâmetro dos poros e comparou-se as superfícies, antes e após as amostras terem sido submetidas à biodegradação.

As medidas de densidades foram obtidas pela relação quantidade de massa ocupada pelas amostras e o volume ocupado por elas:

$$d = \frac{m}{V} \quad (2.5)$$

A massa (g) foi obtida pela média aritmética de cinco amostras de espuma e o volume (cm³), por meio da multiplicação da altura do cilindro pela área:

$$V = h\pi r^2 \quad (2.6)$$

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Biodegradação das Espumas de Poliuretano

3.1.1 Técnica da Zona do Halo

Os experimentos foram conduzidos utilizando-se a espuma PU-vegetal 1 e a espuma PU-petróleo, objetivando observar as diferentes habilidades do polímero com diferentes microrganismos.

A Figura 3.1 mostra a área do halo (mm^2) obtida com a degradação do polímero com os diferentes microrganismos em função do tempo em horas.

Figura 3.1 – Áreas dos halos formados (mm^2) em função do tempo (h)

Observa-se que à medida que o tempo passa o halo vai aumentando, até no tempo aproximado de 168 horas, quando começa a ocorrer a estabilização. Esta estabilização deve estar relacionada à diminuição de determinada função orgânica da espuma, que o microrganismo tenha facilidade para consumir⁹³.

Após 24 horas, pode-se distinguir a capacidade que cada microrganismo possui de degradar as espumas, já que há mudanças significativas na inclinação das curvas. O microrganismo FUN 5 apresenta degradação máxima em comparação a BAC 1 e FUN 1. No caso de FUN 1, este apresenta halo menor, que se estabiliza após 96 horas. Além disso, as taxas de crescimento dos halos apresentadas na Tabela 3.1 mostram que a espuma PU-vegetal 1 apresenta uma maior taxa de biodegradação que a espuma PU-petróleo, considerando-se o intervalo de tempo entre 96 e 120 horas, onde as curvas apresentam seus ângulos de inclinação maiores.

Tabela 3.1 – Taxas das zonas de crescimento do halo em $\mu_{\max}$ (mm²/h)

Polímero	Microrganismo $\mu_{\max}$		
	FUN 1 (mm ² /h)	FUN 5 (mm ² /h)	BAC 1 (mm ² /h)
PU-vegetal	0	13,5	3,2
PU-petróleo	0	8,2	2,6

Quando observa-se os valores de $\mu_{\max}$ na Tabela 3.1, o microrganismo FUN 5 apresenta o melhor resultado, seguido de BAC 1. No caso de FUN 1, como este apresenta um halo estabilizado no intervalo de tempo considerado, o valor da

taxa de crescimento é igual a zero, tanto para a espuma PU-vegetal como para a PU-petróleo, fazendo com que ambas as curvas apresentem o mesmo traçado.

3.1.2 Espumas Biodegradadas

As amostras das espumas de poliuretano, cortadas em formato cilíndrico, foram colocadas em meio específico para degradação (Tópico 2.3.2). Após 156 dias as espumas foram retiradas para análises por métodos instrumentais (Tópico 2.3.3). Na sequência encontram-se imagens de algumas espumas que foram submetidas ao processo.

Figura 3.2 – Espuma PU-vegetal 1: (a) controle (b) amostras submetidas ao ataque do microrganismo Bac 1

Figura 3.3 – Espuma PU-petróleo: (a) controle; (b) amostras submetidas ao ataque do microrganismo Bac 1

Analisando-se as Figuras 3.2 e 3.3, pode-se observar que no experimento com espuma PU-vegetal 1 ocorre um crescimento de microrganismos maior que no experimento com a espuma PU-petróleo. Esta observação visual será comprovada através de métodos instrumentais, e isso se deve a uma maior suscetibilidade à biodegradação por parte da espuma derivada do óleo vegetal.

3.1.3 Espectrometria de Absorção na Região do Infravermelho (IV)

Os espectros na região do IV, utilizados para comparação da biodegradação das espumas submetidas ao ataque de microrganismos com seus controles (ficaram em contato com o meio de cultura sem microrganismo), são mostrados nas Figuras 3.4 e 3.5. Na análise dos espectros, foi dada maior atenção às bandas referentes aos grupos mais importantes para este trabalho, no caso os grupos éster e éter, presentes nos polióis utilizados nas sínteses das espumas vegetais e petróleo, respectivamente.

(a)

(b)

Figura 3.4 – Espectros da espuma PU-vegetal 1, comparando o controle e as amostras submetidas ao ataque de microrganismos: (a) região entre 1500 e 500 cm^{-1} ; (b) região entre 2400 e 1200 cm^{-1}

(a)

(b)

Figura 3.5 – Espectros da espuma PU-petróleo, comparando o controle e as amostras submetidas ao ataque de microrganismos: (a) região entre 1500 e 500 cm^{-1} ; (b) região entre 2400 e 1200 cm^{-1}

Os ésteres apresentam duas bandas características de absorção bastante intensas, provenientes das deformações axiais de $C = O$ e $C - O$. As vibrações de deformação axial de $C = O$ ocorrem em torno de 1700 cm^{-1} . Já as vibrações de deformação axial de $C - O$ dos ésteres são, na verdade, duas vibrações assimétricas acopladas: $C - C (= O) - O$ e $O - C - C$, sendo a primeira mais importante. Estas bandas ocorrem na região de $1300 - 1000\text{ cm}^{-1}$. No caso dos éteres, o aspecto mais importante do espectro de infravermelho está associado com a vibração de deformação axial do sistema $C - O - C$. A absorção mais característica do espectro dos éteres alifáticos é uma banda intensa na região de 1150 a 1085 cm^{-1} ⁽⁹⁹⁾.

Segundo Claro Neto ³, no pré-polímero observa-se uma banda característica do grupo isocianato na região de 2230 cm^{-1} , e as bandas uretano em torno de 1700 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} , relacionadas aos estiramentos $C = O$ e $N - H$, respectivamente.

Na Tabela 3.2 apresentam-se os grupos químicos de interesse na análise dos resultados, como também as respectivas regiões de absorção no infravermelho ⁹⁹.

Tabela 3.2 – Absorção na região de infravermelho de grupos funcionais

Possível Distribuição	Absorção (cm^{-1})
éster $C = O$	1700
éster $C - O$	1300 – 1000
éter $C - O - C$	1150 – 1085
uretano $C = O$	1700
uretano $N - H$	1500

Analisando-se a Figura 3.4 (a), que refere-se à espuma PU-vegetal 1, observa-se que entre o espectro do controle e os das amostras que sofreram ataque de microrganismos ocorre uma modificação de grande interesse na banda localizada em 1042 cm^{-1} , região característica da banda C – O da ligação éster, onde ocorre uma diminuição na intensidade da mesma após o ataque microbiológico, indicando um processo de biodegradação e podendo-se supor uma modificação na estrutura do material polimérico. Além disso, a banda localizada a 1015 cm^{-1} , até então encoberta pela banda maior a 1042 cm^{-1} , após a diminuição desta passa a aparecer com maior destaque no espectro.

O ataque de microrganismos está intimamente ligado à estrutura química dos polímeros, que dependendo da sua natureza, pode ou não facilitar a biodegradação dos mesmos. Acredita-se que os microrganismos utilizados neste trabalho, do tipo degradadores de gordura, tenham consumido durante o seu metabolismo parte das ligações C – O do grupo éster das espumas PU-vegetal 1. Tal raciocínio se assemelha ao proposto por Wales e Sagar¹⁰³ em sua revisão, onde a degradação de PUs poliésteres ocorre via enzima esterase extracelular.

Na Figura 3.4 (b), apresentam-se espectros na região entre 2400 e 1200 cm^{-1} , onde destacam-se os grupos C = O e N – H da ligação uretano; como pode ser observado, nesta região se observa pouca modificação de intensidade das bandas quando se compara controle e as amostras submetidas ao ataque de microrganismos, indicando não haver mudança significativa nestes grupos funcionais.

Nas Figuras 3.5 (a) e (b), referentes à espuma PU-petróleo, a análise dos espectros não demonstrou variação entre o controle e as amostras que ficaram em contato com os microrganismos, podendo-se concluir que não ocorreu o processo de biodegradação para estas espumas.

3.1.4 Análise Termogravimétrica (TG)

O estudo termogravimétrico complementa as análises realizadas com espectrometria de absorção no infravermelho, que indicaram modificação nos espectros das espumas PU-vegetal 1 submetidas ao ataque dos microrganismos. A termogravimetria se refere ao estudo do comportamento térmico dos polímeros, fornecendo informação sobre mecanismos de decomposição para diferentes tipos de polímeros.

Segundo Claro Neto ³, a curva de decomposição da espuma PU-vegetal 1 apresenta três etapas:

- primeira decomposição: ocorre no intervalo de 100 a 300°C, relacionada com a perda de compostos voláteis;
- segunda decomposição: ocorre no intervalo de 300 a 400°C, relacionada com o rompimento das ligações uretano;
- terceira decomposição: ocorre no intervalo de 400 a 550°C, relacionada com a cisão da ligação éster proveniente do poliól.

De maneira resumida, apresentam-se as informações na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Etapas de decomposição da espuma PU-vegetal 1

Funções Envolvidas	Intervalo de Temperatura (°C)
volatilização de aditivos	100 – 300
cisão da ligação uretano	300 – 400
cisão da ligação éster	400 – 550

No caso da espuma PU-petróleo, pode-se deduzir que sua curva de decomposição apresente duas etapas:

- primeira decomposição: ocorre no intervalo de 200 a 300°C, relacionada com as ligações uretano;
- segunda decomposição: ocorre no intervalo de 350 a 450°C, relacionada com a decomposição do grupo éter.

De maneira resumida, apresentam-se as informações na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Etapas de decomposição da espuma PU-petróleo

Funções Envolvidas	Intervalo de Temperatura (°C)
cisão da ligação uretano	200 – 300
cisão da ligação éter	350 – 450

3.1.4.1 Termogravimetria Derivada (DTG)

Optou-se por trabalhar também com os dados da termogravimetria derivada (DTG), em que as curvas são registradas a partir das curvas TG e correspondem à derivada primeira da variação de massa em relação ao tempo (dm/dt), que é registrada em função da temperatura, conforme a equação 3.1:

$$dm/dt = f(T) \quad (3.1)$$

Segundo Canevarolo Jr. ⁹⁶, deve ser compreendido que a curva DTG, obtida matematicamente ou registrada diretamente, não contém mais informações que a curva TG integral, obtida sob as mesmas condições experimentais, mas apenas apresenta as informações de uma forma mais facilmente visualizada.

Na Figura 3.6 apresenta-se uma curva termogravimétrica característica de espuma PU-vegetal 1, além da respectiva curva DTG.

Figura 3.6 – Curvas TG e DTG da decomposição térmica da espuma PU-vegetal 1

Na Figura 3.7 é mostrada uma curva termogravimétrica característica de espuma PU-petróleo, com suas duas regiões de perda de massa, além da respectiva curva DTG.

Figura 3.7 – Curvas TG e DTG da decomposição térmica da espuma PU-petróleo

Dessa maneira, os resultados de análise termogravimétrica (TG) serão apresentados e analisados em conjunto com suas respectivas curvas derivadas, com o intuito de fornecer uma interpretação mais apurada dos processos térmicos.

Na Figura 3.8 (a) apresentam-se as curvas termogravimétricas (TG) do controle e das amostras da espuma PU-vegetal 1, submetidas ao ataque de microrganismos, enquanto na Figura 3.8 (b) apresenta-se a respectiva DTG. Observa-se que o processo de decomposição ocorre em três etapas, demonstrando um comportamento característico desses poliuretanos. Não se observa mudança significativa nas etapas 1 (compostos voláteis) e 2 (ligação uretano), mas pode-se observar alteração na etapa 3, quando compara-se controle e amostras submetidas ao ataque de microrganismos.

(a)

(b)

Figura 3.8 – Curvas termogravimétricas: (a) controle e amostras de espuma PU-vegetal 1 submetidas ao ataque de microrganismos; (b) respectivas curvas DTG

(a)

(b)

Figura 3.9 – Curvas termogravimétricas: (a) controle e amostras de espuma PU-petróleo submetidas ao ataque de microrganismos; (b) respectivas curvas DTG

A etapa 3 está relacionada com a perda de massa decorrente da decomposição envolvendo cisão da ligação éster, que teria sua quantidade diminuída após o ataque realizado. Obteve-se um resultado coerente com o obtido nos espectros de infravermelho (Tópico 3.1.3) e também com a própria natureza dos microrganismos utilizados, degradadores de gordura.

