

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO MULTICÊNTRICO EM
QUÍMICA DE MINAS GERAIS

JULIANA CARONI SILVA GUIMARÃES

**ELABORAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE UM EXTRATOR SÓLIDO À BASE DE
POLIURETANO EXPANDIDO SINTETIZADO COM GLICEROL BRUTO COMO
POTENCIAL SISTEMA PARA REMOÇÃO DE CORANTES ANIÔNICOS**

ITABIRA
2022

JULIANA CARONI SILVA GUIMARÃES

**ELABORAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE UM EXTRATOR SÓLIDO À BASE DE
POLIURETANO EXPANDIDO SINTETIZADO COM GLICEROL BRUTO COMO
POTENCIAL SISTEMA PARA REMOÇÃO DE CORANTES ANIÔNICOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Química.

Área de concentração: Química

Orientadora: Profa. Dra. Mercês Coelho da Silva

Coorientador: Prof. Dr. Marcos Roberto de Abreu Alves

ITABIRA
2022

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter realizado tantos milagres em minha vida. Ele nunca me abandonou e me deu forças para continuar e conseguir encerrar este ciclo.

Agradeço aos meus orientadores Prof. Dr. Marcos Roberto de Abreu e Profa. Dra. Mercês Coelho da Silva pela orientação e paciência para o desenvolvimento deste projeto. Levo com gratidão para a minha vida os ensinamentos que agregaram no meu crescimento pessoal e profissional.

À minha mãe e minha família, obrigada pelo apoio ao longo dessa trajetória, pela compreensão pelos momentos que precisei estar ausente e por respeitar minhas decisões.

Aos amigos e colegas de laboratório, em especial ao Alley Michael, que sempre esteve ao meu lado me dando apoio. Obrigada pela troca de conhecimentos, suporte, paciência e por sempre lembrar de mim com carinho.

Agradeço a todos os funcionários da UNIFEI e ao LIMCOP pela dedicação nas análises que compõe este trabalho e ao espaço e equipamentos fornecidos que foram primordiais para o desenvolvimento desta pesquisa.

Aos amigos, em especial Talita Brito, Sandy Rodrigues, Jhony Derik, Elton Jesuíno, Gildean, Nathan Teylon que em meio às dificuldades cotidianas e acadêmicas me acolheram e tornaram os momentos de desafios mais leves.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro e amparo à pesquisa.

A todos que contribuíram e fizeram parte deste ciclo que se encerra e contribuíram de forma direta ou indireta para a conclusão deste trabalho e meu desenvolvimento pessoal neste trajeto.

“Aquele que te guarda, não dorme”

Salmos 121:3

RESUMO

O objetivo deste estudo foi sintetizar um poliuretano expandido (PUE) à base de glicerol bruto (GB), e outro à base de uma mistura de óleo vegetal (70%) e de glicerina pura (GP) (30%), como alternativa ao poliálcool derivado de petróleo, e avaliar sua eficiência como um adsorvente do corante aniônico amarantho do meio aquoso. O GB foi obtido de uma planta de biodiesel e foi caracterizado por meio do espectrofotômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (IV-TF), determinação do índice de hidroxilas (I_{OH}) e teor de glicerol livre no resíduo bruto. Os valores de I_{OH} e glicerol livre encontrados para GB foram, respectivamente, 505 mg KOH/g e $32,0 \pm 0,29\%$. Os PUEs foram sintetizados e caracterizados por densidade aparente, IV-TF, termogravimetria (TGA) e potencial de carga zero (pH_{pcz}). O PUE sintetizado com GB (PUE-GB) apresentou maior densidade aparente ($130,80 \text{ Kg m}^{-3}$) em relação ao PUE sintetizado com a mistura de óleo vegetal e GP (PUE-Mist) ($29,7 \text{ Kg m}^{-3}$), e mostrou-se menos estável termicamente. Entretanto, PUE-GB apresentou melhor desempenho nos ensaios de adsorção, com mais de 90% de remoção de amarantho (6 mg L^{-1}) em pH 3 e temperatura ambiente, enquanto PUE-Mist obteve 52,7% de remoção nas mesmas condições de estudo. Os valores de pH_{pcz} encontrados foram, respectivamente, 6,27 e 7,15 para PUE-Mist e PUE-GB. Durante os ensaios de adsorção foram avaliados a influência do pH, tempo de contato e concentração inicial de corante, e ambos PUEs obtiveram o melhor percentual de remoção em pH 2 e menores concentrações iniciais de corante. Os dados obtidos experimentalmente nos ensaios foram ajustados a modelos matemáticos de isoterma e cinética de adsorção. Ambos PUEs apresentaram melhor ajuste à isoterma de Langmuir e ao modelo de cinética de pseudosegunda ordem. A capacidade máxima de adsorção ($q_{m\acute{a}x}$) calculada para PUE-GB e PUE-Mist foi de 0,866 e 0,303 mg g^{-1} , respectivamente. Os ensaios de reuso mostraram bom desempenho por cinco ciclos consecutivos para PUE-GB e por três ciclos para PUE-Mist. Os resultados obtidos sugerem que o glicerol é uma matéria-prima com grande potencial para substituir polióis derivados de petróleo na síntese de poliuretanos. No entanto, sua aplicação em larga escala ainda requer estudos mais amplos, além de serem necessários ajustes na formulação do poliuretano para aumentar a capacidade de adsorção.

Palavras-chave: Glicerol bruto. Cinética de adsorção. Poliuretano expandido. Amarantho. Resíduo industrial.

ABSTRACT

This work aimed to synthesize an expanded polyurethane (EPU) based on crude glycerol (CG), and another based on a mixture of vegetable oil (70%) and pure glycerin (PG) (30%), as an alternative to petroleum-derived polyol, and to evaluate its efficiency as an adsorbent of the anionic dye amaranth from aqueous solution. CG was obtained from a biodiesel plant and was characterized by Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FT-IV), determination of the hydroxyl number (I_{OH}) and free glycerol content in the crude waste. The I_{OH} and free glycerol values found for CG were, respectively, 505 mg KOH/g and $32.0 \pm 0.29\%$. EPUs were synthesized and characterized by apparent density, FT-IV, thermogravimetry (TGA) and zeta potential (pH_{pcz}). The EPU synthesized with CG (EPU-CG) presented higher apparent density (130.80 Kg m^{-3}) in relation to EPU synthesized with the mixture of vegetable oil and PG (EPU-Mist) (29.7 Kg m^{-3}), and proved to be less thermally stable. However, EPU-CG showed better performance in the adsorption tests, with more than 90% removal of amaranth (6 mg L^{-1}) at pH 3 and room temperature, while EPU-Mist obtained 52.7% removal under the same conditions of study. The pH_{pcz} values found were, respectively, 6.27 and 7.15 for EPU-Mist and EPU-CG. During the adsorption tests, the influence of pH, contact time and initial dye concentration were evaluated, and both EPUs obtained the best removal percentage at pH 2 and the lowest initial dye concentrations. The data obtained experimentally in the tests were adjusted to mathematical models of isotherm and adsorption kinetics. Both EPUs showed better fit to the Langmuir isotherm and to the pseudo-second order kinetics model. The maximum adsorption capacity (q_{max}) calculated for EPU-CG and EPU-Mist was 0.866 and 0.303 mg g^{-1} , respectively. The reuse tests showed good performance for five consecutive cycles for EPU-CG and for three cycles for EPU-Mist. The results obtained suggest that glycerol is a raw material with great potential to replace petroleum-derived polyols in the synthesis of polyurethanes. However, its large-scale application still requires broader studies, in addition to the need for adjustments in the polyurethane formulation to increase the adsorption capacity.

Keywords: Crude glycerol. Adsorption kinetics. Expanded polyurethane. Amaranth. Industrial waste.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - ESQUEMA DE REAÇÃO DA FORMAÇÃO DO GRUPO URETANO	16
FIGURA 2 - ESQUEMA DE REAÇÃO PARA OBTENÇÃO DE POLIURETANO EXPANDIDO	16
FIGURA 3 - ESTRUTURA QUÍMICA DO GLICEROL.....	19
FIGURA 4 - REAÇÃO GERAL DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO BODIESEL	20
FIGURA 5 – EXEMPLOS DE ESTRUTURAS DE CORANTES (A) XANTENO, (B) AZO, (C) TRIARILMETANO E (D) ANTRAQUINONA	26
FIGURA 6 - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	32
FIGURA 7 - ESTRUTURA MOLECULAR DO CORANTE AMARANTO.....	38
FIGURA 8 - (A) ACIDIFICAÇÃO DA AMOSTRA COM H ₂ SO ₄ ; (B) NEUTRALIZAÇÃO COM NaOH; (C) TITULAÇÃO FINAL PARA DETERMINAÇÃO DO TEOR DE GLICEROL NO GLICEROL BRUTO.	40
FIGURA 9 - REAÇÃO DE ACETILAÇÃO DO GLICEROL BRUTO	41
FIGURA 10 - DENSIDADE APARENTE DAS AMOSTRAS DE (A) PUE-MIST E (B) PUE-GB	44
FIGURA 11 - CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA AMARANTO.....	46
FIGURA 12 - ESPECTRO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO OBTIDO PARA A GLICERINA PURA E GLICEROL BRUTO.....	48
FIGURA 13 - ESPECTRO DE IV-TF OBTIDO PARA PUE-MIST E PUE-GB	52
FIGURA 14 - CURVA (A) TG E (B) DTG.....	54
FIGURA 15 – POLIURETANO EXPANDIDO APÓS A DESMOLDAGEM (A) PUE-GB E (B) PUE-MIST..	56
FIGURA 16 - DETERMINAÇÃO DO PHPCZ DOS ADSORVENTES (A) PUE-MIST E (B) PUE-GB PARA ENSAIOS REALIZADOS EM TRIPLICATAS E À TEMPERATURA AMBIENTE.	57
FIGURA 17 – CAPACIDADE DE ADSORÇÃO (Q _T) DE AMARANTO POR (A) PUE-MIST E (B) PUE-GB NO TEMPO T	58
FIGURA 18 - PERCENTUAL DE REMOÇÃO DO AMARANTO (A) PUE-MIST E (B) PUE-GB (PH 3,0) EM FUNÇÃO DO TEMPO DE CONTATO.	60
FIGURA 19 - EFEITO DO PH NA ADSORÇÃO DE AMARANTO (A) PUE-MIST E (B) PUE-GB	62
FIGURA 20 - EFEITO DO PH NA ADSORÇÃO DE AMARANTO (A) PUE-MIST E (B) PUE-GB	62
FIGURA 21 – CINÉTICA DE ADSORÇÃO PUE-MIST (A) PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM E (B) PSEUDO-SEGUNDA ORDEM	64
FIGURA 22 - CINÉTICA DE ADSORÇÃO PUE-GB (A) PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM E (B) PSEUDO-SEGUNDA ORDEM	64
FIGURA 23 – AJUSTE DOS DADOS EXPERIMENTAIS AOS MODELOS DE LANGMUIR E FREUNDLICH PARA	67
FIGURA 24 - ISOTERMA DE (A) LANGMUIR E (B) FREUNDLICH EM PUE-MIST	67
FIGURA 25 - ISOTERMA DE (A) LANGMUIR (B) FREUNDLICH EM PUE-GB	68
FIGURA 26 - EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DO AMARANTO EM CINCO CICLOS CONSECUTIVOS EM PUE-MIST E PUE-GB.....	70