Comparando-se as curvas termogravimétricas e DTG do controle e das amostras submetidas ao ataque de microrganismos para a espuma PU-petróleo (Figuras 3.9 (a) e (b), respectivamente), observa-se ausência de indicações de ocorrência de biodegradação, já que praticamente não observa-se diferença entre a curva do controle e as curvas que representam as amostras que sofreram ataque de microrganismos.

3.1.4.2 Razão da Porcentagem (%) da Perda de Massa entre os Grupos de Interesse

Para facilitar a interpretação do processo ocorrido com as espumas de poliuretano, construiu-se tabelas referentes à razão dos valores da porcentagem (%) da perda de massa decorrente de cisão de ligações uretanos pela porcentagem (%) da perda de massa decorrente de cisão de ligações envolvendo o grupo éster (no caso da espuma PU-vegetal 1) ou pela porcentagem (%) da perda de massa do grupo éter (no caso da espuma PU-petróleo).

As porcentagens (%) de massa foram obtidas diretamente nos gráficos. Um exemplo de obtenção dos valores das % é mostrado nas Figuras 3.10 (a) e (b). Através dos mesmos, chegou-se aos apresentados nas Tabelas 3.5 e 3.6.

(a)

(b)

Figura 3.10 – Obtenção da razão da % de massa do grupo uretano em função da função química envolvida: (a) curvas TG e DTG da amostra com marcação do início e fim da perda de massa de cada grupo; (b) obtenção da % de perda de massa final e inicial para cada função envolvida, com cálculo da variação (Δ) da % de perda de massa

Tabela 3.5 – Porcentagem (%) das perdas de massa dos grupos uretano e éster (espuma PU-vegetal 1) e suas respectivas razões

Microrganismo	Espuma	% Uretano	% Éster	% Uretano / % Éster
-	vegetal 1 (controle)	45,0	29,7	1,5
FUN 1	vegetal 1 (biodeg.)	45,8	26,3	1,7
FUN 5	vegetal 1 (biodeg.)	45,4	21,9	2,1
BAC 1	vegetal 1 (biodeg.)	47,0	20,4	2,3

Tabela 3.6 – Porcentagem (%) das perdas de massa dos grupos uretano e éter (espuma PU-petróleo) e suas respectivas razões

Microrganismo	Espuma	% Uretano	% Éter	% Uretano / % Éter
-	petróleo (controle)	38,8	59,2	0,6
FUN 1	petróleo (biodeg.)	36,9	62,4	0,6
FUN 5	petróleo (biodeg.)	35,8	60,2	0,6
BAC 1	petróleo (biodeg.)	34,6	63,4	0,5

Analisando-se a Tabela 3.5, com dados da espuma PU-vegetal 1, verificou-se que o valor da razão entre a espuma controle e a espuma que sofreu ataque aumenta. Esse aumento de valor da razão pode ser justificado pela maior quantidade de grupo uretano disponível ou pela menor quantidade de éster disponível para ser degradado. No entanto, após o processo de degradação podemos considerar como verdadeiro

apenas a ocorrência de diminuição de algum dos grupos disponíveis, e nunca o aumento de um deles. Portanto a opção aceita é a relacionada à menor quantidade de éster disponível para ser decomposto, que representa uma quantidade desta função biodegradada pelo microrganismo.

Na Tabela 3.6 apresenta-se a porcentagem (%) das perdas de massa dos grupos uretano e éter para a espuma PU-petróleo, com suas respectivas razões. Verificou-se que o valor da razão entre a espuma controle e as amostras de espuma submetidas ao ataque se altera muito pouco, indicando a manutenção da relação entre os grupos uretano/éter e a quase ausência do processo de biodegradação na espuma PU-petróleo.

A interpretação das Tabelas 3.5 e 3.6 possibilita conclusões importantes, que concordam e reforçam ainda mais as interpretações dos espectros de infravermelho apresentadas no Tópico 3.1.3.

3.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura constituiu-se em uma técnica de grande utilidade no estudo da biodegradação das espumas neste trabalho, já que as imagens produzidas são tridimensionais e apresentam alta profundidade de foco, o que significa obter diferentes relevos da superfície da amostra simultaneamente.

Nas Figuras 3.11 (a) e (b) apresentam-se, respectivamente, as micrografias das espumas PU-vegetal 1 e PU-petróleo, ambas com uma ampliação de 60 vezes. Pode-se observar que a espuma PU-vegetal 1 possui as células com morfologia

esférica, enquanto que a espuma PU-petróleo apresenta as mesmas com morfologia aproximadamente hexaédrica.

Os resultados obtidos através de análise térmica (TG) e absorção na região do infravermelho (IV) foram confirmados submetendo as espumas à análise em microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Na Figura 3.12 (a) apresenta-se a micrografia correspondente ao controle (aumento 70 x), enquanto que na Figura 3.12 (b) apresenta-se a micrografia que corresponde à amostra submetida ao ataque do microrganismo FUN 5 (aumento 70 x). Comparando-se as duas figuras, observam-se dois possíveis indicativos de biodegradação:

- na Figura 3.12 (b), que corresponde à amostra que sofreu o ataque, observam-se áreas de erosão, com a presença de halos brancos que podem ser devidos ao desgaste da superfície, provenientes do ataque de microrganismos;
- ainda na Figura 3.12 (b), observam-se regiões onde a parede da célula, de tão fina que se encontra, começam a formar uma estrutura semelhante a teia, que se supõe também provenientes do ataque de microrganismos.

Na Figura 3.13 (a) apresenta-se ampliação (500 x) da região de halo, enquanto que na Figura 3.13 (b) apresenta-se ampliação (1000 x) da região de teia.

Na Figura 3.14 (a) tem-se micrografia correspondente ao controle, mostrando parte contínua da célula da espuma, onde se observa a regularidade da superfície, enquanto que na Figura 3.14 (b), submetida ao ataque do microrganismo BAC 1, observa-se a presença de rugosidade na superfície. A alteração observada pode ser atribuída à ação do microrganismo.

(a)

(b)

Figura 3.11 – Micrografias das espumas (60 x): (a) PU-vegetal 1; (b) PU-petróleo

(a)

(b)

Figura 3.12 – Micrografias da espuma PU-vegetal 1 (70 x): (a) controle; (b) amostra submetida ao ataque do microrganismo Fun 5

(a)

(b)

Figura 3.13 - Micrografias de amostra da espuma PU-vegetal 1 submetida ao ataque do microrganismo Fun 5: (a) região de desgaste semelhante a halo (500 x); (b) região de desgaste semelhante a teia (1000 x)

(a)

(b)

Figura 3.14 – Micrografias da espuma PU-vegetal 1: (a) controle (10000 x); (b) amostra submetida ao ataque do microrganismo Bac 1 (1000 x)

3.2 Adsorção do Corante

3.2.1 Porcentagem de Adsorção do Corante C.I. Acid Orange 61 nas Espumas

A remoção do corante foi determinada através de leituras espectrométricas de absorção no UV/Visível, obtendo-se o gráfico mostrado na Figura 3.15.

Figura 3.15 – Comparativo entre a curva padrão e as obtidas após adsorção do corante C.I. Acid Orange 61 pelas espumas PU

Os procedimentos foram realizados com a espuma PU-vegetal 1 e PU-petróleo, em função do intervalo de concentração do corante (10, 20, 30, 40, 50 e 60 mg L⁻¹), em períodos regulares de tempo num total de 45 dias.

Devido ao coeficiente de correlação significativo da curva padrão mostrada na Figura 3.15 ($r = 0,999$), observa-se na que há relação linear entre absorbância e concentração.

A porcentagem de adsorção ou teor extraído de corante foi calculada quantificando-se a concentração do analito antes e após a adsorção, onde se considera a concentração em função da leitura da absorbância, respeitando-se a lei de Lambert-Beer, conforme mostrado na Equação 3.2:

$$\% \text{Adsorção} = \frac{[\text{analito}]_i - [\text{analito}]_f \times 100}{[\text{analito}]_i} \quad (3.2)$$

Onde: $[\text{analito}]_i$ = concentração inicial

$[\text{analito}]_f$ = concentração final

Na Tabela 3.7, são apresentadas as porcentagens de adsorção para as espumas testadas em várias concentrações do analito. Os mesmos resultados também estão representados na forma de gráfico de barras, na Figura 3.16.

De acordo com os resultados mostrados na Tabela 3.7 e na Figura 3.16, observa-se que ocorre uma adsorção maior por parte da espuma PU-petróleo, em relação à adsorção verificada pela espuma PU-vegetal 1. Tal fato pode estar relacionado com a estrutura das células das espumas utilizadas, pois conforme foi mostrado anteriormente (Tópico 3.1.5), a espuma PU-petróleo apresenta estrutura do tipo poro aberto (Figura 3.11 (b)), enquanto que a espuma PU-vegetal 1 tem estrutura do tipo globular (Figura 3.11 (a)), dificultando a difusão da solução através da espuma e diminuindo a eficiência da adsorção ¹⁴.

Tabela 3.7 – Porcentagem (%) de adsorção do corante, após 45 dias de contato com as espumas

Concentração (mg L ⁻¹)	% Adsorção espuma PU-vegetal 1	% Adsorção espuma PU-petróleo
10	33,3	85,7
20	27,1	83,3
30	22,0	83,1
40	21,9	76,4
50	22,8	73,6
60	22,4	64,7

Figura 3.16 – Porcentagem (%) de adsorção do corante nas espumas, em diferentes concentrações

Fong e Chow¹⁶, que publicaram vários trabalhos sobre adsorção de contaminantes com poliuretanos, relatam que há trabalhos consideráveis sobre o assunto, porém poucos são os que discutem os mecanismos de adsorção. Esse fato está relacionado com o grande tamanho da cadeia polimérica, que possui vários grupos químicos atuando como sítios ativos.

3.2.2 Absorbância Normalizada (A/A_0)

Nas Figuras 3.17 (a) e (b) apresenta-se gráficos da absorbância normalizada (A/A_0) em função de tempo, em que A refere-se à absorbância variável com o tempo, e A_0 refere-se à absorbância referente a cada uma das concentrações iniciais das amostras analisadas (tempo = 0 h). Na Figura 3.17 (a) tem-se dados referentes à adsorção do corante utilizando a espuma PU-vegetal 1, enquanto na Figura 3.17 (b), dados referentes à espuma PU-petróleo. Comparando-os, constata-se que quanto menor a concentração do corante, mais efetiva é a adsorção do mesmo pela espuma, em ambos os casos.

(a)

(b)

Figura 3.17 – Curvas da absorbância normalizada (A/A_0) em função do tempo de adsorção do corante em várias concentrações: (a) espuma PU-vegetal 1; (b) espuma PU-petróleo

3.2.3 Efeito do pH

Na Tabela 3.8 apresentam-se os valores de pH das soluções dos corantes, antes e após o contato das espumas com as mesmas, após 45 dias do experimento.

Tabela 3.8 – Medidas de pH das soluções do corante nas diversas concentrações: controle, soluções colocadas em contato com amostra da espuma PU-vegetal 1 e espuma PU-petróleo, após 45 dias de experimento

Concentração (mg L ⁻¹)	pH controle	pH de soluções com espuma PU-vegetal 1 (tempo: 45 dias)	pH de soluções com espuma PU-petróleo (tempo: 45 dias)
10	7,06	7,63	5,71
20	7,20	7,60	3,84
30	7,24	7,67	3,50
40	7,30	7,46	3,41
50	7,39	7,37	3,35
60	7,85	7,41	3,34

Através dos dados, observa-se que a espuma PU-petróleo deixa a solução com pH ácido, relacionado com característica de sua formulação. No caso da espuma PU-vegetal 1, exposta às mesmas condições, tem-se pequena variação de pH, permanecendo as soluções com caráter levemente básico. Pode-se concluir que a adsorção do corante é incrementada com pH ácido, indo de encontro ao trabalho de Moreira *et al*¹⁰⁴, que afirmou que a concentração do íon hidrogênio afeta o grau de ionização do corante e as propriedades superficiais do adsorvente. O mesmo raciocínio é defendido por Oshita¹⁰⁰, que estudou a adsorção de corante através de

poliuretano, obtendo porcentagem de extração máxima em solução de $\text{pH} = 2,0$ e admitiu que a extração do corante é dependente do pH .

Pode-se deduzir que em meio ácido a superfície do poliuretano adquire carga positiva, com conseqüente maior interação entre este e os grupos aniônicos do corante C.I. Acid Orange 61. Como resultado, ocorre maior interação entre o adsorvente e o adsorvido, obtendo-se maior porcentagem de adsorção.

Deve-se observar que o processo citado como adsorção, muitas vezes pode estar combinado com o processo de absorção, devido à facilidade de penetração dos analitos pela parede externa da espuma.

3.3 Biodegradação das Espumas após Adsorção/Dessorção do Corante

As amostras de espumas PU-vegetal 1 e PU-petróleo, que participaram do processo de adsorção do corante C.I. Acid Orange 61, passaram pelo processo de dessorção (Tópico 2.4.5) e foram submetidas ao processo de biodegradação e na seqüência, as mesmas foram analisadas por métodos instrumentais.

A Figura 3.18 mostra os espectros da espuma PU-vegetal 1 controle, PU-vegetal 1 com corante dessorvido e também o espectro do corante C.I. Acid Orange 61. Pode-se observar que os espectros das espuma controle e da espuma com corante dessorvido são bem próximos, de onde podemos concluir que obteve-se um bom resultado no processo de dessorção com etanol (Tópico 2.4.5).

Figura 3.18 – Espectros da espuma PU-vegetal 1 com corante retirado, espuma PU-vegetal 1 controle e corante C.I. Acid Orange

O bom resultado na dessorção do corante com etanol também é comprovado quando se compara o espectro deste com os das espumas. Pode-se observar que importantes bandas do espectro do corante praticamente desaparecem após o processo de dessorção, com destaque para C-H aromático (vibrações de deformação angular fora do plano a 611 cm^{-1}), N=N (azobenzeno assimétrico a 1497 e 1460 cm^{-1}) e C=C aromático (deformação axial a 1622 cm^{-1}).

3.3.1 Espectrometria de Absorção na Região do Infravermelho (IV)

A Figura 3.19 (a) apresenta os espectros de absorção na região do infravermelho ($1500 - 500\text{ cm}^{-1}$) para as espumas PU-vegetal 1 com corante (após

dessorção), submetidas à biodegradação, comparadas com o controle (espumas que não sofreram o ataque de microrganismos). Na Figura 3.19 (b), o mesmo caso é abordado, mas em outra região do espectro (2400 e 1200 cm^{-1}).

Conforme já foi observado neste trabalho (Tópico 3.1.3), na análise dos espectros da espuma PU-vegetal 1 deve-se dar maior atenção aos grupos éster e uretano, presentes na estrutura da mesma. Assim, analisando-se a Figura 3.19 (a), deve-se destacar a modificação ocorrida em 1042 cm^{-1} , região característica da ligação C – O da função éster, onde a banda presente no espectro do controle praticamente desaparece nos espectros das amostras que foram submetidas ao ataque dos microrganismos. Como consequência, a banda localizada a 1015 cm^{-1} passa a ter uma maior intensidade. Na Figura 3.19 (b), onde destacam-se os grupos C = O e N – H, não se observa modificação de intensidade das bandas quando se compara controle e as amostras submetidas ao ataque de microrganismos, indicando não haver mudança destas estruturas químicas. O que se pode afirmar da observação das Figuras 3.19 (a) e (b) é que a presença do corante (quantidade restante do processo de dessorção) parece não ter dificultado o ataque dos microrganismos, tomando por base a variação na intensidade das bandas no espectro.

A Figura 3.20 (a) apresenta os espectros de absorção na região do infravermelho ($1500 - 500\text{ cm}^{-1}$) para as espumas PU-petróleo com corante (após dessorção), submetidas à biodegradação, comparadas com o controle que não sofreu o ataque de microrganismos. Na Figura 3.20 (b), a mesma situação é abordada, mas em outra região do espectro (2400 e 1200 cm^{-1}). A análise dos espectros não mostra diferença entre o controle e as amostras submetidas ao ataque, indicando que não ocorreu o processo de biodegradação nessas espumas.

(a)

(b)

Figura 3.19 – Espectros da espuma PU-vegetal 1 após o processo adsorção/dessorção do corante, comparando o controle e as amostras submetidas ao ataque de microrganismos: (a) região entre 1500 e 500 cm^{-1} ; (b) região entre 2400 e 1200 cm^{-1}

(a)

(b)

Figura 3.20 – Espectros da espuma PU-petróleo após o processo adsorção/dessorção do corante, comparando o controle e as amostras submetidas ao ataque de microrganismos: (a) região entre 1500 e 500 cm^{-1} ; (b) região entre 2400 e 1200 cm^{-1}

3.3.2 Análise Termogravimétrica (TG)

Nesta etapa do trabalho, realizou-se o estudo termogravimétrico das amostras das espumas PU-vegetal 1 e PU-petróleo testadas no item anterior (Tópico 3.3.1), com o objetivo de complementar as análises de espectrometria IV, que indicaram que a espuma de origem vegetal mantém sua característica biodegradável, mesmo após o processo adsorção/dessorção do corante C.I. Acid Orange 61.

As curvas termogravimétricas, que representam a taxa da variação de massa por temperatura, são apresentadas na seqüência. Na Figura 3.21 (a) apresentam-se as curvas termogravimétricas das amostras de espuma PU-vegetal 1, após o processo adsorção/dessorção do corante, quando estas foram submetidas ao ataque de microrganismos, comparadas com o controle. Na figura 3.21 (b) estão as curvas das respectivas derivadas. Nas Figuras 3.22 (a) e (b) apresentam-se processos similares aos observados nas Figuras 3.21 (a) e (b), com a diferença de que as amostras testadas são de espuma PU-petróleo.

Nas Tabelas 3.9 e 3.10 pode-se observar, respectivamente, as porcentagens (%) de perda de massa dos grupos de interesse para a espuma PU-vegetal 1 (uretano e éster) e para a espuma PU-petróleo (uretano e éter). Em cada Tabela construiu-se uma coluna referente à razão dos valores das porcentagens dos grupos, para facilitar a interpretação do processo ocorrido nas espumas, conforme explicado no Tópico 3.1.4.2.

Analisando-se a Tabela 3.9, com dados da espuma PU-vegetal 1 que passou pelo processo adsorção/dessorção de corante, verificou-se que o valor da razão entre a espuma controle e a espuma que sofreu ataque aumenta. Esse aumento de valor da razão pode ser justificado pela menor quantidade de éster disponível para ser

degradado, indicando a ocorrência do processo de biodegradação. Desta forma, pode-se concluir que o processo de adsorção/dessorção do corante utilizado (C.I. Acid Orange 61) não afetou de maneira negativa a biodegradação. Esta conclusão é muito importante, já que sinaliza a possibilidade da construção de filtros para retirada de corantes de efluentes industriais, utilizando as espumas de poliuretano sintetizadas a partir do óleo de mamona. Estes filtros, mesmo após adsorverem os corantes, poderão ser reutilizados após passarem pelo processo de dessorção. Quando os mesmos forem descartados, continuarão sendo biodegradáveis, se integrando ao meio ambiente através de seus produtos de decomposição.

Na Tabela 3.10 apresenta-se a porcentagem (%) das perdas de massa dos grupos uretano e éter com suas respectivas razões, para a espuma PU-petróleo submetida ao processo de adsorção/dessorção do corante. Verificou-se que o valor da razão entre a espuma controle e as amostras de espuma submetidas ao ataque se altera muito pouco, indicando a manutenção da relação entre os grupos uretano/éter e a quase ausência do processo de biodegradação na espuma PU-petróleo.

A interpretação da Tabela 3.10 possibilita concluir que a espuma PU-petróleo, ainda que apresente uma % de adsorção de corante superior ao da espuma PU-vegetal (Tópico 3.2.1), não apresenta características biodegradáveis, inclusive quando submetida ao processo de adsorção/dessorção do corante. Tal aspecto não favorece muito a utilização destas espumas em filtros industriais para a retirada de corantes de efluentes industriais, já que as mesmas se tornariam um fator de agressão ao meio ambiente ao serem descartadas.

(a)

(b)

Figura 3.21 - Curvas termogravimétricas das espumas após o processo adsorção/dessorção do corante: (a) controle e amostras da espuma PU-vegetal 1 submetidas ao ataque de microrganismos; (b) respectivas curvas DTG

(a)

(b)

Figura 3.22 – Curvas termogravimétricas das espumas após o processo adsorção/dessorção do corante: (a) controle e amostras da espuma PU-petróleo submetidas ao ataque de microrganismos; (b) respectivas curvas DTG

Tabela 3.9 – Porcentagem (%) das perdas de massa dos grupos uretano e éster (espuma PU-vegetal 1) e suas respectivas razões

Microrganismo	Espuma	% Uretano	% Éster	% Uretano / % Éster
-	PU-vegetal 1 cont. adsorção/dessorção	41,7	40,4	1,0
Fun 1	PU-vegetal 1 biod. adsorção/dessorção	42,0	33,3	1,3
Fun 5	PU-vegetal 1 biod. adsorção/dessorção	43,3	33,7	1,3
Bac 1	PU-vegetal 1 biod. adsorção/dessorção	41,6	37,2	1,1

Tabela 3.10 – Porcentagem (%) das perdas de massa dos grupos uretano e éter (espuma PU-petróleo) e suas respectivas razões

Microrganismo	Espuma	% Uretano	% Éter	% Uretano / % Éter
-	PU-petróleo cont. adsorção/dessorção	41,2	56,1	0,7
Fun 1	PU-petróleo biod. adsorção/dessorção	38,8	55,5	0,7
Fun 5	PU-petróleo biod. adsorção/dessorção	41,2	56,4	0,7
Bac 1	PU-petróleo biod. adsorção/dessorção	38,2	55,6	0,7

3.4 Biodegradação das Espumas de Poliuretano com Corante

Nesta etapa do trabalho, realizou-se acompanhamento através de técnicas instrumentais (termogravimetria e espectroscopia na região do infravermelho) de amostras de espumas PU-vegetal 1 e PU-petróleo, que ficaram em contato com solução do corante C.I. Acid Orange 61 (concentração 60 mg L^{-1}) durante 45 dias, e foram colocadas em meio de cultivo. Efetuou-se a comparação das espumas que ficaram em contato com o microrganismo Bac 1 com seus respectivos controles, que são espumas colocadas em meios iguais sem microrganismos. É importante lembrar que neste caso utilizou-se espumas que foram submetidas ao processo de dessorção (Tópico 2.4.5) e também espumas que ficaram com todo o corante adsorvido durante o experimento. As espumas submetidas ao processo de dessorção com etanol ainda podem apresentar pequenas quantidades do corante, já que as lavagens das espumas visando a dessorção do corante foram realizadas com etanol de concentração no máximo igual a 50%. Não se utilizou soluções mais concentradas de etanol na lavagem das espumas, evitando-se que as mesmas pudessem causar algum tipo de alteração na estrutura das espumas.

A Figura 3.23 (a) apresenta os espectros de transmissão na região do infravermelho ($1400 - 800 \text{ cm}^{-1}$) para as espumas PU-vegetal 1 com corante, PU-vegetal 1 (após processo adsorção/dessorção do corante) submetidas à biodegradação, comparadas com o controle. Na Figura 3.23 (b), o mesmo caso é abordado, mas em outra região do espectro ($2400 \text{ e } 1200 \text{ cm}^{-1}$). Analisando-se a Figura 3.23 (a), observa-se modificação na banda localizada em 1042 cm^{-1} , de maneira idêntica ao obtido no experimento com espumas sem o corante (Tópico 3.1), podendo-se concluir que a presença do corante não dificulta o ataque de

microrganismos. Na região do espectro abordada na Figura 3.23 (b) não se verifica modificação. As Figuras 3.24 (a) e (b) referem-se aos espectros de transmissão na região do infravermelho para as amostras PU-petróleo com corante, PU-petróleo (após processo adsorção/dessorção do corante) submetidas à biodegradação, comparadas com o controle. Não se observa modificação entre os espectros, podendo-se concluir que não ocorre mudança de estrutura química nas espumas e que a presença do corante não influencia o processo.