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – DADOS GERAIS DO CORANTE AMARANTO	39
TABELA 2 – REAGENTES UTILIZADOS NA SÍNTESE DOS POLIURETANOS EXPANDIDOS.....	43
TABELA 3 - PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS PARA A AMOSTRA DE GLICEROL BRUTO.....	49
TABELA 4 – EFICIÊNCIA E CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE AMARANTO PARA PUE-MIST E PUE-GB NO EQUILÍBRIO (PH 3,0)	61
TABELA 5 - PARÂMETROS DE CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE AMARANTO EM PH 3	65
TABELA 6 - PARÂMETROS DAS ISOTERMAS DE LANGMUIR E FREUNDLICH OBTIDOS PARA ADSORÇÃO DE AMARANTO PELA PUE-MIST E PUE-GB	68
TABELA 7 - FATOR DE SEPARAÇÃO (R_L) OBTIDO PARA PUE-MIST E PUE-GB	69
TABELA 8 - CICLO DE USO DE PUE-MIST E PUE-GB	70

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 – CLASSIFICAÇÃO DO GLICEROL COM BASE NO TEOR DE PUREZA	21
QUADRO 2 - PROCESSOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS CONTENDO CORANTES.	29
QUADRO 3 - PRINCIPAIS DIFERENÇAS ENTRE QUIMISSORÇÃO E FISISSORÇÃO	30

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ATR - Attenuated Total Reflectance
CG - Cromatografia gasosa
EMAG - Etílicos de ácidos graxos
IV-TF - Infravermelho com Transformada de Fourier
GB - Glicerol bruto
GP – Glicerina pura
CLAE - Cromatografia líquida de alta eficiência
DTG – Termogravimetria derivada
 I_A – Índice de acidez
 I_{OH} – Índice de hidroxilas
IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry
pH - Potencial hidrogeniônico
 pH_{pcz} - Potencial de carga zero
PU – Poliuretano
PUE – Poliuretano expandido
UV-Vís – Ultravioleta-Visível
 R^2 – Coeficiente de determinação
TGA - Termogravimetria
PPO – Pseudoprimera ordem
PSO – Pseudossegunda ordem
rpm – Rotação por minuto

SUMÁRIO

LISTA DE QUADROS	21
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	22
1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	15
2.1 Objetivo Geral	15
2.2 Objetivos específicos	15
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1 Poliuretanos	16
3.2 Aplicações comerciais do poliuretano	17
3.3 Polióis e poliuretanos de base renovável	18
3.4 O glicerol	19
3.4.1 Aplicações industriais do glicerol	21
3.4.2 Métodos de valorização do glicerol bruto	23
3.5 Corantes e pigmentos	25
3.5.1 Histórico e definições	25
3.5.2 Classificação dos corantes	25
3.5.3 Métodos para remoção de cor	27
3.6 Adsorção	29
3.6.1 Adsorventes	30
3.6.2 Fatores que afetam a adsorção	31
3.6.3 Equilíbrio de adsorção	32
3.6.4 Cinética de adsorção	35
4 METODOLOGIA	38
4.1 Materiais e Reagentes	38
4.1.1 Reagentes	38
4.1.2 Corante	38
4.2 Caracterização do glicerol bruto	39
4.2.1 Determinação do teor de glicerol	39
4.2.2 Determinação do índice de hidroxilas (I_{OH}) no glicerol bruto	41
4.2.3 Determinação do índice de acidez (I_A) do glicerol bruto	42
4.3 Síntese do poliuretano expandido	43
4.4 Caracterização dos poliuretanos expandidos	44
4.4.1 Densidade aparente	44
4.4.2 Determinação do ponto de carga zero (pH_{pcz}) do poliuretano	45

4.4.3 Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (IV-TF).....	45
4.4.4 Análise do comportamento térmico-----	45
4.5 Espectroscopia de Absorção UV-Vis	46
4.6 Ensaio de adsorção	46
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	47
5.2 Caracterização do glicerol bruto	47
5.2.1 Análise IV-TF da glicerina pura e glicerol bruto	47
5.2.2 Teor de glicerol, Índice de hidroxila (I_{OH}) e Índice de acidez (I_A)	49
5.3 Caracterização dos poliuretanos expandidos	51
5.3.1 Análise IV-TF dos poliuretanos expandidos	52
5.3.2 Termogravimetria	53
5.3.3 Densidade aparente dos poliuretanos expandidos	56
5.3.4 Potencial de carga zero (pH_{pcz}) dos poliuretanos	57
5.4 Estudo de adsorção.....	58
<i>5.4.1 Efeito do tempo de contato e concentração inicial-----</i>	<i>58</i>
5.4.2 Efeito do pH na adsorção-----	61
5.4.3 Cinética de adsorção	63
5.4.4 Isotermas de adsorção	66
5.5 Dessorção e reutilização	69
6 CONCLUSÕES	72
7 PERSPECTIVAS FUTURAS	74
REFERÊNCIAS	75

1 INTRODUÇÃO

Os corantes sintéticos desenvolvem um papel importante na economia mundial. Estima-se que mais de 700 mil toneladas de corantes são produzidas em todo mundo e aproximadamente 100 mil tipos são utilizados em diferentes setores industriais no tingimento de fibras têxteis, papel, celulose, alimentos, curtimento de couro, plásticos, cosméticos, borracha, entre outros (AHMAD; KUMAR, 2011; BERRADI *et al.*, 2019; MUNAGAPATI *et al.*, 2021; SELVASEMBIAN *et al.*, 2021).

Durante o processo de tingimento, estima-se que aproximadamente 15% destes corantes são descartados nos efluentes, o que representa um problema do ponto de vista ambiental e de saúde pública devido à alta solubilidade, propriedades mutagênicas e carcinogênicas destes compostos. Além disso, possuem uma estrutura química estável, o que dificulta a degradação por meio dos métodos convencionais de tratamento de águas residuais, como o lodo ativado (BERRADI *et al.*, 2019; MUNAGAPATI *et al.*, 2021).

Atualmente existem diversas tecnologias disponíveis para o tratamento de efluentes coloridos, como métodos biológicos, ozonização, oxidação química, filtração por membrana, e métodos convencionais como a precipitação ou coagulação. No entanto, alguns desses métodos são onerosos e, em alguns casos, ineficazes (MUNAGAPATI *et al.*, 2021; MENDIETA-RODRIGUEZ *et al.*, 2021).

A adsorção é um método de transferência de massa que vem sendo amplamente utilizada nas indústrias devido à alta eficiência na taxa de remoção de corantes atrelada ao baixo custo, existe uma ampla variedade de adsorventes disponíveis no mercado facilidade de obtenção, além da possibilidade de regeneração e reutilização dos produtos adsorvidos e do adsorvente (AHMAD; KUMAR, 2011; MOAWED *et al.*, 2015; SANTOS *et al.*, 2017).

Neste trabalho foi dada atenção aos poliuretanos expandidos (PUEs), que são polímeros versáteis aplicados em diferentes setores industriais, como construção civil, transporte, têxtil, eletrônicos, eletrodomésticos, entre outros (MOAWED *et al.*, 2015; SHIN *et al.*, 2019). Além das aplicações citadas, os PUEs possuem um grande potencial para adsorver poluentes do meio aquoso devido à presença de grupos funcionais polares (ligações -N-H, -C-O, -COO), e não polares que possibilitam a modificação de sua estrutura química, e desta forma, a adaptação para interagir com diferentes poluentes, sendo estes orgânicos ou inorgânicos, como óleos, corantes, metais pesados, entre outros (SANTOS *et al.*, 2017; MOAWED *et al.*, 2015; GÓES *et al.*, 2016; SELVASEMBIAN *et al.*, 2021).

Em adição, são materiais porosos, possuem área superficial específica, baixa densidade, baixo custo, fácil obtenção e disponibilidade, parâmetros estes que influenciam diretamente a eficiência de adsorção (SANTOS *et al.*, 2017; MOAWED *et al.*, 2015; GÓES *et al.*, 2016).

Apesar da versatilidade dos poliuretanos, os polióis usualmente utilizados em sua síntese são os poliésteres sintéticos, derivados de petróleo, o que tem chamado a atenção para o desenvolvimento de matérias-primas sustentáveis para substituir esta fonte de hidroxila ou sintetizar polióis de base ecológica a partir de óleos vegetais, biopolímeros, derivados de celulose, entre outros (SANTOS *et al.*, 2017; GAMA *et al.*, 2018b; VALE *et al.*, 2019; JASIŪNAS *et al.*, 2020).

Uma matéria-prima que tem recebido atenção dos pesquisadores é o glicerol bruto (GB), um subproduto gerado durante a transesterificação de biodiesel (HEJNA *et al.*, 2016). Os grandes volumes de GB gerados dificultam seu gerenciamento e disposição final, e o desafio da aplicação deste rejeito na indústria para obtenção de materiais de valor agregado, está relacionado à instabilidade e impurezas de sua composição, e sua purificação é um processo oneroso (MISCENCO, 2016; CHOL *et al.*, 2018).

Neste sentido, alguns estudos foram realizados utilizando o GB para substituir os polióis derivados do petróleo na síntese de poliuretanos expandidos, conforme descrito por Gama *et al.* (2016), Gama *et al.* (2018a) Gama *et al.* (2018c), Qi *et al.* (2018), que avaliaram o desempenho mecânico, resistência à queima e isolamento acústico dos PUEs. Os autores observaram que, embora sejam necessários pequenos ajustes na proporção de reagentes empregados nas formulações, os PUEs apresentaram propriedades semelhantes aos PUs convencionais e evidenciaram o potencial do GB para sintetizar poliuretanos expandidos, e conseqüentemente, reduzir os impactos ambientais na produção de poliuretanos e na destinação final do glicerol bruto.

No entanto, sua aplicação na adsorção de poluentes do meio aquoso ainda não foi relatada na literatura. Neste sentido, este trabalho tem como novidade sintetizar um poliuretano expandido utilizando o glicerol bruto como substituinte total do poliol convencional, e a partir do material obtido, realizar estudos da eficiência de adsorção do corante amarantho do meio aquoso, e ajustar os dados experimentais aos modelos matemáticos de cinética e equilíbrio de adsorção.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Este trabalho teve como objetivo sintetizar e caracterizar poliuretanos expandidos preparados à base de glicerol e avaliar sua eficiência na adsorção do corante aniônico amaranço do meio aquoso.

2.2 Objetivos específicos

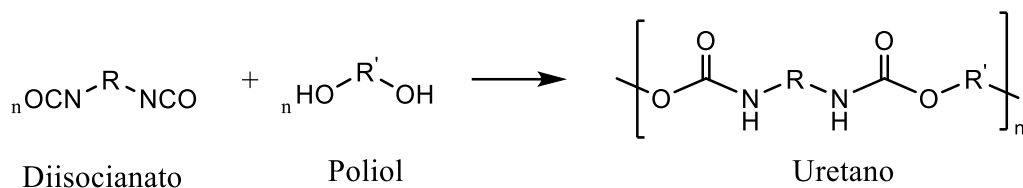
- Realizar a caracterização físico-química e estrutural do glicerol bruto;
- Sintetizar poliuretanos expandidos à base de glicerol bruto e glicerina e realizar suas caracterizações físico-químicas e estruturais;
- Estudar a eficiência de adsorção do corante amaranço nos poliuretanos expandidos por meio de modelos matemáticos de cinética e isotermas;
- Estudar o ciclo de uso dos poliuretanos expandidos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Poliuretanos

Os poliuretanos (PUs) são uma classe de polímeros formados a partir da reação de policondensação entre um polioliol e um isocianato (di ou polifuncional), os quais dão origem aos grupos uretanos (-NH-CO-O-), conforme ilustrado na Figura 1 (VILAR, 2005; MOAWED *et al.*, 2015; GAMA *et al.*, 2018b).

Figura 1 - Esquema de reação da formação do grupo uretano



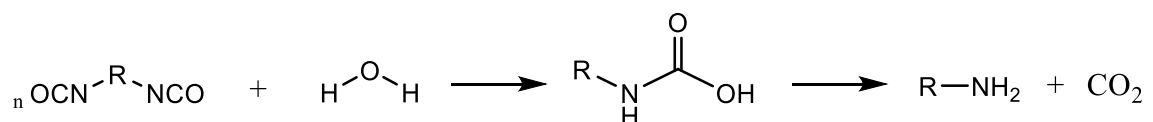
Fonte: Adaptado de Vilar (2005).

No mercado, existe uma ampla gama de isocianatos e polióis com propriedades distintas, e a partir de sua combinação é possível obter polímeros com as mais diversas características como adesivos, tintas, selantes, elastômeros, espumas, entre outros (GAMA *et al.*, 2018b; SELVASEMBIAN *et al.*, 2021).

As espumas são materiais expandidos que resultam da combinação de diisocianato com um aditivo, denominado agente de expansão. Este agente tem o objetivo de diminuir a densidade do polímero a partir da liberação de gás, formando estruturas celulares tridimensionais (VILAR, 2005; SÍMON *et al.*, 2018).

A reação, denominada de reação de expansão, pode ocorrer de forma química, onde as moléculas de água reagem com diisocianato, liberando o gás dióxido de carbono (CO₂), conforme ilustrado na Figura 2; ou de forma física, que ocorre a partir da vaporização de compostos que possuem baixo ponto de ebulição (pentano, acetona ou hexano) (CARRIÇO *et al.*, 2017; SHIN *et al.*, 2019).

Figura 2 - Esquema de reação para obtenção de poliuretano expandido



Fonte: Adaptado de Vilar (2005).

Além do isocianato e do polioliol, diferentes tipos de aditivos são comumente utilizados na formulação dos poliuretanos expandidos, tais como: extensores de cadeia, catalisadores,

surfactantes ou cargas, os quais tem o objetivo de modificar as propriedades físico-químicas dos PUEs (VILAR, 2005; MOAWED *et al.*, 2015).

Os catalisadores são comumente utilizados com o objetivo de acelerar a reação do diisocianato com o polioliol, e na catálise da reação de expansão do diisocianato com a água, sendo as aminas terciárias os compostos mais utilizados. Vale ressaltar que o catalisador empregado irá influenciar nas propriedades finais do poliuretano, uma vez que a taxa de formação de gás em relação às taxas de extensão da cadeia e reações de reticulação irão determinar a estrutura do material (VILAR, 2005; SILVA, 2013; SÍMON *et al.*, 2018).

Os surfactantes auxiliam na mistura de reagentes pouco miscíveis, e têm a função de controlar o tamanho das células e estabilizar a formação de bolhas durante a nucleação (VILAR, 2005; SILVEIRA NETA, 2011; GAMA *et al.*, 2018b).

As cargas são materiais sólidos e não solúveis, que são inseridos nos polímeros com o objetivo de alterar suas propriedades físicas, a fim de aumentar sua estabilidade dimensional, menor retração de moldagem, maior rigidez, dureza, entre outros (SILVA, 2013).

Neste sentido, devido à variedade de reagentes disponíveis e a grande diversidade de polióis e isocianatos no mercado, é possível obter poliuretanos com diversas características e uma vasta gama de aplicações que desempenham funções importantes em diferentes segmentos da indústria (SÍMON *et al.*, 2018).

3.2 Aplicações comerciais do poliuretano

Desde a descoberta da polimerização no final da década de 1930, pelo químico Otto Bayer e colaboradores na Alemanha, até os dias atuais, os poliuretanos são os polímeros mais versáteis e de grande importância na economia mundial em diversos setores industriais (VILAR, 2005).

Atualmente os PUs são a sexta família de polímeros mais produzidos mundialmente, com um mercado global avaliado em aproximadamente US\$ 55 bilhões em 2018, e uma taxa de crescimento estimada em 6,8% para o período de 2020 – 2027 (SARDON *et al.*, 2021).

Devido à ampla disponibilidade de reagentes e possíveis combinações destes, podem ser obtidos diferentes materiais, e por isto, sua gama de aplicações é bem ampla, onde destacam-se: espumas, adesivos, tintas, selantes, elastômeros, entre outros. As espumas correspondem a mais de 60% do consumo total de poliuretanos no mundo e podem ser utilizadas em diferentes segmentos de acordo com suas propriedades, uma vez que podem assumir segmentos rígidos ou flexíveis (SARDON *et al.*, 2021; WANG *et al.*, 2022).

A principal diferença entre espumas rígidas e flexíveis são o peso molecular e funcionalidade do polioliol empregados na síntese do poliuretano (SÍMON *et al.*, 2018). As espumas rígidas são altamente reticuladas, com estrutura de células essencialmente

fechadas e possuem baixa condutividade térmica, por isto, normalmente são utilizadas no isolamento térmico de refrigeradores, caminhões, edifícios, revestimento de proteção e demais atividades que necessitem de isolamento.

As espumas flexíveis representam cerca de 45% da produção total e são empregadas como material de enchimento em mobília, indústria automotiva, colchões, travesseiros, entre outros (SARDON *et al.*, 2021; WANG *et al.*, 2022).

Assim, é possível concluir que os poliuretanos são materiais extremamente versáteis devido à sua estrutura química que pode ser modificada para atender uma ampla gama de aplicações (SÍMON *et al.*, 2018). No entanto, é importante salientar que os principais componentes dos PUs são matérias-primas derivadas de petróleo e as indústrias de poliuretano vêm concentrando esforços na tentativa de substituir estes compostos por matérias-primas de base renovável (VALE *et al.*, 2019; JASIŪNAS *et al.*, 2020; SARDON *et al.*, 2021).

3.3 Polióis e poliuretanos de base renovável

As primeiras tentativas de sintetizar poliuretanos expandidos de base sustentável foram realizadas a partir da substituição dos polióis derivados de petróleo pelos biopolióis provenientes de óleos vegetais como soja, mamona, colza, primula, entre outros (BRESOLIN, 2014; HEJNA *et al.*, 2016; PACIOREK-SADOWSKA *et al.*, 2018; SCHIO *et al.*, 2019; URAM *et al.*, 2020).

As espumas obtidas a partir destas matérias-primas são principalmente rígidas e apresentam densidade, morfologia celular, condutividade e cinética semelhantes às sintetizadas a partir de polióis derivados de petróleo, conforme descrito por Schio *et al.* (2019), que sintetizaram uma espuma de poliuretano à base de quitosana utilizando o ácido ricinoleico, um polioli derivado de óleo de mamona, a qual apresentou melhores propriedades mecânicas e estruturais quando comparada à espuma comercial.

Os óleos vegetais apresentam excelentes propriedades para a obtenção de ecopolióis, uma vez que são abundantes, biodegradáveis, baratos, não tóxicos e oferecem um grande potencial para a reação de polimerização. No entanto, geralmente trazem o inconveniente de serem competitivos com o fornecimento de alimentos e produção de biodiesel (JASIŪNAS *et al.*, 2020; SARDON *et al.*, 2021).

Outros recursos naturais também vêm sendo amplamente estudados para a obtenção de biopolióis, como lignina (KUMARI *et al.*, 2016; MOHAMMADPOUR; SADEGHI, 2020), celulose (KOSMELA *et al.*, 2016), polissacarídeos (amido, quitosana, alginato, dextrina) (WANG *et al.*, 2022), resíduos de biomassa (KOSMELA *et al.*, 2019; VALE *et al.*, 2019), glicerol (CARRIÇO *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2022) entre outros.

Vale *et al.* (2019) utilizaram biopolióis obtidos a partir da liquefação de biomassa (pó de cortiça e casca de eucalipto) para sintetizar espumas de poliuretano. Os polióis apresentaram índice de hidroxilas (I_{OH}) relativamente alto, taxa de conversão de até 79%, e os poliuretanos apresentaram excelentes propriedades mecânicas.

Apesar dos resultados satisfatórios obtidos a partir dos biopolióis, estas matérias-primas apresentam o desafio da diferença relevante do índice de hidroxilas obtido entre os lotes, o qual precisa ser superado para a implementação nas formulações dos poliuretanos em escala industrial. Além disso, alguns processos requerem elevadas temperaturas e pressões, o que torna o processo oneroso e inviável (LUO *et al.*, 2013; JASIŪNAS *et al.*, 2020; SARDON *et al.*, 2021).

Com base nesta dificuldade, um recurso renovável que também tem recebido ampla atenção é glicerol, um subproduto gerado durante o processo de transesterificação do biodiesel, que quando recebe a purificação adequada, é utilizado nos mais diversos segmentos industriais (MISCENCO, 2016).

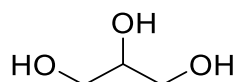
Na síntese de PUs, existe um grande volume de trabalhos onde a glicerina pura é utilizada como agente de liquefação para a preparação de espumas, conforme descrito por Wang *et al.* (2022), que sintetizaram um poliuretano derivado de dextrina e glicerina, que apresentou alta resistência à compressão, excelente retardamento de chama e degradabilidade.

Nesta perspectiva, é possível concluir que os poliuretanos abrangem uma vasta gama de aplicações e seu uso cresce de forma exponencial. Visando tornar o uso destes polímeros mais sustentável, diversos esforços vêm sendo realizados para desenvolver biopolióis ou utilizar matérias-primas que substituam de forma eficaz polióis de base petrolífera. No entanto, embora exista um grande volume de pesquisas na literatura, a implementação industrial do poliuretano de base sustentável na indústria em larga escala ainda representa um desafio.

3.4 O glicerol

O glicerol, ou propan-1,2,3-triol, em sua forma pura é um líquido viscoso, praticamente incolor, inodoro e biodegradável. Possui três grupos hidroxilas hidrofílicos em sua estrutura (Figura 3), que conferem à molécula capacidade higroscópica e solubilidade em água (MATTOS, 2014).

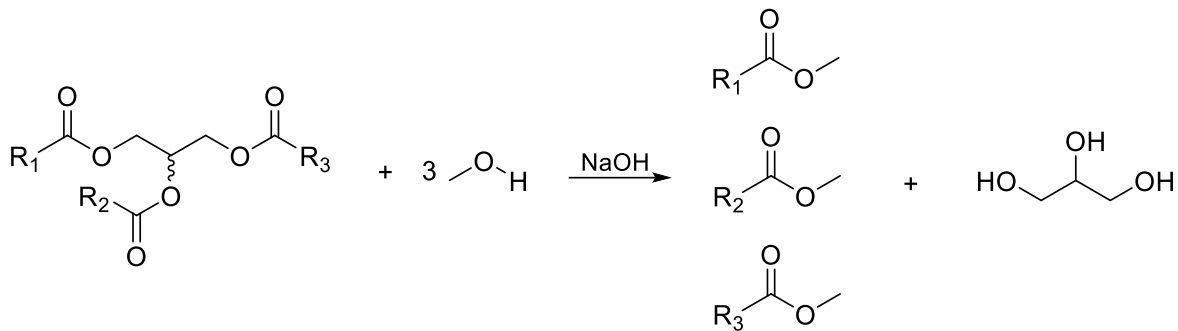
Figura 3 - Estrutura química do glicerol



Na natureza, o glicerol é encontrado na composição de todos os óleos vegetais e gordura animal na forma de triglicerídeos, e pode ser obtido por meio da reação de saponificação de óleos, gorduras ou sebos; por meio da síntese química a partir de petroquímicos; pela produção de bioetanol ou por hidrogenação da sacarose na presença de um catalisador sob altas pressão e temperatura (ALVES, 2017; CHOL *et al.*, 2018).

Atualmente, estima-se que mais de 68% do total de glicerol gerado no mundo é obtido por meio da reação de transesterificação do biodiesel (Figura 4), que ocorre entre óleos de origem animal ou vegetal e um álcool (normalmente metanol), na presença de um catalisador básico, obtendo-se metil-ésteres derivados de ácidos graxos (biodiesel) e o glicerol como subproduto (BRESOLIN, 2014; MATTOS, 2014; ALVES, 2017).

Figura 4 - Reação geral de transesterificação do biodiesel



Fonte: Adaptado de Miscenco (2016).