A Figura 3.25 (a) apresenta as curvas termogravimétricas das mesmas amostras analisadas por espectroscopia na região do infravermelho, enquanto que a Figura 3.25 (b) apresenta as respectivas derivadas. Através destas curvas obtiveram-se os valores para a construção da Tabela 3.11, onde apresenta-se a porcentagem (%) das perdas de massa dos grupos uretano e éster (espuma PU-vegetal 1) e suas respectivas razões, comparando as espumas: controle, amostra com corante dessorvido e amostra com corante. Verifica-se que o valor da razão entre a espuma controle e as espumas submetidas à biodegradação tem seu valor aumentado, que pode ser justificado pela menor quantidade de grupo éster disponível após o processo. Comparando-se as duas amostras que foram submetidas à biodegradação, verificou-se que aquela que apresentava corante apresentou uma razão maior (razão = 1,3) que a amostra que passou pelo processo de dessorção (razão = 1,1), podendo-se especular que neste caso o corante possa ter representado uma fonte de composto orgânico e facilitado o ataque microbiológico.

A Figura 3.26 (a) apresenta as curvas termogravimétricas das mesmas amostras de PU-petróleo analisadas por infravermelho, enquanto que a Figura 3.26 (b) apresenta as respectivas derivadas. Através destas curvas foram obtidos os valores para montar a Tabela 3.12, onde se apresenta a porcentagem (%) das perdas

de massa dos grupos uretano e éter (espuma PU-petróleo) e suas respectivas razões, comparando as espumas. Verifica-se que o valor da razão entre a espuma controle e as espumas submetidas à biodegradação são muito próximos, indicando mais uma vez ausência de biodegradação para este tipo de espuma, como também a ausência de influência do corante no processo. Pode-se especular aqui que, o mesmo corante que poderia ter incrementado o processo de biodegradação com a espuma PU-vegetal-1 não teve influência no caso da espuma PU-petróleo. Um fator que poderia explicar tal ocorrência, seria o fato de a espuma PU-petróleo ficar em contato com uma solução de corante que, após 45 dias atinge um pH bem mais ácido (Tabela 3.8) do que seria indicado para o cultivo de microrganismos (Tópico 2.2.1). No caso da espuma PU-vegetal, a mesma fica em contato com uma solução que, após 45 dias, apresenta um pH levemente alcalino (Tabela 3.8), bem próximo daquele considerado ideal para o cultivo de microrganismos (Tópico 2.2.1).

(a)

(b)

Figura 3.23 – Espectros da espuma PU-vegetal 1 com corante, comparando o controle e as amostras submetidas ao ataque de microrganismos: (a) região entre 1500 e 500 cm⁻¹; (b) região entre 2400 e 1200 cm⁻¹

(a)

(b)

Figura 3.24 – Espectros da espuma PU-petróleo com corante, comparando o controle e as amostras submetidas ao ataque de microrganismos: (a) região entre 1500 e 500 cm^{-1} ; (b) região entre 2400 e 1200 cm^{-1}

(a)

(b)

Figura 3.25 – Curvas termogravimétricas da espuma PU-vegetal 1 com corante:

(a) controle e as amostras, submetidas ao ataque do microrganismo Bac 1; (b)

respectivas curvas DTG

Figura 3.26 – Curvas termogravimétricas da espuma PU-petróleo com corante: (a) controle e as amostras, submetidas ao ataque do microrganismo Bac 1; (b) respectivas curvas DTG

Tabela 3.11 – Porcentagem (%) das perdas de massa dos grupos uretano e éster (espuma PU-vegetal 1) e suas respectivas razões, comparando as espumas: controle, amostra com corante desorvido e amostra com corante

Microrganismo	Espuma	% Uretano	% Éster	% Uretano / % Éster
-	PU-vegetal 1 contr. adsorção/dessorção	41,7	40,4	1,0
Bac 1	PU-vegetal 1 biod. adsorção/dessorção	41,6	37,2	1,1
Bac 1	PU-vegetal 1 biod. s/ ret corante	42,8	34,9	1,2

Tabela 3.12 – Porcentagem (%) das perdas de massa dos grupos uretano e éter (espuma PU-petróleo) e suas respectivas razões, comparando as espumas: controle, amostra com corante desorvido e amostra com corante

Microrganismo	Espuma	% Uretano	% Éter	% Uretano / % Éter
-	PU-petróleo contr. adsorção/dessorção	41,2	56,1	0,7
Bac 1	PU-petróleo biod. adsorção/dessorção	38,2	55,6	0,7
Bac 1	PU-petróleo biod. s/ ret corante	41,2	58,6	0,7

3.5 Caracterização das Espumas de Poliuretano

Realizou-se a caracterização das espumas de poliuretano através do cálculo das densidades e da medida dos poros. Através dos cálculos apresentados no Tópico 2.4.6, foram obtidos os valores das densidades das espumas de origem vegetal e petróleo. Estes valores estão relacionados com as formulações, com diferentes reagentes e quantidades utilizadas durante a síntese das mesmas. No caso dos poros das espumas, a medida foi obtida por meio do uso de microscopia eletrônica de varredura (MEV), técnica que também forneceu maior detalhamento da superfície das espumas. Os valores obtidos das densidades e dos poros são apresentados na Tabela 3.13, sendo que as medidas dos poros são fornecidas pelas micrografias em unidades (u), importantes nas comparações entre as espumas.

Tabela 3.13 – Dados referentes à caracterização das espumas de poliuretano (vegetal e petróleo)

Espuma	Densidade (g . cm⁻³)	Poros (u)
PU-vegetal 1	0,0750	0,7
PU-vegetal 2	0,0740	3,7
PU-vegetal 3	0,0440	0,7
PU-petróleo	0,0120	1,1

Na seqüência são mostradas as micrografias das espumas PU-vegetal 1 (Figura 3.27), PU-vegetal 2 (Figura 3.28), PU-vegetal 3 (Figura 3.29) e PU-petróleo (Figura 3.30).

(a)

(b)

Figura 3.27 – Micrografias da espuma PU-vegetal 1: (a) aumento 60 x; (b) aumento 100 x

(a)

(b)

Figura 3.28 – Micrografias da espuma PU-vegetal 2: (a) aumento 31 x; (b) aumento 60 x

(a)

(b)

Figura 3.29 – Micrografias da espuma PU-vegetal 3: (a) aumento 60 x; (b) aumento 100 x

(a)

(b)

Figura 3.30 – Micrografias da espuma PU-petróleo: (a) aumento 60 x; (b) aumento 100 x

Conforme já foi comentado no Tópico 3.1.5, as espumas de origem vegetal possuem uma diferença marcante com relação à espuma PU-petróleo: as primeiras possuem morfologia das células aproximadamente esféricas, enquanto que a espuma PU-petróleo apresenta células com uma morfologia hexaédrica.

Analisando os dados de densidade e tamanho dos poros fornecidos na Tabela 3.13, observa-se que a espuma PU-vegetal 1, que representa a fórmula base das outras espumas vegetais, apresenta densidade de $0,0750 \text{ g cm}^{-3}$ e poro de 0,7 u. A espuma PU-vegetal 2 apresenta densidade igual a $0,0740 \text{ g cm}^{-3}$, valor muito próximo ao da PU-vegetal 1, mas apresenta poros bem maiores (3,7 u) devido à utilização de diferente agente surfactante.

No caso da espuma PU-vegetal 3, esta apresenta um tamanho de poro igual a 0,7 u, próximo ao da espuma PU-vegetal 1. No entanto, como na síntese da espuma PU-vegetal 3 utilizou-se maior quantidade de agente de expansão químico, esta apresenta a parede da célula com espessura mais fina e consequentemente, uma densidade menor que as demais espumas vegetais ($d = 0,0440 \text{ g cm}^{-3}$). Finalmente a espuma PU-petróleo, que apresenta densidade igual a $0,0120 \text{ g cm}^{-3}$, menor que qualquer espuma vegetal, e poro de tamanho igual a 1,1 u.

3.6 Influência da Densidade e do Tamanho da Célula na Biodegradação das Espumas

Neste Tópico são apresentados os resultados dos experimentos onde as espumas PU-vegetal 1, PU-vegetal 2 e PU-vegetal 3 são submetidas ao processo de biodegradação.

(a)

(b)

Figura 3.31 – Espectros da espuma PU-vegetal 1, comparando o controle e as amostras submetidas ao ataque de microrganismos: (a) região entre 1500 e 500 cm^{-1} ; (b) região entre 2400 e 1200 cm^{-1}

(a)

(b)

Figura 3.32 – Espectros da espuma PU-vegetal 2, comparando o controle e as amostras submetidas ao ataque de microrganismos: (a) região entre 1500 e 500 cm^{-1} ; (b) região entre 2400 e 1200 cm^{-1}

(a)

(b)

Figura 3.33 – Espectros da espuma PU-vegetal 3, comparando o controle e as amostras submetidas ao ataque de microrganismos: (a) região entre 1500 e 500 cm^{-1} ; (b) região entre 2400 e 1200 cm^{-1}

Tabela 3.14 – Porcentagem das perdas de massa dos grupos uretano e éster e suas respectivas razões (a) espuma PU-vegetal 1 (b) espuma PU-vegetal 2 (c) espuma PU-vegetal 3

Microrganismo	Espuma	% Uretano	% Éster	% Uretano / % Éster
-	vegetal 1 controle	45,0	29,7	1,5
FUN 1	vegetal 1 biodeg.	45,9	26,3	1,7
FUN 5	vegetal 1 biodeg.	45,4	21,9	2,1
BAC 1	vegetal 1 biodeg.	47,0	20,4	2,3

(a)

Microrganismo	Espuma	% Uretano	% Éster	% Uretano / % Éster
-	vegetal 2 controle	45,1	26,7	1,7
FUN 1	vegetal 2 biodeg.	43,9	27,8	1,6
FUN 5	vegetal 2 biodeg.	41,5	26,3	1,6
BAC 1	vegetal 2 biodeg.	37,7	31,1	1,2

(b)

Microrganismo	Espuma	% Uretano	% Éster	% Uretano / % Éster
-	vegetal 3 controle	40,6	31,5	1,3
FUN 1	vegetal 3 biodeg.	39,6	29,1	1,4
FUN 5	vegetal 3 biodeg.	39,8	28,6	1,4
BAC 1	vegetal 3 biodeg.	42,1	28,2	1,5

(c)

O objetivo desta etapa do trabalho foi fazer uma relação entre tamanho do poro, densidade e capacidade do microrganismo em degradar a espuma de poliuretano.

Analisando-se as Figuras 3.31 (a) e (b), que se referem aos espectros de IV da espuma PU-vegetal 1, observa-se que entre o espectro do controle e os das amostras que sofreram ataque de microrganismos ocorre modificação mais destacada na banda localizada em 1042 cm^{-1} , região característica da banda C – O da ligação éster, indicando um processo de biodegradação e podendo-se supor uma modificação na estrutura do material polimérico. Analisando-se a Tabela 3.14 (a), com dados obtidos das curvas TG e DTG da espuma PU-vegetal 1, verificou-se que o valor da razão entre a espuma controle e a espuma que sofreu ataque aumenta. Esse aumento de valor da razão pode ser justificado pela maior quantidade de grupo uretano disponível ou pela menor quantidade de éster disponível para ser degradado. No entanto, após o processo de degradação podemos considerar como verdadeiro apenas a ocorrência de diminuição de algum dos grupos disponíveis, e nunca o aumento de um deles. Portanto a opção aceita é a relacionada à menor quantidade de éster disponível para ser decomposto, que representa uma quantidade desta função biodegradada pelo microrganismo.

Analisando-se as Figuras 3.32 (a) e (b), que se referem aos espectros IV da espuma PU-vegetal 2, observa-se que entre o espectro do controle e os das amostras que sofreram ataque de microrganismos ocorre pequena modificação nas bandas localizadas em 1720 e 1516 cm^{-1} , regiões características das ligações C=O (éster/uretano) e N-H (uretano), respectivamente, de onde se pode concluir que o processo de biodegradação possa estar ocorrendo com o ataque destas ligações. Esta interpretação é reforçada pela análise da Tabela 3.14 (b), obtidos com dados das

curvas TG e DTG da espuma PU-vegetal 2, onde se verifica que o valor da razão entre a espuma controle e a espuma que sofreu ataque diminui, indicando diminuição da quantidade de ligação uretano.