Estima-se que aproximadamente 1 kg de glicerol bruto é gerado para cada 10 kg de biodiesel produzidos, e devido ao rápido aumento na produção de biodiesel, há excedente de glicerol no mercado (HU *et al.*, 2012; HEJNA *et al.*, 2016).

Sabe-se que o glicerol em sua forma pura é um produto de alto valor agregado e pode ser empregado em diversos setores industriais. No entanto, a composição do glicerol obtido a partir da transesterificação é constituída por cerca de 85% em massa de metanol, ésteres metílicos, sabão e água e 15% de glicerídeos, cinzas e ácidos graxos livres (SANTOS *et al.*, 2013; RODRIGUES *et al.*, 2016).

A presença de impurezas e resíduos de catalisadores são fatores limitantes da aplicação do GB como matéria-prima nas indústrias e sua conversão em produtos de valor agregado. Outro problema está relacionado a seu baixo valor econômico, os volumes de rejeito gerados são desproporcionais ao preço de venda (cerca de US\$ 0,1/kg) (RODRIGUES *et al.*, 2016; CHOL *et al.*, 2018).

É importante salientar que o percentual de impurezas do glicerol bruto pode variar de acordo com a natureza do óleo ou da gordura utilizados na obtenção do biodiesel, bem como no tipo de catálise empregada (GAMA *et al.*, 2017; CHOL *et al.*, 2018).

Diante desta realidade, o excesso de glicerol bruto no mercado, atualmente, representa um grande desafio econômico e ambiental devido ao seu baixo valor econômico e elevado teor de impurezas em sua composição. A fim de evitar futuros problemas de gerenciamento deste rejeito e tornar a produção de biodiesel mais competitiva, é essencial incentivar seu uso em sua forma bruta e buscar por processos economicamente viáveis que agreguem valor a este subproduto, visando reduzir gastos adicionais e viabilizando a crescente produção do biodiesel.

3.4.1 Aplicações industriais do glicerol

A inexistência de uma legislação específica para a destinação final do glicerol bruto no Brasil, leva diversos produtores a realizarem uma disposição inadequada deste rejeito, muitas vezes nos corpos d'água, o que eleva o consumo de oxigênio e compromete afeta negativamente toda biota aquática (BIODIESEL BR, 2022).

Atualmente na indústria, esse material possui três destinações principais que são a purificação para uso comercial, queima para aproveitamento calorífico ou exportação (BRESOLIN, 2014; ANITHA *et al.*, 2016).

No mercado, é possível encontrar diversas designações e graus de pureza para o glicerol após passar por diferentes processos de purificação, conforme descrito no Quadro 1. Na literatura, o termo “glicerina”, se aplica aos produtos purificados que são vendidos comercialmente, e contêm teor de glicerol acima de 95%, e podem ser utilizados como matéria-prima em indústrias de diversos segmentos (ALVES, 2017).

Quadro 1 – Classificação do glicerol com base no teor de pureza

Tipo	Pureza	Obtenção
Glicerina loira	75 – 85 %	Após receber tratamento ácido, seguido de remoção de ácidos graxos.
Grau farmacêutico	> 99 %	Glicerina loira após ser bidestilada a vácuo e tratada com absorventes.
Grau alimentício	Isenta de etanol	Pode ser obtida pela hidrólise de óleos ou gorduras.

Fonte: Adaptado de CHOL *et al.* (2018).

A pureza da glicerina depende de sua aplicação final. As maiores aplicações se dão na indústria alimentícia como adoçante em bebidas, solvente para corantes e como emulsificante para melhorar a textura, viscosidade e teor de água em produtos de panificação e agente anticongelante; em cosméticos, atua como um reagente de controle de umidade,

emoliente e como um lubrificante em produtos de higiene bucal e pessoal. Também é aplicado na indústria farmacêutica como umectante e demulcente (MISCENCO, 2016; CHOL *et al.*, 2018).

A purificação do glicerol é a chave para tornar sua composição mais consistente e possibilitar sua aplicação na indústria e na obtenção de produtos de valor agregado. No entanto, a maioria das aplicações industriais requerem um grau de pureza de glicerol muito elevado, tornando-se um processo economicamente inviável, principalmente para pequenos e médios produtores devido aos elevados custos envolvidos e às altas demandas de energia (HU *et al.*, 2012; SANTOS *et al.*, 2013; ALVES, 2017).

Por outro lado, boa parte do glicerol bruto gerado nas plantas de biodiesel no Brasil é queimada em fornos e caldeiras para geração de energia calorífica em unidades industriais. Apesar de parecer uma solução simples e útil, a queima do glicerol bruto implica em diversas dificuldades como liberação de gases tóxicos e cancerígenos na atmosfera, como a cloreína, e por isto deve haver um controle dos gases liberados; a presença de sais no glicerol é outro obstáculo que pode causar corrosão nos equipamentos e a produção de cinzas se torna outro problema de disposição (MISCENCO, 2016; ANITHA *et al.*, 2016).

Além disso, o glicerol tem temperatura de autoignição elevada (~370°C) e mesmo sendo purificado, possui um baixo valor calorífico, dificultando a manutenção de uma chama estável. A obtenção de briquetes também necessita de queima, e além dos problemas citados, este processo requer o uso de um agente aglutinador (BRESOLIN, 2014; MISCENCO, 2016).

Com relação às exportações, em 2021 o Brasil bateu o recorde com 486,7 mil toneladas sendo, 345,9 mil toneladas de glicerina loira e 140,8 mil toneladas da glicerina bidestilada, trazendo cerca de 1,53 bilhões de reais para o país (BIODIESEL BR, 2022). A maioria das empresas nacionais especializadas em refino do glicerol comercializam com o mercado asiático. No entanto, apesar dos avanços na tecnologia de purificação, este processo consiste em etapas complicadas e onerosas e são incapazes de absorver os grandes volumes de GB gerados (ANITHA *et al.*, 2016).

Diante deste cenário, é possível afirmar que o glicerol após receber os tratamentos adequados, pode ser utilizado em diversos segmentos industriais de grande importância na economia mundial. No entanto, sua purificação é um processo oneroso, o que leva muitas vezes, ao armazenamento e descarte inadequados e sem tratamento prévio no meio ambiente, aumentando os problemas e riscos ambientais (HU *et al.*, 2012; HEJNA *et al.*, 2016).

Neste contexto, novos usos do glicerol contribuem para minimizar impactos ambientais negativos gerados pelo seu descarte e acúmulo, devido ao elevado custo do processo de purificação e à dificuldade de incorporar o glicerol bruto nos processos industriais.

3.4.2 Métodos de valorização do glicerol bruto

A saturação do glicerol bruto no mercado é o principal desafio enfrentado pelos produtores de biodiesel. Dificilmente é possível utilizar o glicerol bruto sem um tratamento prévio devido à presença de diversas impurezas e à instabilidade de sua composição. Este problema desperta a necessidade de buscar novas formas para agregar valor a este subproduto eliminando as etapas de purificação mais severas e onerosas (ANITHA *et al.*, 2016).

As tecnologias existentes para purificar e transformar o GB em produtos de valor agregado são diversas, sendo a separação por membranas e as resinas de troca iônica as mais utilizadas, porém são métodos onerosos e não tão viáveis devido ao elevado teor de impurezas de diferentes fontes de óleos de uso residencial e industrial, além dos inorgânicos usados no processo de transesterificação (HU *et al.*, 2012; SANTOS *et al.*, 2013; MISCENCO, 2016).

Um pré-tratamento mais simples e amplamente empregado é a acidificação do glicerol bruto para converter os sabões solúveis em ácidos graxos livres insolúveis, para que possam ser removidos do glicerol e posteriormente reciclados para mais um processo de esterificação (MISCENCO, 2016; RODRIGUES *et al.*, 2016; GOYAL *et al.*, 2021).

Após o pré-tratamento o glicerol bruto pode ser convertido em produtos químicos (ANITHA *et al.*, 2016; CYBULSKI *et al.*, 2019), produção de hidrogênio (MARU *et al.*, 2016; RODRIGUES *et al.*, 2016; VEIGA *et al.*, 2020), alimentação animal (KHOLIF, 2019; VALENÇA *et al.*, 2020), entre outras aplicações.

Os produtos químicos podem ser obtidos por meio de catálise (acetol, propionaldeído, óxido de propileno, formaldeído, aditivos para combustíveis, acroleína, alquil-aromáticos, entre outros); ou a partir de vias biológicas (propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, ácido succínico, poliésteres, ácido láctico, ácido fórmico, poligliceróis, entre outros) (MISCENCO, 2016; ANITHA *et al.*, 2016; IYYAPPAN *et al.*, 2018; CYBULSKI *et al.*, 2019).

No entanto, alguns destes processos possuem desvantagens como baixo rendimento e seletividade, alto custo e longo tempo de processamento, e nos processos biológicos as impurezas presentes no glicerol bruto podem inibir o desenvolvimento de microrganismos (HU *et al.*, 2012; RODRIGUES *et al.*, 2016; ALVES, 2017; GOYAL *et al.*, 2021).

No ramo de poliuretanos, alguns estudos já foram realizados com o glicerol bruto no processo de liquefação como iniciador para reagir com óxido de propileno e óxido de etileno para produção de polióis de base biológica, ou ser misturado com óleos vegetais para obter polióis com maiores índices de hidroxila e posteriormente utilizado na síntese de poliuretano expandidos (LUO *et al.*, 2013; CARRIÇO *et al.*, 2017; GAMA *et al.*, 2017).

Estudos realizados por Luo *et al.* (2013) na conversão de glicerol bruto a biopolióis para síntese de PUs indicaram que a presença de certas impurezas no glicerol bruto, como ácidos graxos podem ajudar a melhorar as propriedades de biopolióis e espumas de poliuretano à base de glicerol bruto.

Conforme relatado por Hu e Li (2014), os ácidos graxos e glicerídeos, melhoraram o processo de liquefação da biomassa para derivar polióis na aplicação em poliuretanos, uma vez que as cadeias ramificadas e ésteres e ácidos graxos dificultam o arranjo de segmentos duros de ureia e estabilizavam as bolhas durante o processo de formação da espuma e os polióis e poliuretanos obtidos exibiram propriedades semelhantes aos descritos na literatura.

Carriço *et al.* (2017) prepararam espumas rígidas utilizando um polioli renovável a partir da mistura de óleo de mamona e glicerol bruto para uso em isolamento térmico e constataram que a adição de 10% de glicerol bruto aumentou o teor de hidroxila do polioli na mesma proporção que se o óleo de mamona tivesse sido pré-tratado para inserir grupos de hidroxilas em cada saturação (C=C) de ácido ricinoleico. As espumas obtidas apresentaram propriedades com grande potencial para serem utilizadas como isolante térmico.

Jasiūnas *et al.* (2020) produziram espumas rígidas de poliuretano utilizando biopolióis de biomassa (lodo de esgoto digerido; talo de cânhamo e polpa de beterraba) obtidos via liquefação solvotérmica mediada por glicerol bruto para aplicação como espumas de enchimento de construção. As espumas obtiveram densidade aparente e resistência à compressão mais altas quando comparadas às espumas comerciais.

Outro avanço na pesquisa do glicerol bruto para aplicação em materiais poliméricos, foi a produção de espumas de poliuretano utilizando o glicerol bruto como substituto total do polioli derivado de petróleo. Este método foi patenteado por Gama *et al.* (2014) que descreveram a síntese de uma espuma rígida de poliuretano utilizando glicerol bruto não refinado.

Após esta inovação outros trabalhos foram realizados por Gama *et al.* (2016) que variaram a concentração de cada componente na síntese utilizando o glicerol bruto como fonte de polioli, e avaliaram estatisticamente o efeito de cada formulação na espuma. Os resultados mostraram que o agente de expansão e o surfactante têm uma grande influência sobre a densidade e condutividade térmica do polímero.

Gama *et al.* (2018c) avaliaram o efeito da composição de duas amostras distintas de glicerol bruto nas propriedades das espumas de poliuretano. As amostras continham diferentes concentrações de glicerol, ácidos graxos e ésteres metílicos. Os autores concluíram que o glicerol não refinado pode ser utilizado com sucesso sem tratamento prévio, embora a presença de ácidos graxos e ésteres possam afetar seu desempenho mecânico.

Visando aprimorar as propriedades do poliuretano e melhorar sua resistência mecânica, Gama *et al.* (2018a) sintetizaram poliuretanos à base de glicerol bruto preenchidos

com diferentes cargas de grafite expandido e avaliaram suas propriedades físicas e mecânicas quando submetidas à queima, e obtiveram resultados positivos sobre as propriedades mecânicas e sua resistência ao fogo.

Neste sentido, os estudos descritos evidenciam que o glicerol bruto possui um grande potencial para ser utilizado como matéria-prima renovável em diversas aplicações. No entanto, estes estudos ainda são realizados em escala laboratorial, e seu custo real de produção e operação é desconhecido para a produção em larga escala (ANITHA *et al.*, 2016).

Encontrar formas para agregar valor ao glicerol bruto é extremamente importante para garantir a produção sustentável de biodiesel, evitando que o excedente de glicerol gerado não se torne uma ameaça ao meio ambiente e um problema econômico para os produtores de biodiesel, além de ser uma alternativa de reduzir a pressão sobre os recursos derivados de petróleo.

3.5 Corantes e pigmentos

3.5.1 Histórico e definições

Corantes e pigmentos são compostos orgânicos responsáveis por conferir cor a um determinado material, aplicados em indústrias de diversos segmentos como têxteis, alimentos, plástico, papel e celulose, cosméticos, couro, entre outros (BERRADI *et al.*, 2019; NAMBELA *et al.*, 2020).

A aplicação destas substâncias é considerada bastante remota. Antes do surgimento de indústrias relacionadas à síntese de corantes, a coloração das fibras têxteis, alimentos e bebidas, era realizada por meio de plantas que continham corantes naturais, porém com aplicação e variação de cores limitadas (OLIVEIRA, 2019; BENKHAYA *et al.*, 2020).

Atualmente, no mercado, existem mais de 100.000 tipos distintos de corantes sintéticos, sendo estes, mais atraentes economicamente em relação aos corantes naturais. No entanto, devido à grande variedade de classes e tipos existentes, estes compostos recebem diferentes denominações, sendo classificados de acordo com sua estrutura química ou com base no método de fixação aos substratos (BENKHAYA *et al.*, 2020; NAMBELA *et al.*, 2020).

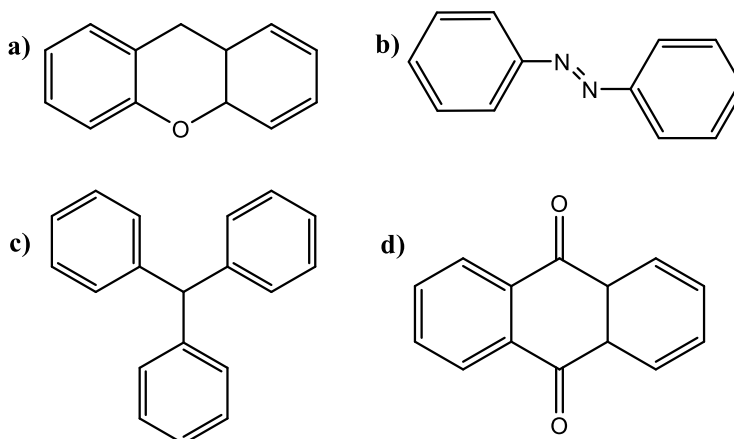
3.5.2 Classificação dos corantes

A cor é um aspecto físico da matéria que se caracteriza pela absorção e reflexão de ondas eletromagnéticas, que podem ser visualizadas na região do visível do espectro eletromagnético, entre 400 e 700nm (OLIVEIRA, 2019; MENDIETA-RODRIGUEZ *et al.*, 2021).

A coloração de um corante depende de sua estrutura química, que é geralmente composta por três partes funcionais, sendo: cromóforo, auxocromo e cromógeno. O primeiro é um grupo de átomos com uma ou mais ligações insaturadas, que absorve luz em um determinado comprimento de onda na região do visível (BERRADI *et al.*, 2019; OLIVEIRA, 2019).

Os principais grupos cromóforos encontrados na estrutura química dos corantes, mencionados na literatura são os grupos azo, nitro, nitroso, xanteno, carbonila, antraquinona, triarilmetano, entre outros (SILVEIRA NETA, 2009). Alguns dos principais grupos citados estão ilustrados na Figura 5:

Figura 5 – Exemplos de estruturas de corantes (a) xanteno, (b) azo, (c) triarilmetano e (d) antraquinona.



Os auxocromos são grupos substituintes doadores ou aceptores de elétrons, responsáveis pela solubilidade e intensificação da cor do corante, como exemplo destacam-se os grupos de etila, nitro, amino, sulfônico, hidroxila, metóxi, cloro, bromo, entre outros. Os cromógenos representam a própria estrutura do corante, geralmente, caracterizada por anéis aromáticos onde os auxocromos e os cromóforos estão presentes (BERRADI *et al.*, 2019; OLIVEIRA, 2019).

Outra forma de classificar os corantes é por meio dos métodos pelos quais são fixados ao substrato, como por exemplo, corantes ácidos, básicos, dispersos, reativos, à cuba, diretos, entre outros (SILVEIRA NETA, 2009). Corantes ácidos, também conhecidos como aniônicos, apresentam cargas negativas em sua estrutura, como grupos laterais sulfonatos ($-\text{SO}_3\text{H}$), mas podem ser também hidroxila ($-\text{OH}$), carboxi ($-\text{COOH}$) e enolato ($-\text{C}=\text{C}-\text{O}-$). Estes corantes caracterizam-se por substâncias com estrutura química baseada em cromóforos de grupos azo, antraquinona, triarilmetano, azina, xanteno, nitro e nitroso, que fornecem uma

ampla faixa de coloração e grau de fixação (NAMBELA *et al.*, 2020; MENDIETA-RODRIGUEZ *et al.*, 2021).

Os corantes básicos são denominados corantes catiônicos, por apresentam uma carga positiva, que incluem: aminas primárias (-NH₂), secundárias (-NHR) e terciárias (NR₂), deslocalizadas como parte do sistema cromóforo aromático, como por exemplo, a carga que é na verdade um déficit de elétrons (BERRADI *et al.*, 2019; OLIVEIRA, 2019).

Corantes reativos são corantes que contêm um grupo eletrofílico (reativo) capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxilas das fibras celulósicas e com grupos amino das poliamidas. Existem diversos tipos de corantes reativos, no entanto, os principais contêm a função azo e antraquinona como grupos cromóforos e os grupos clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila como grupos reativos (OLIVEIRA, 2019).

Os corantes diretos são compostos bastante solúveis em água, capazes de tingir fibras de celulose através de interações de Van der Waals. Esta classe é constituída principalmente por corantes contendo mais de um grupo azo ou pré-transformados em complexos metálicos (NAMBELA *et al.*, 2020).

Estima-se que a produção total de corantes no mundo está na faixa de 800.000 ton./ano, e apesar destes compostos apresentarem grande importância no mercado e na vida cotidiana, estima-se que pelo menos 10-15% do valor produzido é inserido no meio ambiente por meio dos efluentes industriais sem tratamento prévio (PEIXOTO *et al.*, 2013; MENDIETA-RODRIGUEZ *et al.*, 2021).

Estes compostos são considerados os poluentes mais problemáticos nos efluentes devido à sua alta solubilidade e baixa degradabilidade. Além disso, prejudicam o processo de fotossíntese e apresentam propriedades mutagênicas e cancerígenas (BALDEZ *et al.*, 2008; PEIXOTO *et al.*, 2013; OLIVEIRA, 2019).

Desta forma, o tratamento de corantes tornou-se um grande desafio do ponto de vista ambiental, devido a variedade de estruturas química e complexidade destes compostos, e com base neste problema, diversas tecnologias vêm sendo estudadas com o intuito de encontrar métodos eficientes e economicamente viáveis.

3.5.3 Métodos para remoção de cor

A coloração dos efluentes industriais que fazem o uso de corantes em seus processos é facilmente detectada a olho nu, gera poluição visual e afeta de forma negativa o ecossistema aquático quando descartado nos mananciais sem um tratamento prévio e adequado (SILVEIRA NETA, 2009).

No Brasil não existe uma legislação específica para fixar os valores máximos de cor dos recursos hídricos. No entanto, a Resolução CONAMA nº 357/2005 dispõe sobre a classificação dos corpos hídricos e diretrizes ambientais para seu enquadramento, e estabelece que o efluente não deve alterar as características originais do corpo receptor, ou seja, não pode haver modificação visual. Neste contexto, para reduzir ou eliminar a coloração dos efluentes, existem diversas tecnologias disponíveis que podem ser classificadas em métodos biológicos, físicos ou químicos (BRASIL, 2005; AHMAD; KUMAR, 2011; SARAVANAN *et al.*, 2021).

Os métodos biológicos podem ser aeróbios, anaeróbios ou a combinação de ambos, que incluem o uso de algas, fungos, bactérias, enzimas ou leveduras. No entanto, algumas classes de corantes, especialmente os têxteis, dificilmente são degradados pelo método convencional de lodo ativado, uma vez que possuem uma estrutura complexa e são projetados para serem resistentes. Vale ressaltar que os microrganismos anaeróbios são eficientes para degradar apenas alguns tipos de corantes, com a desvantagem de gerar compostos ainda mais tóxicos, como aminas aromáticas (PEIXOTO *et al.*, 2013; MENDIETA-RODRIGUEZ *et al.*, 2021; MENDIETA-RODRIGUEZ *et al.*, 2021).

Métodos químicos como a precipitação e oxidação química avançada, apesar de serem altamente eficientes, são limitados pelo elevado custo de investimento e operacional, alta demanda de energia e processos complexos, o que dificulta o desenvolvimento e implementação destes processos para aplicações em larga escala. Além disso, a geração de um grande volume de lodo e resíduos secundários tóxicos agrava os problemas de disposição final (AHMAD; KUMAR, 2011; RAMALINGAM *et al.*, 2021; SARAVANAN *et al.*, 2021).

Dentre os métodos físico-químicos, destacam-se a precipitação, separação por membranas e adsorção. A separação por membranas pode ser classificada em microfiltração, ultrafiltração, troca iônica e osmose reversa com base no tamanho dos poros e na força motriz de separação. Estes métodos apresentam alta eficiência e pouca geração de lodo, no entanto os principais problemas relacionados a estes métodos estão relacionados ao elevado custo e dificuldade em tratar grandes volumes de efluente e incrustação das membranas (SCHIO *et al.*, 2019; SELVASEMBIAN *et al.*, 2021).

O Quadro 2 descreve alguns dos principais métodos bastante citados na literatura e suas principais vantagens e desvantagens.

Quadro 2 - Processos de tratamento de efluentes industriais contendo corantes

Tecnologia	Vantagens	Desvantagens
Precipitação	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Baixo custo; ➤ Design simples; ➤ Pouco consumo de energia 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Produção de lodo; ➤ Consumo de produtos químicos;
Troca iônica	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Alta eficiência; ➤ Sem produção de lodo. 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Alto custo; ➤ Poluentes específicos; ➤ Regeneração da resina.
Separação por membranas	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Alta eficiência; ➤ Pouca produção de lodo; ➤ Baixo consumo de produtos químicos. 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Alto custo; ➤ Incrustação da membrana; ➤ Dificuldade em tratar grandes volumes.
Adsorção	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Baixo custo; ➤ Método versátil; ➤ Disponibilidade adsorventes 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Regeneração do adsorvente; ➤ Menos seletividade; ➤ Baixa eficiência em altas concentrações de corantes;
Biodegradação	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Economicamente atraente 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Processo lento; ➤ Manutenção e nutrição dos microrganismos.
Oxidação avançada	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Baixo consumo de produtos químicos; ➤ Eficiente para corantes recalcitrantes. 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Alto custo; ➤ Formação de subprodutos.
Fenton	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Aplicação conforme a característica química. 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Produção de lodo

Fonte: Adaptado de SARAVANAN *et al.* (2021).