Conforme foi visto no Tópico 3.5, a espuma PU-vegetal 2 apresenta densidade próxima à da espuma PU-vegetal 1, mas com o tamanho dos poros bem maior, devido à utilização de diferente agente surfactante. Frente aos resultados obtidos, pode-se especular que tal alteração na estrutura da espuma pode expor mais ao ataque de microrganismos as ligações C=O (éster/uretano) e N-H (uretano), diferentemente do que ocorria com a espuma PU-vegetal 1.

Analisando-se as Figuras 3.33 (a) e (b), que se referem aos espectros IV da espuma PU-vegetal 3, observa-se que entre o espectro do controle e os das amostras que sofreram ataque de microrganismos ocorre modificação nas bandas C-O éster (1042 cm^{-1}), C=O éster/uretano (1720 cm^{-1}) e N-H uretano (1516 cm^{-1}). Quando se analisa a Tabela 3.14 (c), com dados obtidos das curvas TG e DTG da espuma PU-vegetal 3, verificou-se que o valor da razão entre a espuma controle e a espuma que sofreu ataque aumenta. Este aumento de valor da razão pode ser justificado pela menor quantidade de éster disponível para ser degradado, em decorrência do processo de biodegradação pelo qual passou a espuma.

É interessante notar que conforme se realizam modificações na formulação base da espuma de poliuretano (PU-vegetal 1) para se obter espumas de diferentes densidades e tamanhos de poros, a suscetibilidade dos grupos químicos à biodegradação também se altera, levando a crer que tais mudanças podem expor mais um determinado grupo que outro ao processo de biodegradação.

4 CONCLUSÃO

Neste trabalho estudou-se a biodegradação da espuma de poliuretano obtida a partir do óleo de mamona, utilizando culturas de microrganismos oriundos de agentes biológicos degradadores de gordura. O processo de biodegradação da espuma foi analisado pelos métodos da zona de halo, microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise termogravimétrica (TG) e espectrometria de absorção na região do infravermelho (IV).

Através do conjunto dos resultados obtidos, pode-se afirmar que a espuma de poliuretano estudada (PU-vegetal 1) apresenta características biodegradáveis, entre os quais podemos listar:

- formação de halo quando em contato com microrganismos degradadores de gordura;
- no estudo os espectros de IV pode-se observar a diminuição da banda referente ao grupo químico que sofreu ataque microbiológico (ligação C-O da ligação éster);
- o estudo das análises obtidas em microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras que sofreram ataque de microrganismos fornece indício da biodegradação, tais como áreas de erosão e regiões onde a parede da célula, de tão fina que se encontra, começa a formar uma estrutura semelhante a teia;
- nos resultados das análises termogravimétricas (TG) observa-se mudança significativa da curva TG da espuma vegetal na etapa 3, etapa relacionada com a perda de massa da ligação éster;

- por meio das curvas DTG pode-se analisar os valores das razões da porcentagem (%) da perda de massa do grupo uretano pela porcentagem (%) da perda de massa do grupo éster, onde verifica-se que o valor da razão entre a espuma controle e a espuma que sofreu ataque aumenta, o que pode ser justificado pela menor quantidade de éster disponível para ser degradado.

Pode-se concluir que a espuma de poliuretano de origem vegetal sofre biodegradação em presença de culturas de agentes biológicos utilizados para a degradação de gorduras. Por ser de origem vegetal, o possível mecanismo de biodegradação desta espuma de PU estaria relacionado com o mesmo processo de degradação das gorduras.

Os mesmos experimentos foram também realizados com a espuma PU-petróleo, utilizada comercialmente como esponjas de limpeza doméstica, colchões, entre outros. Nos testes realizados, estas espumas apresentaram respostas para a biodegradação bem inferiores às apresentadas para a espuma de origem vegetal, e até mesmo a completa ausência destas em muitos casos.

Em outra etapa do trabalho, investigou-se a adsorção de corante utilizado em curtume (C.I. Acid Orange 61) tanto pela espuma PU-vegetal 1, como pela espuma PU-petróleo. A remoção do corante foi efetuada por comparação de medidas de espectrometria de absorção UV/Vis da solução antes e depois do tratamento. Verificou-se que a remoção do corante depende de vários fatores, tais como o tempo de contato da espuma com o corante e do pH da solução.

Os resultados obtidos demonstram a viabilidade em se fazer um pré-tratamento dos efluentes contaminados utilizando como material adsorvente as espumas de poliuretano. Observou-se a adsorção do corante por ambas as espumas, com uma porcentagem superior para as espumas comerciais. Vale ressaltar que, no

caso da espuma derivada do óleo de mamona, sua estrutura química a torna suscetível ao ataque de microrganismos, podendo ser considerada um polímero com características biodegradáveis, mesmo após a adsorção do corante estudado, o mesmo não ocorrendo com a espuma PU-petróleo.

Em etapa final do trabalho estudou-se a biodegradação de espumas de origem vegetal obtidas através de modificações na formulação base (PU-vegetal 1), para se obter espumas com diferentes densidades e tamanhos de poro. A conclusão a que se chegou, através da análise dos resultados obtidos, é que a suscetibilidade dos grupos químicos à biodegradação também se altera, indicando que as alterações efetuadas podem, de alguma forma, expor mais um determinado grupo químico que outro ao processo de biodegradação.

Com este trabalho, espera-se ter dado mais um passo no avanço dos plásticos biodegradáveis e com certeza muitos capítulos ainda virão nessa história. A esperança é que, tendo em vista o interesse despertado pelos plásticos biodegradáveis, e pressionadas por apelos populares para a redução da utilização dos plásticos convencionais, as indústrias venham a viabilizar o plástico biodegradável no mercado, e quem sabe conviveremos um pouco mais em harmonia com nosso meio ambiente.

4.1 Propostas de Trabalhos Futuros

- estudo da biodegradação de outros polímeros e corantes, utilizando os microrganismos isolados neste trabalho;

- estudo dos prováveis mecanismos de biodegradação das espumas de poliuretano;
- testar a biodegradação das espumas com a presença de metais presentes em efluentes de curtumes, em especial o cromo;
- estudo da cinética de biodegradação das espumas;
- utilização de outros métodos instrumentais no acompanhamento da biodegradação, como por exemplo, a cromatografia (HPLC);
- estudo dos prováveis mecanismos de extração com espumas de poliuretano;
- estudo da cinética de adsorção de corantes através das espumas de poliuretano;
- teste da biodegradação e porcentagem de adsorção de corantes de uma nova espuma desenvolvida pelo Grupo de Química Analítica e Tecnologia de Polímeros (GQATP), onde utiliza-se maior quantidade de catalisadores de expansão do tipo amino, e fornecem um maior número de átomos de nitrogênio na cadeia.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1) JORNAL dos plásticos

Disponível em: <<http://www.jorplas.com.br/secoes/Jun98.htm>>. Acesso em: 15 out.2002.

2) VILAR, W. D. **Química e tecnologia dos poliuretanos**. Rio de Janeiro: Vilar Consultoria Técnica, 1999. 340p.

3) CLARO NETO, S. **Caracterizações físico-química de um poliuretano derivado de óleo de mamona utilizado para implantes ósseos**. 1997. 127 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1997.

4) DAVID, D. J.; STALEY, H. B. **Analytical chemistry of the polyurethanes**. New York: Robert E. Krieger, 1979. v. 16.

5) BRUINS, P. F. **Polyurethane technology**. New York: Interscience Publishers, 1969. 289p.

6) ERENO, D. Prótese de mamonas. **Revista Pesquisa – Fapesp**, n. 12, p. 66, 2003.

7) MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. **O agronegócio da mamona no Brasil**. Brasília: Embrapa, 2001. 350p.

8) MAMONA

Disponível em: <<http://www.warj.med.br/img/txt/med-i137.asp>>. Acesso em: 06 fev.2004.

9) BOWEN, H. J. M. Absorption by polyurethane foams; new method of separation. **JOURNAL CHEMICAL SOCIETY A**, p. 1082-1085, 1970.

10) BRAUN, T.; FARAG, A. B. Review – Polyurethane foams and microspheres in analytical chemistry. **Analytica Chimica Acta**, v. 99, p. 1-36, 1978.

11) SCHUMACK, L.; CHOW, A. Extraction of aromatic organic compounds by polyurethane foam. **Talanta**, v.34, p. 957-962, 1987.

12) FONG, P.; CHOW, A. Extraction of alkylammonium tetraphenylborates and dipicrylamines by polyurethane foam. **Analytica Chimica Acta**, v. 260, p. 123-130, 1991.

13) SAEED, M. M.; RUSSHEED, A.; AHMED, N. kinetics and thermodynamic aspect of the adsorption of Fe (III) on HTTA-imbedded polyurethane foam. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 211, p. 293-303, 1996.

14) OLIVEIRA, E. J. **Processos de partição para separação e concentração de ouro em minério usando espumas de poliuretanos**. 1993. 171 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1993.

15) SHAHAWI, M. S.; ALDHAHERI, S. M. Preconcentration and separation of acaricides by polyether based polyurethane foam. **Analytica Chimica Acta**, v. 320, p. 277-287, 1996.

- 16) FONG, P.; CHOW, A. Extraction of aromatic acids and phenols by polyurethane foam. **Talanta**, v. 39, p. 497-503, 1992.
- 17) RZESZUTEK, K.; CHOW, A. Extraction of phenols using polyurethane membrane. **Talanta**, v. 46, p. 507-519, 1998.
- 18) WERBOWESKY, R.; CHOW, A. Extraction of azo dyes by polyurethane foam. **Talanta**, v. 43, p. 263-274, 1996.
- 19) CHOW, A.; BRANAGH, W.; CHANCE, J. Sorption of organic dyes by polyurethane foam. **Talanta**, v. 37, p. 407-412, 1990.
- 20) SANTOS, A. M.; CLARO NETO, S.; CHIERICE, G. O.; DOMINGOS-SILVA, D. Aplicação de espumas de poliuretano na adsorção de corantes testeis. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 14., 2000, São Pedro. **Trabalhos Técnicos**. São Pedro: [s.n.], 2000. 6p.
- 21) EL-SHAHAWI, M. S.; NASSIF, H. A. Kinetics and retention characteristics of some nitrophenols onto polyurethane foams. **Analytica Chimica ACTA**, v. 487, p. 249-259, 2003.
- 22) VILAR, W. D. Poliuretanos. Disponível em: <[http:// www.poliuretanos.com.br.htm](http://www.poliuretanos.com.br.htm)>. Acesso em: 15 jul. 2005.
- 23) ERENO, D. Prótese de mamonas. **Pesquisa – Fapesp**, São Paulo, n. 91, set. 2003. p. 66.
- 24) PLÁSTICOS diversos.
Disponível em: <[http:// www.conocophillips.com/.../gallery_chem.asp](http://www.conocophillips.com/.../gallery_chem.asp)>. Acesso em: 06 fev. 2004.
- 25) REICH, L.; STIVALA, S. S. **Elements of Polymer Degradation**. New York: McGraw-Hill Inc., 1971. 361p.
- 26) LIXO plástico. Disponível em: <[http:// www.wasteservice.nsw.gov.au/dir138/aptrixpubl](http://www.wasteservice.nsw.gov.au/dir138/aptrixpubl)>. Acesso em: 06 fev. 2004.
- 27) SOUZA, J. P.; LOPES, J. C. Cresce interesse por degradáveis. **Plástico Moderno**, n. 230, p. 15-17, 1993.
- 28) CENTRO PANAMERICANO DE INGENIERÍA Y CIENCIAS DEL AMBIENTE - CEPIS.
Disponível em: <<http://www.cepis.ops-oms.org/muwwww/fulltext/repind59/qsp/qsp.html>>. Acesso em 13 jan. 2004.
- 29) PIRES, A. S. A reciclagem de plásticos e o meio ambiente. In: CAMPOS, J. O.; BRAGA, R.; CARVALHO, P. F. (Eds.). **Manejo de resíduos**. Rio Claro: Deplan – IGCE – UNESP, 2002. p. 49-64.
- 30) MANRICH, S.; FRATTINI, G.; ROSALINI, A. C. **Identificação de plásticos: uma ferramenta para reciclagem**. São Carlos: Editora da Universidade Federal de São Carlos, 1997. 47p.
- 31) SNYDER, C. H. **The extraordinary chemistry of ordinary things**. 2. ed. New York: John Wiley, 1995. 656p.