Comparando os métodos citados, a adsorção apresenta vantagens como baixo custo, alta eficiência, simplicidade de implementação e operação e mínimo uso de energia. Além disso, não há formação de subprodutos tóxicos e, em alguns casos, é possível recuperar o adsorvato e reutilizar o adsorvente por vários ciclos (SILVEIRA NETA, 2011; MUNAGAPATI *et al.*, 2021).

3.6 Adsorção

A adsorção é um processo de acumulação de moléculas de uma fase fluida (líquida ou gasosa), sobre uma superfície sólida. A espécie que se acumula na interface do sólido é conhecida como adsorvato; a superfície sólida onde se concentra o adsorvato é denominada

de adsorvente; e as moléculas que se encontram livres em solução são denominadas de adsorvivos (RUTHVEN, 1984; NASCIMENTO *et al.*, 2020).

Com base na intensidade das forças de interação entre o adsorvente e o adsorvato, a adsorção pode ser classificada em química ou física, sendo suas principais diferenças apresentadas no Quadro 3 (SCHIO *et al.*, 2019; NASCIMENTO *et al.*, 2020).

Quadro 3 - Principais diferenças entre quimissorção e fisissorção

Fisissorção	Quimissorção
Forças de Van der Waals, pontes de H	Ligações covalentes e forças eletrostáticas
Variação de entalpia (2 - 6 kcal mol ⁻¹)	Variação de entalpia (10 - 200 kcal mol ⁻¹)
Não envolve transferência de elétrons	Envolve troca de elétrons
Ocorre em multicamadas	Apenas monocamada
Fácil dessorção	Difícil dessorção

Fonte: Adaptado de RUTHVEN (1984).

Apesar de conceitos distintos, os dois mecanismos podem ocorrer simultaneamente, tornando difícil a distinção entre eles (RUTHVEN, 1984; SCHIO *et al.*, 2019).

3.6.1 Adsorventes

Uma ampla gama de adsorventes foi desenvolvida a partir de várias fontes e utilizada na remoção de diferentes tipos de corantes de águas residuais como: carvão ativado (SARAVANAN *et al.*, 2021), biossorventes (GUERRERO-CORONILLA *et al.*, 2015, PANDURANGAN *et al.*, 2018), espumas de poliuretano (SILVEIRA NETA, 2011; SHIRKE *et al.*, 2018; SCHIO *et al.*, 2019), argilas (DUARTE NETO *et al.*, 2018), zeólitas entre outros.

Atualmente, o material mais estudado e que apresenta melhor desempenho na adsorção de corantes é o carvão ativado, contudo, sua utilização é limitada devido ao alto custo, ser corrosivo e apresentar problemas de regeneração (AHMAD; KUMAR, 2011; MUNAGAPATI *et al.*, 2021).

Os biossorventes são geralmente derivados de resíduos agrícolas, biomassa de algas ou microbiana. A biomassa de origem agrícola é preferível em relação a vários outros métodos devido à alta eficiência sem necessidade de cultivar culturas e nutrientes (SARAVANAN *et al.*, 2021).

Apesar de vários biossorventes estudados terem apresentado elevada eficiência de adsorção de diversos tipos de corante de soluções aquosas, até o momento não foi evidente para implementação bem-sucedida em escala industrial, principalmente devido à baixa resistência mecânica e instabilidade da biomassa, além dos problemas com a regeneração e reutilização (SARAVANAN *et al.*, 2021).

As espumas de poliuretano podem ser consideradas adsorventes adequados para a retenção de substâncias químicas, uma vez que são baratas e podem ser utilizadas sem nenhum tratamento prévio. Além disso, apresentam excelentes propriedades mecânicas, alta eficiência, são facilmente encontradas no mercado e conseguem interagir com diferentes classes de substâncias devido à presença de grupos polares e apolares em suas estruturas (BALDEZ *et al.*, 2008; KUMARI *et al.*, 2016).

A potencialidade de aplicação de espumas de poliuretano como material de adsorção e separação de espécies orgânicas e inorgânicas presentes em soluções aquosas, foi introduzida por Bowen, em 1970, mostrando a versatilidade das aplicações na química de separação, e a partir de então, impulsionou a investigação e publicação de inúmeros trabalhos (SILVEIRA NETA, 2009).

3.6.2 Fatores que afetam a adsorção

A adsorção é um processo que depende de diversos fatores, como as propriedades físico-químicas do adsorvente e do adsorvato e de condições operacionais. As características do adsorvente incluem: área superficial, tamanho dos poros, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material. Por outro lado, a natureza do adsorvato depende da polaridade, tamanho das moléculas, solubilidade e acidez ou basicidade (SILVEIRA NETA, 2011; DEOLIN *et al.*, 2013; MENDIETA-RODRIGUEZ *et al.*, 2021).

As condições operacionais incluem, principalmente a temperatura do sistema, potencial hidrogeniônico (pH), a concentração inicial de adsorvato, tempo de contato entre adsorvente e adsorvato (cinética de adsorção), velocidade de agitação, relação adsorvente/adsorvato, entre outros (AHMAD; KUMAR, 2011; ALMEIDA, 2017).

Dentre os parâmetros citados, o pH e os grupos funcionais presentes são os mais importantes no processo de adsorção em solução, uma vez que estes parâmetros tem efeito nas interações eletrostáticas e determinam a natureza e a concentração iônica de espécies moleculares em solução, que podem aumentar ou diminuir a capacidade de adsorção (ALMEIDA, 2017; NASCIMENTO *et al.*, 2020).

A partir do pH_{pcz} , é possível determinar em qual pH a carga da superfície do adsorvente é neutra, e desta forma, avaliar porque a adsorção ocorre mais eficientemente em alguns valores de pH do que em outros. Em uma solução com o pH abaixo do pH_{pcz} o número de

sítios com cargas negativas é ampliado, favorecendo a atração de compostos catiônicos, e quando o pH está acima do pH_{pcz} o adsorvente irá interagir com compostos de natureza aniônica (AHMAD; KUMAR, 2011; ALMEIDA, 2017)

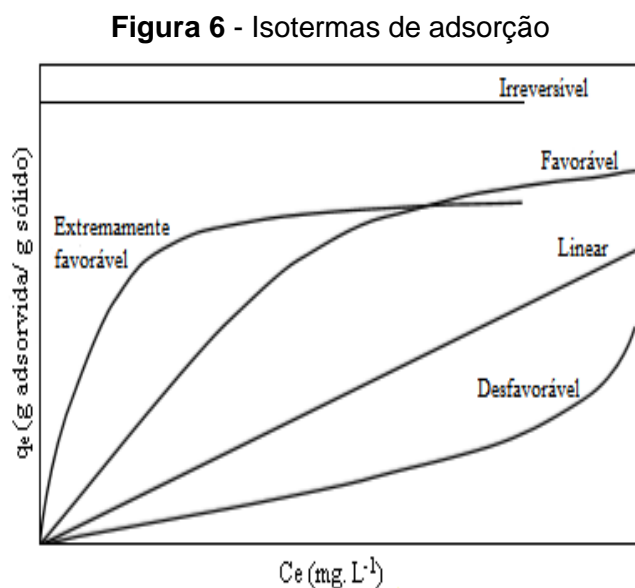
No entanto, intensidade deste efeito pode ser maior ou menor de acordo com o adsorvente, uma vez que as cargas da superfície do adsorvente dependem da sua composição e das características superficiais (DEOLIN *et al.*, 2013; NASCIMENTO *et al.*, 2020).

3.6.3 Equilíbrio de adsorção

Essa propriedade adsorviva pode ser expressa por meio da quantidade da substância adsorvida por massa de adsorvente (q_e) em função da concentração de adsorvato em solução (C_e). A partir dos valores de C_e e q_e obtidos experimentalmente, é possível traçar curvas, conhecidas como isotermas de adsorção, que relacionam a concentração de equilíbrio na fase fluida e a quantidade de adsorvato retido pela superfície sólida, a uma determinada temperatura (PROCOPÓPIO, 2017; NASCIMENTO *et al.*, 2020).

A isoterma de adsorção descreve a capacidade de adsorção de um adsorvente específico, no seu estado de equilíbrio, a partir de curvas obtidas a partir da relação entre a concentração de adsorvato presente na solução e nas partículas adsorventes.

As curvas obtidas apresentam diversas formas (Figura 6), fornecendo informações importantes sobre como o adsorvente efetivamente adsorverá o adsorvato, e se a purificação desejada pode ser obtida (SCHIO *et al.*, 2019; NASCIMENTO *et al.*, 2020):



Fonte: Adaptado de Nascimento *et al.* (2020).

A isoterma linear, indica que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato em solução, não indicando uma capacidade máxima para a adsorção. As isotermas dos tipos convexas aparentam ser as mais favoráveis, uma vez que mostram que o adsorvente é capaz de reter grandes quantidades do adsorvato, mesmo quando este apresenta baixos níveis de concentração na solução (PROCÓPIO, 2017; NASCIMENTO *et al.*, 2020).

Por outro lado, as isotermas irreversível e desfavorável revelam que massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente independe da concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida e que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é baixa, mesmo para uma alta concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida, respectivamente (PROCÓPIO, 2017; NASCIMENTO *et al.*, 2020).

Além das isotermas de adsorção, muitas equações matemáticas foram desenvolvidas para ajustar os dados experimentais dos valores de q_e vs C_e , e descrever o processo de adsorção. Em geral, os modelos mais utilizadas são os modelos de Langmuir e de Freundlich, sendo suas respectivas funções, analisar a capacidade máxima de adsorção do material e a capacidade de descrever o comportamento dos dados experimentais (SCHIO *et al.*, 2019; NASCIMENTO *et al.*, 2020; ZHENG *et al.*, 2021).

Estes modelos têm sido utilizados para ajustar dados de adsorção de sistemas monocomponentes. Para sistemas binários podem ser utilizados modelos como a equação de Langmuir estendida, a equação de Langmuir estendida modificada, a isoterma de Freundlich estendida com cinco parâmetros, a equação Sheindorf-Rebuhn-Sheintuch (SRS), a isoterma de Freundlich – Langmuir, o modelo do Fator de Interação e o modelo P-fator (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

3.6.3.1 Isotermas de Langmuir

A teoria de Langmuir (1916) fundamenta-se originalmente em estudos de adsorção de um sistema sólido-gás, com base nas seguintes suposições (RUTHVEN, 1984; PROCÓPIO, 2017; ALMEIDA, 2017):

- Forma-se uma monocamada de adsorvato na superfície do adsorvente, ou seja, cada sítio ativo pode adsorver apenas uma molécula;
- A superfície sólida contém um número finito de sítios ativos que são energeticamente equivalentes;
- Não há interações entre as moléculas adsorvidas em sítios ativos vizinhos.

A Equação 1 representa o modelo de Langmuir que pode ser aplicado à adsorção de corantes, íons metálicos e moléculas diversas em superfícies adsorventes (ALMEIDA, 2017; ZHENG *et al.*, 2021):

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

Em que: q_e (mg g^{-1}) e C_e (mg L^{-1}) são as concentrações de equilíbrio do soluto na fase sólida e na fase líquida, respectivamente. K_L (L mg^{-1}) é a constante de Langmuir e estão relacionadas às propriedades físicas do sistema, e q_{max} (mg g^{-1}) é a capacidade máxima de adsorção na monocamada do adsorvente.