- 32) CANGEMI, J. M.; SANTOS, A. M.; CLARO NETO, S. Biodegradação: Uma alternativa para minimizar os impactos decorrentes dos resíduos plásticos. **Química Nova na Escola**, n. 22, p. 17-21, 2006.
- 33) AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. Standard test method for aerobic biodegradability of degradable plastics by specific microorganisms. Philadelphia: ASTM, 1992. D5247-92.
- 34) ALBERTSSON, A.; KARLSSON, S. Macromolecular architecture – Nature as a model for degradable polymers. **Journal of Macromolecular Science-Pure and Applied Chemistry A**, v.33, n.10, p. 1565-1570, 1996.
- 35) VIVEIROS, M. Bagaço vira plástico biodegradável. **Folha de São Paulo**, São Paulo, 11 jun. 2003. p. A 15. Caderno Ambiente.
- 36) SCIENTIFIC AMERICAN BRASIL. Versatilidade e onipresença: da gasolina aos tecidos e cosméticos, os derivados que permeiam a vida cotidiana., n. 3, p. 45-49, 2003. Edição especial petróleo.
- 37) AMASS, W.; AMASS, A.; TIGHE, B. A review of biodegradable polymers: uses, current developments in the synthesis and characterization of biodegradable polyesters, blends of biodegradable polymers and recent advances in biodegradation studies. **Polymer International**, v. 47, p. 89-144, 1998.
- 38) PLÁSTICOS em revista. São Paulo, n.504, p. 24-26, 2005.
- 39) KELEN, T. **Polymer Degradation**. Nova York: Van Nostrand Reinhold, 1983. 211p.
- 40) MADDEVER W. J.; CHAPMAN G. M. Modified Starch-based biodegradable plastics. **Plastics Engineering**, v. 31, p. 31-34, 1989.
- 41) KUMAGAI, Y.; DOI, Y. Enzymatic degradation of poly(3-hydroxybutyrate)-based blends: poly(3-hydroxybutyrate)/poly(ethylene oxide) blend. **Polymer Degradation and Stability**, v. 35, p. 87-93, 1991.
- 42) NISHIDA, H.; TOHIWA, Y. Effects of higher-order structure of poly(3-hydroxybutyrate) on its biodegradation. I. Effects of heat treatment on microbial degradation. **Journal of Applied polymer Science**, v. 46, p. 1467-1476, 1992.
- 43) AUGUSTA, J.; MÜLLER, R. J.; WIDDECKE, H. A rapid evaluation plate-test for the biodegradability of plastics. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 39, p. 673-678, 1993.
- 44) KIM, Y. C.; JUN, H. S.; CHANG, H. N.; WOO, S. I. Effect of polymer position in nutrient-salt agar medium on fungal degradation of polycaprolactone. **Korean Journal of Chemistry Environment**, v. 12, p. 320-324, 1995.
- 45) ROSA, D. S.; FRANCO, B. L. M.; CALIL, M. R. Biodegradabilidade e propriedades mecânicas de novas misturas poliméricas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 11, p. 82-88, 2001.
- 46) LA CARA, F.; IMMIRZI, B.; IONATA, E.; MAZZELLA, A.; PORTOFINO, S.; ORSELLO, G.; DE PRISCO, P. P. Biodegradation of poly- ϵ -caprolactone/poly- β -hydroxybutyrate blend. **Polymer degradation and Stability**, v. 79, p. 37-43, 2003.

- 47) LUO, S.; NETRAVALI, A. N. A study of physical and mechanical properties of poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) during composting. **Polymer Degradation and Stability**, v. 80, p.59-66, 2003.
- 48) HOWARD, G. T. Biodegradation of polyurethane: a review. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 49, p. 245-252, 2002.
- 49) DARBY, R. T.; KAPLAN, A. M. Fungal susceptibility of polyurethanes. **Journal of Applied Microbiology**, v. 16, p. 900-905, 1968.
- 50) NAKAJIMA-KAMBE, T.; ONUMA, F.; KIMPAPA, N.; NAKAHARA, N. Isolation and characterization of a bacterium which utilizes polyester polyurethane as a sole carbon and nitrogen source. **FEMS Microbiology Letters**, v. 129, p. 39-42, 1995.
- 51) EL-SAYED, A. H. M. M.; MAHMOUD, W. M.; DAVIS, E. M.; COUGHLIN, R. W. Biodegradation of polyurethane coatings by hydrocarbon-degrading bacteria. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 37, p. 69-79, 1996.
- 52) KIM, Y. D.; KIM, S. C. Effect of chemical structure on the biodegradation of polyurethanes under composting conditions. **Polymer Degradation and Stability**, v. 62, p. 343-352, 1997.
- 53) NAKAJIMA-KAMBE, T.; ONUMA, F.; AKUTSU, Y.; NAKAHARA, T. Determination of the polyester polyurethane breakdown products and distribution of the polyurethane degrading enzyme of *Comamonas acidovorans* strain TB-35. **Journal of Fermentation and Bioengineering**, v. 83, p. 456-460, 1997.
- 54) AKUTSU, Y.; NAKAJIMA-KAMBE, T.; NOMURA, N.; NAKAHARA, T. Purification and properties of a poliéster polyurethane-degrading enzyme from *Comamonas acidovorans* TB-35. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 64, p. 62-67, 1998.
- 55) HOWARD, G. T.; BLAKE, R. C. Growth of *Pseudomonas fluorescens* on a polyester-polyurethane and the purification and characterization of a polyurethase-protease enzyme. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 42, p. 213-220, 1998.
- 56) SANTOS, A. M.; CLARO NETO, S.; CHIERICE, G. O.; RODRIGES, M. L. B. O. Biodegradação de polímeros de poliuretano. In: REUNIÃO NACIONAL DE MICROBIOLOGIA APLICADA AO MEIO AMBIENTE, 2., 1998, Florianópolis. **Trabalhos técnicos**. Florianópolis: [s.n.], 1998. 3p.
- 57) TUNDISI, J. G. **Água no século XXI: enfrentando a escassez**. São Carlos: Rima, 2003. 247p.
- 58) ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. **Introdução à Química Ambiental**. Porto Alegre: Bookman, 2004. 154p.
- 59) SHREVE, R. N.; BRINK JUNIOR., J. A. **Indústrias de processos químicos**. Tradução Horácio Macedo. 4.ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara, 1996. 718p.
- 60) SINDICATO DAS INDÚSTRIAS DE CURTIMENTO DE COUROS E PELES DO ESTADO DE SÃO PAULO (SINDICOURO). **Estatísticas sobre a produção de couros no Brasil**. São Paulo: Sindicouro, 2001. 7p.

- 61) PALERMO, H. F. **Avaliação econômica e ambiental das atividades curtidoras e acabadoras de couros na região de Franca – São Paulo**. 2001. 146 f Tese (Doutorado) – Curso de Geociências, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2001.
- 62) DE CASTRO, F. Curtumes aderem à onda ecológica. **Revista Química E Derivados**, Disponível em: <<http://www.revista.quimica.e.derivados.n.420-outubro-de-2003-editora.qd.htm>>. Acesso em: 12 jul. 2005.
- 63) CHERNICHARO, C. A. L.; VLIET, M. Strategies for pollution control in tanneries located in Minas Gerais state, Brazil case study. **Water Science Technology**, v. 34, p. 201-207, 1996.
- 64) CASSANO, A.; MOLINARI, R.; ROMANO, M.; DRIOLI, E. Treatment of aqueous effluents of the leather industry by membrane process – a review. **Journal Membrane Science**, v. 181, p. 111-126, 2001.
- 65) ESPANTALEÓN, A. G.; NIETO, J. A.; FERNÁNDEZ, M.; MARSAL, A. Use of activated clays in removal of dyes and surfactants from tannery waste waters. **Applied Clay Science**, v. 24, p. 105-110, 2003.
- 66) DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, A.; OLIVEIRA, L. C. A. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. **Química Nova**, v. 28, p. 433-437, 2005.
- 67) REVISTA eletrônica do Departamento de Química da UFSC. Disponível em: <<http://www.qmc.ufsc.br/qmcweb/artigos/dye/corantes.html>>. Acesso em: 06 jul. 2004.
- 68) ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA. Corantes. Brasília, 1996. Disponível em: <<http://www.abiquim.org.br>>. Acesso em: 02 ago. 2005.
- 69) GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. Revisão – Corantes têxteis. **Química Nova**, v.23, p. 71-77, 2000.
- 70) ZANONI, M. V. B. Primeira Linha. **Revista Ciência Hoje**, v. 29, p. 61, 2001.
- 71) KUNZ, A.; ZAMORA, P. P.; MORAES, S. G.; DURAN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, p. 78-82, 2002.
- 72) KIRK, R. E.; OTHMER, D. F. **Encyclopedia of chemical technology**. New York: The Interscience Encyclopedia, 1980. v. 3.
- 73) VANDEVIVERE, P. V.; BIANCHI, R.; VERSTRAETE, W. treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: review of emerging technologies. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 72, p. 289-302, 1998.
- 74) CHRISTIE, R. M. **Colour chemistry**. United Kingdom: Royal Society of Chemistry, 1990. 180p.
- 75) SOCIETY OF DYERS AND COLOURISTS. **Colour Index**. 3.ed. England, Society of Dyers and Colourists, 1971. v. 4, p. 4134. (Trisazo Dyes).
- 76) CHUNG, K-T; CERNIGLIA, C. E. Mutagenicity of azo dyes: structure-activity relationships. **Mutation Research**, v. 277, p. 201-220, 1992.

- 77) NASSAR, M. M.; EL-GEUNDI, M. S. Comparative cost of colour removal from textile effluents using natural adsorbents. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 50, p. 257-264, 1991.
- 78) EL-GEUNDI, M. S. Colour removal from textile effluents by adsorption techniques. **Water Research**, v. 25, p. 271-273, 1994.
- 79) NASSAR, M. M.; MAGDY, Y. H. Removal of different basic dyes from aqueous solutions by adsorption on palm-fruit bunch particles. **Chemical Engineering Journal**, v. 66, p. 223-226, 1997.
- 80) ALVES, A. M. B.; PINHO, M. N. Ultrafiltration for colour removal of tannery dyeing wastewaters. **Desalination**, v.130, p.147-154, 2000.
- 81) SLOKAR, Y. M; LE MARECHAL, M. Methods of decoloration of textile wastewaters. **Dyes and Pigments**, v. 37, p. 335-356, 1998.
- 82) ADSORPTION. Disponível em: <<http://www.adsorption.htm>>. Acesso em: 10 ago. 2005.
- 83) AULA 30. Disponível em: <<http://www.Fnmc.fis.uc.pt/ruivilao/ensino/fgbio/aula30.pdf>>. Acesso em: 10 ago. 2005.
- 84) QUER SABER. Disponível em: <http://www.dqb.fc.ul.pt/docentes/jsilva/quer_saber.htm>. Acesso em: 10 ago. 2005.
- 85) CASTELLAN, G. W. **Físico-química**. Tradução Luiz Carlos Guimarães. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1983. v. 1.
- 86) MOREIRA, R. F. P. M.; KUHNEM, N. C.; PERUCH, M. G. Adsorption of reactive dyes onto granular activated carbon. **Latin American Applied Research**, v. 28, p.37-41, 1998.
- 87) UETA, J; PEREIRA, N. L.; SHUHAMA, I. K.; CERDEIRA, A. L. Biodegradação de herbicidas e biorremediação por microrganismos degradadores do herbicida atrazina. Disponível em: <http://www.rsa.ind.br/midia/biodegrada%E7%E30_biorremedia%E7%E30.pdf>. Acesso em: 21 set. 2005.
- 88) PEREIRA, L. T. C.; LEMOS, J. L. S. Ampliação de escala da biodegradação de petróleo por aspergillus versicolor. Disponível em: <http://www.cetem.gov.br/publicacao/serie_anais_XII_Jic_2004/19Atigo%20Jic%202004%20Leonardo%20Tupi%20e20Judith%20lilianapdf>. Acesso em: 21 set. 2005.
- 89) SILVA, M. A.; SOUZA, R. M.; SOUZA, R. R. Biodegradação de resíduos agrícolas como alternativa à redução de riscos ambientais no semi-árido sergipano. Disponível em: <http://www.anppas.org.br/encontro/segundo/papers/GT/GTOS/Silva_ma_e_outros.pdf>. Acesso em: 21 set. 2005.
- 90) ROSA, D. S.; PENTEADO, D. F.; CALIL, M. R. Propriedades térmicas e biodegradabilidade de PCL e PHB em um pool de fungos. **Revista de Ciência e Tecnologia**, n. 15, p. 75-80, 2000.
- 91) LORS, C.; MOSSMANN, J. R.; BARBÉ, P. Phenotypic responses of the soil bacterial community to polycyclic aromatic hydrocarbon contamination in soils. **Polycyclic Aromatic compounds**, n. 24, p. 21-36, 2004.