A linearização da Equação 1 expressa a dependência linear de C_e/q_e vs C_e , e permite calcular os valores das constantes K_L e q_{max} a partir dos coeficientes angular e linear, respectivamente, utilizando a Equação 2 (RUTHVEN, 1984; NASCIMENTO *et al.*, 2020).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}K_L} + \frac{1}{q_{max}} C_e \quad (2)$$

A partir dos valores encontrados para K_L , é possível obter uma constante adimensional, conhecida como parâmetro de equilíbrio ou fator de separação (R_L), que permite prever se a natureza do processo de adsorção é favorável ou desfavorável, e pode ser calculada pela Equação 3 (PROCÓPIO, 2017; ALMEIDA, 2017; NASCIMENTO *et al.*, 2020):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o} \quad (3)$$

Sendo que, a isoterma é desfavorável quando $R_L > 1$, linear para $R_L = 1$, favorável para $0 < R_L < 1$, e irreversível para $R_L = 0$. O parâmetro C_o se refere à maior concentração inicial do analito em solução (mg L^{-1}) (PROCÓPIO, 2017; NASCIMENTO *et al.*, 2020).

3.6.3.2 Isotermas de Freundlich

Este modelo foi inicialmente desenvolvido por Freundlich (1907) para descrever fenômenos de adsorção de gases em superfícies sólidas. A isoterma de Freundlich é amplamente utilizada em diversos sistemas uma vez que descreve o equilíbrio em superfícies não uniformes e em multicamadas, além de considerar uma distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsorptivas (PROCÓPIO, 2017; NASCIMENTO *et al.*, 2020).

A equação de Freundlich geralmente apresenta um bom ajuste para as isotermas extremamente favoráveis, e particularmente, para a adsorção de líquidos. No entanto, o uso deste modelo não permite prever o estado de equilíbrio do processo de adsorção, pois a quantidade adsorvida tende a infinito quando a concentração da solução aumenta e, por isto, é bem aplicado a dados experimentais de baixas faixas de concentração (GUERRERO-CORONILLA *et al.*, 2015; PROCÓPIO, 2017; SCHIO *et al.*, 2019). A isoterma de Freundlich pode ser representada pela Equação 4 (PROCÓPIO, 2017):

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

No geral, o parâmetro K_F (mg g^{-1}) (L mg^{-1})^{1/n} pode ser interpretado como capacidade de adsorção e n é uma constante adimensional ou empírica que indica se a adsorção é favorável ou não (GUERRERO-CORONILLA *et al.*, 2015; ALMEIDA, 2017).

Uma adsorção favorável tende a ter valor de n entre $1 < n < 10$. Quanto maior o valor de n (menor o valor de $1/n$) mais forte a interação entre o adsorvente e o adsorvato. Por outro lado, quando $1/n = 1$, indica que adsorção é linear, e quando o valor de $1/n > 1$, o adsorvente tem maior afinidade pelo solvente, sugerindo que há uma forte atração intermolecular entre os dois (PROCÓPIO, 2017; NASCIMENTO *et al.*, 2020).

A Equação 4 também pode ser expressa na forma linearizada (Equação 5) para determinar os parâmetros K_F e n , e a partir de regressão linear, é obtido um gráfico de $\log q_e$ versus $\log C_e$ que fornecerá uma inclinação de $1/n$ e um intercepto $\log K_F$ (PROCÓPIO, 2017; NASCIMENTO *et al.*, 2020):

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (5)$$

Os valores de K_F e n do modelo de Freundlich, variam de acordo com a temperatura, área superficial do adsorvente e do sistema em questão. Assim, dependem da distribuição de sítios ativos e a capacidade de adsorção do adsorvente (PROCÓPIO, 2017; ALMEIDA, 2017).

3.6.4 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção é o estudo que descreve a velocidade de remoção do adsorvato em função do tempo de contato com o adsorvente, sendo possível indicar a eficiência das taxas de adsorção dos adsorventes, além de prever o tempo de contato ideal entre o adsorvente e o adsorvato (BALDEZ *et al.*, 2008; PROCÓPIO, 2017).

A princípio, a cinética de adsorção pode ser conduzida pelas seguintes etapas (NASCIMENTO *et al.*, 2020):

- Difusão ou transferência de massa externa: a qual corresponde a transferência de moléculas da solução para a superfície externa do adsorvente, por intermédio de uma camada de fluido que envolve a partícula, também denominada de camada limite;
- Difusão de poro: a qual é ocasionada pela difusão de moléculas no fluido para o interior dos poros do adsorvente;
- Difusão na superfície: a qual corresponde à difusão de moléculas totalmente adsorvidas ao longo da superfície do poro do adsorvente.

Assim, para esta avaliação, vários modelos matemáticos podem ser utilizados para descrever o mecanismo de adsorção, como: reação química, controle da difusão e transferência de massa, possibilitando compreender mais sobre a dinâmica da adsorção. Dentre os diversos modelos disponíveis, os mais utilizados são o de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem (ALMEIDA, 2017; NASCIMENTO *et al.*, 2020).

3.6.4.1 Pseudoprimeira ordem

O modelo de pseudoprimeira ordem assume que a taxa de variação do soluto adsorvido com o tempo é diretamente proporcional à diferença entre a quantidade de soluto adsorvida no equilíbrio (q_e), e a quantidade adsorvida (q_t) num tempo t qualquer. Além disso, admite que a adsorção ocorre pela ocupação de um sítio ativo do adsorvente. Este modelo é expresso pela Equação 6 (ALMEIDA, 2017; NASCIMENTO *et al.*, 2020):

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (6)$$

Onde: k_1 (min^{-1}) é a constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem; q_e e q_t (mg g^{-1}) são a quantidade de adsorvato em mg adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente.

O valor de k_1 pode ser determinado a partir da linearização da Equação 6, por meio do gráfico de $\ln(q_e - q_t)$ versus t , dado pela Equação 7 (ALMEIDA, 2017; NASCIMENTO *et al.*, 2020):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (7)$$

3.6.4.2 Pseudossegunda ordem

O modelo de pseudossegunda ordem supõe que o adsorbato ocupa o adsorvente por dois sítios ativos. O modelo e sua respectiva forma linearizada podem ser descritos pelas Equações 8 e 9, respectivamente (SCHIO *et al.*, 2019; NASCIMENTO *et al.*, 2020):

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (8)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (9)$$

Onde: k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) é a constante da taxa de adsorção de pseudoSsegunda ordem.

Os valores de q_e e k_2 podem ser obtidos a partir do intercepto e da inclinação da curva apresentada no gráfico t/q_t versus t , obtido pela Equação 9. Se o modelo cinético de pseudossegunda ordem for aplicável, a plotagem do gráfico de t/q_t versus t deve apresentar uma relação linear próxima a 1 (SCHIO *et al.*, 2019; NASCIMENTO *et al.*, 2020).

4 METODOLOGIA

4.1 Materiais e Reagentes

4.1.1 Reagentes

Para a formulação do poliuretano foi utilizado o glicerol bruto, fornecido pela empresa Biodesmol, localizada no Distrito de Itabira, Minas Gerais. O isocianato empregado foi o 4,4 diisocianato difenilmetano polimérico (MDPi), obtido da empresa MAXEPXI (São Paulo, Brasil). Como catalisadores de gelificação e expansão, foram utilizados: dimetilcicloexilamina (DMCHA) e a trianolamina (TEA), ambos da Sigma-Aldrich (São Paulo, Brasil). Como surfactante fez-se o uso do silicone TEGOTASB de silicone doado pela empresa Evonik (São Paulo, Brasil). Para a expansão volumétrica do polímero empregou-se a água destilada.

Para o preparo de soluções e realização de outros experimentos foram utilizados os seguintes reagentes: Ácido clorídrico e azul de bromotimol da Synth (São Paulo, Brasil), Anidrido acético e Metaperiodato de sódio da Dinâmica (São Paulo, Brasil), Fenolftaleína e Piridina da Impex (São Paulo, Brasil), Hexano da Chemicals (São Paulo, Brasil), Hidróxido de sódio e Metanol da Cinética (São Paulo, Brasil), Etilenoglicol da Alphatec (São Paulo, Brasil), e Corante Amaranto da Allimentari (São Paulo, Brasil) Todos reagentes foram utilizados como adquiridos.

4.1.2 Corante

O corante aniônico Amaranto (Vermelho Bordeaux), cuja estrutura química está disponível na Figura 7, foi fornecido pela empresa Allimentari, foi o poluente modelo utilizado neste trabalho. Os dados gerais do corante e as condições de trabalho empregadas nos experimentos estão descritas na Tabela 1.

Figura 7 - Estrutura molecular do corante Amaranto

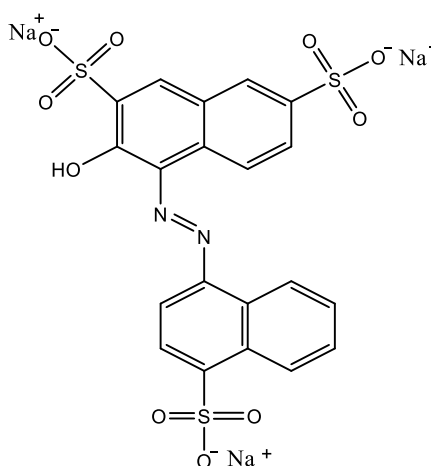


Tabela 1 – Dados gerais do corante amaranço

λ máx	520 nm
Modelo	Ácido
Peso molecular	604,5 g
Fórmula molecular	C ₂₀ H ₁₁ N ₂ Na ₃ O ₁₀ S ₃
Número de índice de cor (C. I)	16185

Fonte: Elaborado pela autora.

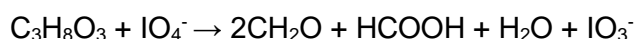
4.2 Caracterização do glicerol bruto

4.2.1 Determinação do teor de glicerol

Um parâmetro importante para determinar a qualidade do glicerol bruto, é a análise do teor de glicerol presente no resíduo industrial, uma vez sua composição é instável. Na literatura é possível encontrar diversos métodos como a espectroscopia de infravermelho (RODRIGUES *et al.*, 2016) UV-Vis (ALVES, 2017), cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) (PYLE *et al.*, 2008; RIVALDI *et al.*, 2017), cromatografia em fase gasosa (CG) (PYLE *et al.*, 2008; CHOL *et al.*, 2018) e outros.

No entanto, para este trabalho, foi empregado o método do periodato de sódio por titulação de oxirredução, segundo a norma AOCS Ea 6-94 (2017), com base no experimento realizado por Alves (2017), devido à simplicidade de realização e porque o periodato de sódio reage especificamente com o glicerol, evitando interferência de subprodutos do processo.