- 92) PELCZAR JR., M. J.; CHAN, E. C. S.; KRIEG, N. R. **Microbiologia**: conceitos e aplicações. Tradução Sueli F. Yamada; Tania U. Nakamura; Benedito P. Dias Filho. 2. ed. São Paulo: Makron Books do Brasil, 1997. v. 1.
- 93) AUGUSTA, J.; MULLER, R. J.; WIDDECKE, H. A rapid evaluation plate-test for the biodegradability of plastics. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 39, p. 673-678, 1993.
- 94) FOSTER, L. J. R.; ZERVAS, S. J.; LENZ, R. W.; FULLER, R. C. The biodegradation of poly-3-hydroxyalkanoates, PHAs, with long alkyl substituents by *Pseudomonas maculicola*. **Biodegradation**, v. 6, p. 67-73, 1995.
- 95) PRANAMUDA, H.; TOKIWA, Y. Degradation of poly(L-lactide) by strains belonging to genus *Amycolatopsis*. **Biotechnology Letters**, v. 21, p. 901-905, 1999.
- 96) CANEVAROLO, J.; SEBASTIÃO, V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2003. 355 p.
- 97) SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5. ed. Rio de Janeiro: Bookman, 2002. 836 p.
- 98) LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. **Caracterização de Polímeros**. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais, 2001. 366 p.
- 99) SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 6. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2000. 460 p.
- 100) OSHITA, D. **Extração de contaminantes de águas de curtumes usando espumas de poliuretano derivadas de óleo vegetal**. 2005. 105 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.
- 101) ANTHEMIDIS, A. N.; ZACHARIADIS, G. A.; STRATIS, J. A. On-line preconcentration and determination of copper, lead and chromium (VI) using unloaded polyurethane foam packed column by flame absorption spectrometry in natural waters and biological samples. **Talanta**, v. 58, p. 831-840, 2002.
- 102) BASSET, J.; DENNEY, R. C.; JEFFERY, G. H.; MENDHAM, J. **Análise inorgânica quantitativa Vogel**. Tradução Ainda Espínola. 4.ed. Rio de Janeiro, Guanabara, 1986. 690p.
- 103) WALES, D. S.; SAGAR, B. R. Mechanistic aspects of polyurethane Biodeterioration. In: HOUGHTON, D. R.; SMITH, R. N.; EGGINS, H. O. W. (Eds.). **Biodeterioation**. 7. ed. London: Elsevier Applied Science, 1997. v. 1, p. 351-358.
- 104) MOREIRA, R. F. P. M.; PERUCH, M. G.; KUHNEN, N. C. Adsorption of textile dyes on alumina. Equilibrium studies and contact time effects. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v.15, p.1-12, 1998.

1

1) JORNAL DOS PLÁSTICOS

Disponível em: <<http://www.jorplas.com.br/secoes/Jun98.htm>>. Acesso em: 15 out.2002.

2

2) VILAR, W. D. **Química e tecnologia dos poliuretanos**. Rio de Janeiro: Vilar Consultoria Técnica, 1999. 340p.

3

3) CLARO NETO, S. **Caracterizações físico-química de um poliuretano derivado de óleo de mamona utilizado para implantes ósseos**. 1997. 127 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1997.

4

4) DAVID, D. J.; STALEY, H. B. **Analytical chemistry of the polyurethanes**. v.16, part 3, New York: Robert E. Krieger publishing Company, 1979. 373p.

5

5) BRUINS, P. F. **Polyurethane technology**. New York: Interscience Publishers, 1969. 289p.

6

6) ERENO, D. Prótese de mamonas. **Pesquisa – Fapesp**, São Paulo, set. 2003. p. 66.

7

7) MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. **O agronegócio da mamona no Brasil**. Brasília: Embrapa, 2001, 350p.

8

8) MAMONA

Disponível em: <<http://www.warj.med.br/img/txt/med-i137.asp>>. Acesso em: 06 fev.2004.

9

9) BOWEN, H. J. M. Absorption by polyurethane foams; new method of separation. **Journal Chemical Society A**, p. 1082-1085, 1970.

10

10) BRAUN, T.; FARAG, A. B. Review – Polyurethane foams and microspheres in analytical chemistry. **Analytica Chimica Acta**, vol.1, p. 1-36, 1978.

11

11) SCHUMACK, L.; CHOW, A. Extraction of aromatic organic compounds by polyurethane foam. **Talanta**, v. 34, p. 957-962, 1987.

12

12) FONG, P.; CHOW, A. Extraction of alkylammonium tetraphenylborates and dipicrylaminates by polyurethane foam. **Analytica Chimica Acta**, v. 260, p. 123-130, 1991.

13

13) SAEED, M. M.; RUSSHEED, A.; AHMED, N. Kinetics and thermodynamic aspect of the adsorption of Fe (III) on HTTA-imbedded polyurethane foam. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 211, p. 293-303, 1996.

14

14) OLIVEIRA, E. J. **Processos de partição para separação e concentração de ouro em minério usando espumas de poliuretanos**. 1993. 171 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1993.

15

15) SHAHAWI, M. S.; ALDHAHERI, S. M. Preconcentration and separation of acaricides by polyether based polyurethane foam. **Analytica Chimica Acta**, v. 320, p. 277-287, 1996.

16

16) FONG, P.; CHOW, A. Extraction of aromatic acids and phenols by polyurethane foam. **Talanta**, v. 39, p. 497-503, 1992.

17

17) RZESZUTEK, K.; CHOW, A. Extraction of phenols using polyurethane membrane. **Talanta**, v.46, p. 507-519, 1998.

18

18) WERBOWESKY, R.; CHOW, A. Extraction of azo dyes by polyurethane foam. **Talanta**, v. 43, p. 263-274, 1996.

19

19) CHOW, A.; BRANAGH, W.; CHANCE, J. Sorption of organic dyes by polyurethane foam. **Talanta**, v.37, p. 407-412, 1990.

20

20) SANTOS, A. M.; CLARO NETO, S.; CHIERICE, G. O.; DOMINGOS-SILVA, D. Aplicação de espumas de poliuretano na adsorção de corantes testéis. In: 14º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, São Pedro-SP, 2000. **Trabalhos Técnicos**. São Pedro-SP, s.ed., 2000. 6p.

21

21) EL-SHAHAWI, M. S.; NASSIF, H. A. Kinetics and retention characteristics of some nitrophenols onto polyurethane foams. **Analytica Chimica Acta**, v. 487, p. 249-259, 2003.

22

22) VILAR, W. D. Poliuretanos. Disponível em: <[http:// www.poliuretanos.com.br.htm](http://www.poliuretanos.com.br.htm)>. Acesso em: 15 jul. 2005.

23

23) ERENO, D. Prótese de mamonas. **Pesquisa – Fapesp**, São Paulo, set. 2003. p. 66.

24

24) PLÁSTICOS DIVERSOS.

Disponível em: <[http:// www.conocophillips.com/.../ gallery_chem.asp](http://www.conocophillips.com/.../gallery_chem.asp)>. Acesso em: 06 fev. 2004.

25

25) REICH, L.; STIVALA, S. S. **Elements of Polymer Degradation**. New York: McGraw-Hill Inc., 1971, 361p.

26

26) LIXO PLÁSTICO. Disponível em: <[http:// www.wasteservice.nsw.gov.au/dir138/aptrixpubl](http://www.wasteservice.nsw.gov.au/dir138/aptrixpubl)>. Acesso em: 06 fev. 2004.

27

27) SOUZA, J. P.; LOPES, J. C. Cresce interesse por degradáveis. *Plástico Moderno*, n. 230, p. 15-17. 1993.

28

28) CEPIS. Disponível em: <<http://www.cepis.ops-oms.org/muwww/fulltext/repind59/qsp/qsp.html>>. Acesso em 13 jan. 2004.

29

29) PIRES, A. S. A reciclagem de plásticos e o meio ambiente. In: CAMPOS, J. O., BRAGA, eds. **Manejo de resíduos**. Rio Claro-SP, Deplan – IGCE – UNESP, p. 49-64.

30

30) MANRICH, S.; FRATTINI, G.; ROSALINI, A. C. **Identificação de plásticos: uma ferramenta para reciclagem**. São Carlos: Editora da Universidade Federal de São Carlos, 1997. 47p.

31

31) SNYDER, C. H. **The extraordinary chemistry of ordinary things**, 2ª ed. New York: John Wiley & Sons, 1995. 656p.

32

32) CANGEMI, J. M.; SANTOS, A. M.; CLARO NETO, S.. Biodegradação: Uma alternativa para minimizar os impactos decorrentes dos resíduos plásticos. **Química Nova na Escola**, 2005. / No prelo/.

33

33) AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. Standard test method for aerobic biodegradability of degradable plastics by specific microorganisms, D5247-92, 1992.

34

34) ALBERTSSON, A.; KARLSSON, S. Macromolecular architecture – Nature as a model for degradable polymers. **Journal of Macromolecular Science-Pure and Applied Chemistry A**, vol. 33, p. 1565-1570, 1996.

35

35) VIVEIROS, M. Bagaço vira plástico biodegradável. **Folha de São Paulo**, São Paulo, 11 jun. 2003. Caderno Ambiente. p.A 15.

36

36) SCIENTIFIC AMERICAN BRASIL. Versatilidade e onipresença: da gasolina aos tecidos e cosméticos, os derivados que permeiam a vida cotidiana., n. 3, p. 45-49, 2003. Edição especial petróleo.

37

37) AMASS, W.; AMASS, A.; TIGHE, B. A review of biodegradable polymers: uses, current developments in the synthesis and characterization of biodegradable polyesters, blends of biodegradable polymers and recent advances in biodegradation studies. **Polymer International**, v. 47, p. 89-144, 1998.

38

38) PLÁSTICOS EM REVISTA. São Paulo, n.504, maio 2005. p. 24-26.

39

39) KELEN, T. **Polymer Degradation**, Nova York: Van Nostrand Reinhold Company, 1983, 211p.

40

40) MADDEVER W. J.; CHAPMAN G. M. Modified Starch-based biodegradable plastics. **Plastics Engineering**, v. 31, p. 31-34, 1989.

41

41) KUMAGAI, Y.; DOI, Y. Enzymatic degradation of poly(3-hydroxybutyrate)-based blends: poly(3-hydroxybutyrate)/poly(ethylene oxide) blend. **Polymer Degradation and Stability**, v. 35, p. 87-93, 1992.

42

42) NISHIDA, H.; TOHIWA, Y. Effects of higher-order structure of poly(3-hydroxybutyrate) on its biodegradation. I. Effects of heat treatment on microbial degradation. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 46, p. 1467-1476, 1992.

43

43) AUGUSTA, J.; MÜLLER, R. J.; WIDDECKE, H. A rapid evaluation plate-test for the biodegradability of plastics. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 39, p. 673-678, 1993.

44

44) KIM, Y. C.; JUN, H. S.; CHANG, H. N.; WOO, S. I. Effect of polymer position in nutrient-salt agar medium on fungal degradation of polycaprolactone. **Korean Journal of Chemistry Environment**, v. 12, p. 320-324, 1995.

45

45) ROSA, D. S.; FRANCO, B. L. M.; CALIL, M. R. Biodegradabilidade e propriedades mecânicas de novas misturas poliméricas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 11, p. 82-88, 2001.

46

46) LA CARA, F.; IMMIRZI, B.; IONATA, E.; MAZZELLA, A.; PORTOFINO, S.; ORSELLO, G.; DE PRISCO, P. P. Biodegradation of poly- ϵ -caprolactone/poly- β -hydroxybutyrate blend. **Polymer degradation and Stability**, v. 79, p. 37-43, 2003.

47

47) LUO, S.; NETRAVALI, A. N. A study of physical and mechanical properties of poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) during composting. **Polymer Degradation and Stability**, v. 80, p.59-66, 2003.

48

48) HOWARD, G. T. Biodegradation of polyurethane: a review. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 49, p. 245-252, 2002.

49

49) DARBY, R. T.; KAPLAN, A. M. Fungal susceptibility of polyurethanes. **Journal of Applied Microbiology**, v. 16, p. 900-905, 1968.

50

50) NAKAJIMA-KAMBE, T.; ONUMA, F.; KIMPARA, N.; NAKAHARA, N. Isolation and characterization of a bacterium which utilizes polyester polyurethane as a sole carbon and nitrogen source. **FEMS Microbiology Letters**, v. 129, p. 39-42, 1995.

51

51) EL-SAYED, A. H. M. M.; MAHMOUD, W. M.; DAVIS, E. M.; COUGHLIN, R. W. Biodegradation of polyurethane coatings by hydrocarbon-degrading bacteria. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 37, p. 69-79, 1996.

52

52) KIM, Y. D.; KIM, S. C. Effect of chemical structure on the biodegradation of polyurethanes under composting conditions. **Polymer Degradation and Stability**, v. 62, p. 343-352, 1997.

53

53) NAKAJIMA-KAMBE, T.; ONUMA, F.; AKUTSU, Y.; NAKAHARA, T. Determination of the polyester polyurethane breakdown products and distribution of the polyurethane degrading enzyme of *Comamonas acidovorans* strain TB-35. **Journal of Fermentation and Bioengineering**, v. 83, p. 456-460, 1997.

54

54) AKUTSU, Y.; NAKAJIMA-KAMBE, T.; NOMURA, N.; NAKAHARA, T. Purification and properties of a poliéster polyurethane-degrading enzyme from *Comamonas acidovorans* TB-35. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 64, p. 62-67, 1998.

55

55) HOWARD, G. T.; BLAKE, R. C. Growth of *Pseudomonas fluorescens* on a polyester-polyurethane and the purification and characterization of a polyurethase-protease enzyme. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 42, p. 213-220, 1998.

56

56) SANTOS, A. M.; CLARO NETO, S.; CHIERICE, G. O.; RODRIGES, M. L. B. O. Biodegradação de polímeros de poliuretano. II REUNIÃO NACIONAL DE MICROBIOLOGIA APLICADA AO MEIO AMBIENTE, 5.2, Florianópolis, 1998. **Trabalhos técnicos**.

57

57) TUNDISI, J. G. **Água no século XXI – Enfrentando a escassez**. São Carlos: Rima Editora, 2003. 274p.

58

58) ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. **Introdução à Química Ambiental**, Porto Alegre: Bookman, 2004. 154p.

59

59) SHREVE, R. N.; BRINK JR., J. A. **Indústrias de processos químicos**. Trad. de Horácio Macedo. 4.ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara, 1996. 718p.

60

60) SINDICATO DAS INDÚSTRIAS DE CURTIMENTO DE COUROS E PELES DO ESTADO DE SÃO PAULO (SINDICOURO). **Estatísticas sobre a produção de couros no Brasil**. São Paulo: Sindicouro, 2001. 7p.

61

61) PALERMO, H. F. **Avaliação econômica e ambiental das atividades curtidoras e acabadoras de couros na região de Franca – São Paulo**. 2001. 146 f Tese (Doutorado) – Curso de Geociências, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2001.

62

62) DE CASTRO, F. Curtumes aderem à onda ecológica. **Revista Química E Derivados**, Disponível em: <<http://www.revista-quimica-e-derivados.nº420-outubro-de-2003-editora-qd.htm>>. Acesso em: 12 jul. 2005.

63

63) CHERNICHARO, C. A. L.; VLIET, M. Strategies for pollution control in tanneries located in Minas Gerais state, Brazil case study. **Water Science Techonology**, v. 34, n. 11, p. 201-207, 1996.

64

64) CASSANO, A.; MOLINARI, R.; ROMANO, M.; DRIOLI, E. Treatment of aqueous effluents of the leather industry by membrane process – a review. **Journal Membrane Science**, v. 181, p. 111-126, 2001.

65

65) ESPANTALEÓN, A. G.; NIETO, J. A.; FERNÁNDEZ, M.; MARSAL, A. Use of activated clays in removal of dyes and surfactants from tannery waste waters. **Applied Clay Science**, v. 24, p. 105-110, 2003.

66

66) DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, A.; OLIVEIRA, L. C. A. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. **Química Nova**, v.28, p. 433-437, 2005.

67

67) REVISTA eletrônica do Departamento de Química da UFSC. Disponível em: <<http://www.qmc.ufsc.br/qmcweb/artigos/dye/corantes.html>>. Acesso em: 06 jul. 2004.

68

68) ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA. Corantes. Brasília, 1996.

Disponível em: <[http:// www.abiquim.org.br](http://www.abiquim.org.br)>. Acesso em: 02 ago. 2005.

69

69) GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. Revisão – Corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, p. 71-77, 2000.

70

70) ZANONI, M. V. B. Primeira Linha. **Revista Ciência Hoje**, v. 29, p. 61, 2001.

71

71) KUNZ, A.; ZAMORA, P. P.; MORAES, S. G.; DURAN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, p. 78-82, 2002.

72

72) KIRK, R. E.; OTHMER, D. F. **Encyclopedia of chemical technology**. New York: The Interscience Encyclopedia, 1980. v. 3.

73

73) VANDEVIVERE, P. V.; BIANCHI, R.; VERSTRAETE, W. treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: review of emerging technologies. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 72, p. 289-302, 1998.

74

74) CHRISTIE, R. M. **Colour chemistry**. United Kingdom, Royal Society of Chemistry, 1990. 180p.

75

75) SOCIETY OF DYERS AND COLOURISTS. **Colour Index**. 3.ed. England: Society of Dyers and Colourists, 1971. v. 4, p. 4134. (Trisazo Dyes)

76

76) CHUNG, K-T; CERNIGLIA, C. E. Mutagenicity of azo dyes: structure-activity relationships. **Mutation Research**, v. 277, p. 201-220, 1992.

77

77) NASSAR, M. M.; EL-GEUNDI, M. S. Comparative cost of colour removal from textile effluents using natural adsorbents. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 50, p.257-264, 1991.

78

78) EL-GEUNDI, M. S. Colour removal from textile effluents by adsorption techniques. **Water Research**, v. 25, p. 271-273, 1994.

79

79) NASSAR, M. M.; MAGDY, Y. H. Removal of different basic dyes from aqueous solutions by adsorption on palm-fruit bunch particles. **Chemical Engineering Journal**, v. 66, p.223-226, 1997.

80

80) ALVES, A. M. B.; PINHO, M. N. Ultrafiltration for colour removal of tannery dyeing wastewaters. **Desalination**, v.130, p.147-154, 2000.

81

81) SLOKAR, Y. M.; LE MARECHAL, M. Methods of decoloration of textile wastewaters. **Dyes and Pigments**, v. 37, p. 335-356, 1998.

82

82) ADSORPTION. Disponível em: <<http://www.adsorption.htm>>. Acesso em 10 ago. 2005.

83

83) AULA 30. Disponível em: <<http://www.Fnmc.fis.uc.pt/ruivilao/ensino/fgbio/aula30.pdf>>. Acesso em: 10 ago. 2005.

84

84) QUER SABER. Disponível em: <http://www.dqb.fc.ul.pt/docentes/jsilva/quer_saber.htm>. Acesso em: 10 ago. 2005.

85

85) CASTELLAN, G. W. **Físico-química**. Trad. De Luiz Carlos Guimarães. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1983, v. 1.

86

86) MOREIRA, R. F. P. M.; KUHNEM, N. C.; PERUCH, M. G. Adsorption of reactive dyes onto granular activated carbon. **Latin American Applied Research**, v.28, p.37-41, 1998.

87

87) UETA, J; PEREIRA, N. L.; SHUHAMA, I. K.; CERDEIRA, A. L. Biodegradação de herbicidas e biorremediação por microrganismos degradadores do herbicida atrazina. Disponível em: <http://www.rsa.ind.br/midia/biodegrada%E7%E30_biorremedia%E7%E30.pdf>. Acesso em: 21 set. 2005.

88

88) PEREIRA, L. T. C.; LEMOS, J. L. S. Ampliação de escala da biodegradação de petróleo por aspergillus versicolor. Disponível em: <http://www.cetem.gov.br/publicacao/serie_anais_XII_Jic_2004/19Atigo%20Jic%202004%20Leonardo%20Tupi%20e20Judith%20lilianapdf>. Acesso em: 21 set. 2005.

89

89) SILVA, M. A.; MELO e SOUZA, R.; SOUZA, R. R. Biodegradação de resíduos agrícolas como alternativa à redução de riscos ambientais no semi-árido sergipano. Disponível em: <http://www.anppas.org.br/encontro/segundo/papers/GT/GTOS/Silva_ma_e_outros.pdf>. Acesso em: 21 set. 2005.

90

90) ROSA, D. S.; PENTEADO, D. F.; CALIL, M. R. Propriedades térmicas e biodegradabilidade de PCL e PHB em um pool de fungos. **Revista de Ciência e Tecnologia**, n. 15, p. 75-80, 2000.

91

91) LORS, C.; MOSSMANN, J. R.; BARBÉ, P. Phenotypic responses of the soil bacterial community to polycyclic aromatic hydrocarbon contamination in soils. **Polycyclic Aromatic compounds**, n. 24, p. 21-36, 2004.

92

92) PELCZAR Jr., M. J.; CHAN, E. C. S.; KRIEG, N. R. **Microbiologia: conceitos e aplicações**. Trad. de Sueli F. Yamada; Tania U. Nakamura; Benedito P. Dias Filho. 2. ed. São Paulo: Makron Books do Brasil Ltda, 1997, vol. 1, 524 p.

93

93) AUGUSTA, J.; MULLER, R. J.; WIDDECKE, H. A rapid evaluation plate-test for the biodegradability of plastics. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 39, p. 673-678, 1993.

94

94) FOSTER, L. J. R.; ZERVAS, S. J.; LENZ, R. W.; FULLER, R. C. The biodegradation of poly-3-hydroxyalkanoates, PHAs, with long alkyl substituents by *Pseudomonas maculicola*. **Biodegradation**, v. 6, p. 67-73, 1995.

95

95) PRANAMUDA, H.; TOKIWA, Y. Degradation of poly(L-lactide) by strains belonging to genus *Amycolatopsis*. **Biotechnology Letters**, v. 21, p. 901-905, 1999.

96

96) CANEVAROLO, J.; SEBASTIÃO, V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2003. 355 p.

97

97) SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5. ed. Rio de Janeiro: Bookman, 2002. 836 p.

98

98) LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. **Caracterização de Polímeros**. Rio de Janeiro: E-papers Serviços editoriais, 2001. 366 p.

99

99) SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2000. 460 p.

100

100) OSHITA, D. **Extração de contaminantes de águas de curtumes usando espumas de poliuretano derivadas de óleo vegetal**. 2005. 105 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Carlos, 2005.

101

101) ANTHEMIDIS, A. N.; ZACHARIADIS, G. A.; STRATIS, J. A. On-line preconcentration and determination of copper, lead and chromium (VI) using unloaded polyurethane foam packed column by flame absorption spectrometry in natural waters and biological samples. **Talanta**, v. 58, p. 831-840, 2002.

102

102) BASSET, J.; DENNEY, R. C.; JEFFERY, G. H.; MENDHAM, J. **Análise inorgânica quantitativa Vogel**. Trad. de Aínda Espínola. 4.ed. Rio de Janeiro, Guanabara, 1986. 690p.

103

103) WALES, D. S.; SAGAR, B. R. Mechanistic aspects of polyurethane Biodeterioration. In: HOUGHTON, D. R.; SMITH, R. N.; EGGINS, H. O. W. (Eds.), **Biodeterioation**, 7th Edition. London: Elsevier Applied Science, 1997, v. 1, p. 351-358.

104

104) MOREIRA, R. F. P. M.; PERUCH, M. G.; KUHNEN, N. C. Adsorption of textile dyes on alumina. Equilibrium studies and contact time effects. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v.15, p.1-12, 1998.