O teor de glicerol presente no resíduo industrial foi aferido com base no método do periodato de sódio, segundo a norma AOCS Ea 6-94 (2017), que descreve a clivagem oxidativa do glicerol na presença de periodato, e produz duas moléculas de formaldeído, uma molécula de ácido fórmico, uma de água e uma molécula de iodato, de acordo com a seguinte reação química (ALVES, 2017):

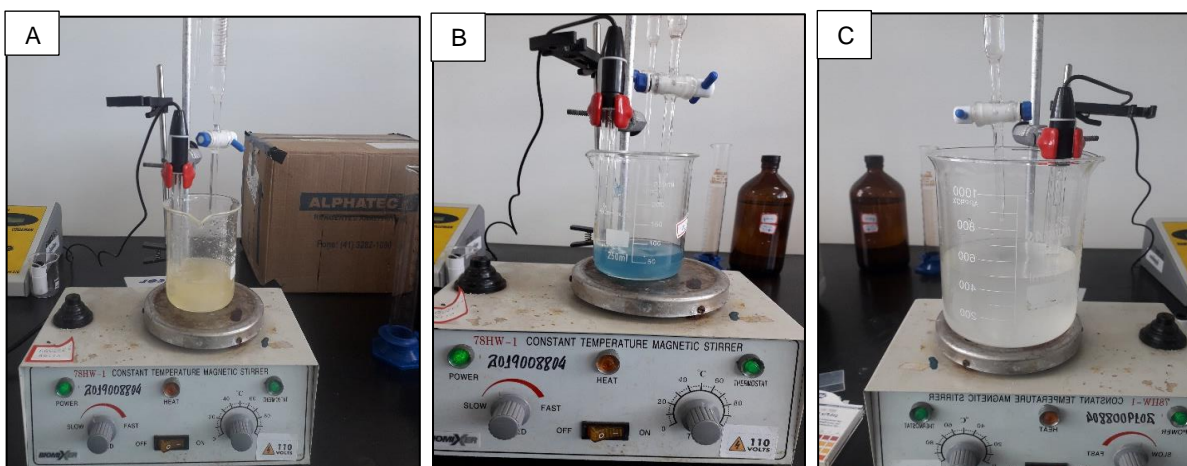


A determinação da concentração de glicerol na amostra é realizada indiretamente por titulação ácido-base, partir da formação das moléculas de iodato.

Inicialmente, diluiu-se 0,40 g de glicerol em 50,0 mL de água destilada e adicionou-se 5 gotas de indicador azul de bromotimol A solução foi acidificada com ácido sulfúrico (0,20 N) até o pH 4,0 (Figura 8A), e posteriormente, neutralizado com solução de hidróxido de sódio (0,05 N) até coloração azul (Figura 8B). Em seguida, adicionou-se 100 mL de periodato de sódio (60g L⁻¹), e a amostra foi mantida no escuro por 30 minutos. Posteriormente, foram

adicionados 10,0 mL de etilenoglicol e a amostra foi mantida no escuro por mais 20 minutos. Após o tempo de repouso, a amostra foi diluída com 300 mL de água destilada e a titulação foi realizada com uma solução de hidróxido de sódio (0,125 N), sob agitação magnética e com auxílio de um pHmetro (MS TECNOPON, modelo mPA210) para determinação do pH no ponto final de titulação de igual a 8,1 (Figura 8C). Todo o estudo foi conduzido a temperatura ambiente.

Figura 8 - (A) Acidificação da amostra com H₂SO₄; (B) neutralização com NaOH; (C) Titulação final para determinação do teor de glicerol no glicerol bruto.



Fonte: Própria autora.

O mesmo procedimento foi realizado sem a amostra de glicerol para determinar o valor do branco, que é uma solução contendo apenas o bromotimol e água. Foram realizadas triplicatas dos experimentos. O pH final do branco foi ajustado para 6,5, com solução de hidróxido de sódio (0,125 N). O percentual de glicerol na amostra foi determinado pela Equação 10:

$$\% \text{ Glicerol} = \frac{9,209 * N * (V_1 - V_2)}{m} \quad (10)$$

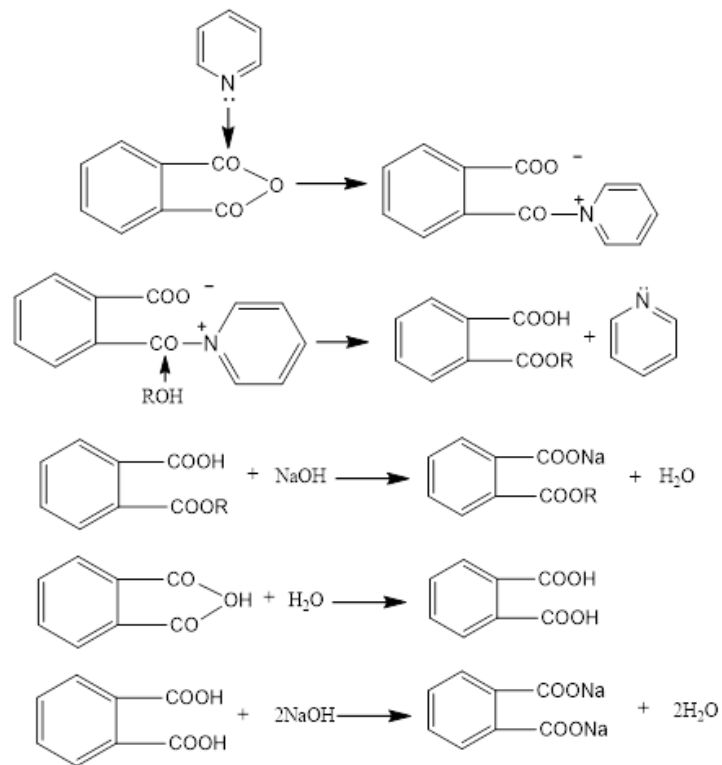
Sendo: V_1 o volume de NaOH gasto para titulação da amostra (mL); V_2 o volume de NaOH gasto para titulação do branco (mL); N a normalidade da solução de NaOH utilizada para titular; m é a massa de amostra (g).

4.2.2 Determinação do índice de hidroxilas (I_{OH}) no glicerol bruto

A determinação da concentração de I_{OH} na amostra de GB é fundamental para o cálculo da massa de MDIp necessária para a reação estequiométrica entre os grupos de isocianato e os grupos de hidroxila do glicerol e da água.

Esta técnica foi realizada empregando o método descrito pela norma BS ISO 14900:2017, conforme adaptado por Silva (2013), que se baseia na acetilação glicerol por meio do anidrido acético em solução de piridina. Na amostra analisada o anidrido acético que não for consumido para formar o éster, será hidrolisado e se transformará em ácido acético, conforme ilustrado na Figura 9.

Figura 9 - Reação de acetilação do glicerol bruto



Fonte: Elaborado pela autora.

Neste sentido, inicialmente, em um balão de fundo redondo de 250 mL, adicionou-se uma massa de aproximadamente 0,30 g da amostra de glicerol e 25,0 mL do reagente acetilante, que foi preparado a partir de 100 mL de piridina e 14,0 mL de anidrido acético. O balão foi conectado a um condensador, o sistema foi vedado a fim de evitar entrada de umidade e mantido a uma temperatura de 110°C, por 60 minutos.

Em seguida, o sistema foi resfriado até atingir a temperatura ambiente e o condensador foi lavado com 25,0 mL de água destilada. O balão e a junção do condensador foram lavados

com 15,0 mL de água destilada a fim de evitar perdas da amostra. Todo o conteúdo do balão foi transferido para um erlenmeyer de 250 mL, sobre o qual foram adicionados 5,00 mL de fenolftaleína em piridina (10,0 g L⁻¹) como indicador.

O ácido acético resultante da reação de acetilação foi titulado com solução de NaOH (2 mol L⁻¹), e a diferença entre o volume de NaOH gasto na titulação do branco e da amostra, indicou a quantidade de grupos hidroxilas presente na amostra e foi calculado pela Equação 12 (BS ISO 14900:2017). O procedimento foi realizado em triplicata e o mesmo processo foi realizado sem a amostra de glicerol, com o objetivo de determinar o I_{OH} presente no branco.

$$I_{OH}: \frac{(V_2 - V_1) * C * 56,1}{m} + \text{acidez} \quad (12)$$

Onde: I_{OH} é o índice de hidroxila (mg KOH g⁻¹) (unidade conforme determinado pela norma citada); V₁ e V₂ são os volumes da solução de NaOH consumidos na titulação da amostra e do branco, respectivamente (mL); C é a concentração de NaOH (mol L⁻¹) e m é a massa de glicerol (g).

4.2.3 Determinação do índice de acidez (I_A) do glicerol bruto

O valor da acidez do glicerol bruto é diretamente proporcional à presença de grupamentos ésteres e ácidos alquílicos e pode variar uma vez que o GB não possui uma composição uniforme. Neste sentido, a determinação do índice de acidez teve como objetivo reduzir a influência de possíveis contaminantes no valor do índice de hidroxilas (I_{OH}) (GAMA *et al.*, 2018c).

Procedimento foi realizado adicionando-se em um erlenmeyer de 150 mL uma massa de aproximadamente 0,30 g de glicerol bruto. Em seguida, no mesmo recipiente foram adicionados 75,0 mL de piridina, 75,0 mL de água destilada e 0,50 mL de solução indicadora de fenolftaleína (1 mol L⁻¹) em piridina.

Posteriormente, cada solução contendo glicerol foi titulada com solução de NaOH (2 mol L⁻¹) até a coloração rosa. Foi realizada uma prova em branco e a correção de acidez foi calculada por meio da Equação 11 (BS ISO 14900:2017):

$$\text{Correção de acidez: } \frac{(V_3 - V_4) * C * 56,1}{m} \quad (11)$$

Sendo, respectivamente, V₃ e V₄ os volumes (mL) de NaOH gastos na titulação da amostra e do branco.

4.3 Síntese do poliuretano expandido

O poliuretano expandido a base de glicerol bruto foi preparado pelo método de etapa única que consiste em dois sistemas: sistema A composto pelo polioliol, catalisador, surfactante e agente de expansão; e sistema B composto pelo diisocianato.

Também foi sintetizado um poliuretano expandido com as proporções de 30% de glicerina comercial e 70% de óleo de rícino a fim de se obter um material livre de resíduos do processo de transesterificação em sua composição para melhor comparação nos estudos de adsorção. As formulações empregadas estão descritas na Tabela 2.

Tabela 2 – Reagentes utilizados na síntese dos poliuretanos expandidos

Reagentes	Glicerol Bruto	Mistura
Isocianato (g)	48,27	72,48
Óleo vegetal (g)	-	21,11
Glicerol (g)	0,22	9,06
Surfactante (g)	0,94	0,92
Catalisador (µL)	0,70	0,70
Água (µL)	0,90	0,90

A massa de isocianato a ser utilizada nas formulações dos poliuretanos foi determinada a partir da Equação 13, com uma razão molar de NCO/OH igual a 1,05.

$$M_{MDIp} = \left[\left(\frac{M_{GB} + M_{\text{água}}}{Eq_{GB} + Eq_{\text{água}}} \right) \right] * Eq_{MDIp} * I_{NCO} \quad (13)$$

Em que: M_{GB} , $M_{\text{água}}$ e M_{MDIp} são as massas (g) de glicerol, água e isocianato, respectivamente; Eq_{GB} é o equivalente do glicerol ($MM_{KOH}/n^{\circ} OH$) ($g \text{ mol}^{-1}$); $Eq_{\text{água}}$ é o equivalente da água ($MM_{\text{água}}/2$) ($g \text{ mol}^{-1}$); Eq_{MDIp} é o equivalente do M_{NCO} ($MM_{MDIp}/\text{funcionalidade}$) ($g \text{ mol}^{-1}$) e I_{NCO} é o índice de isocianato (razão NCO/OH).

O mecanismo de expansão do poliuretano inclui dispersão dos reagentes; nucleação; crescimento e coalescência das bolhas; estabilização das bolhas. Neste sentido, inicialmente, todos os componentes do sistema A foram inseridos em um recipiente de poliestireno, com capacidade de 250 mL, e homogeneizados a 500 rpm por 60 segundos com o auxílio de um agitador mecânico. Em seguida, a massa de isocianato pesada foi inserida na mistura do sistema A, e agitada por mais 60 segundos até atingir o ponto de gel, ou seja, quando a estrutura polimérica se torna suficientemente reticulada.

Após a mistura dos reagentes num agitador mecânico ocorre a nucleação, ou seja, bolhas de ar são introduzidas na mistura pela agitação, formando núcleos de bolhas que crescem pela difusão do gás carbônico formado pela reação da água com o isocianato, ou seja, ocorre a expansão do polímero (VILAR, 2005).

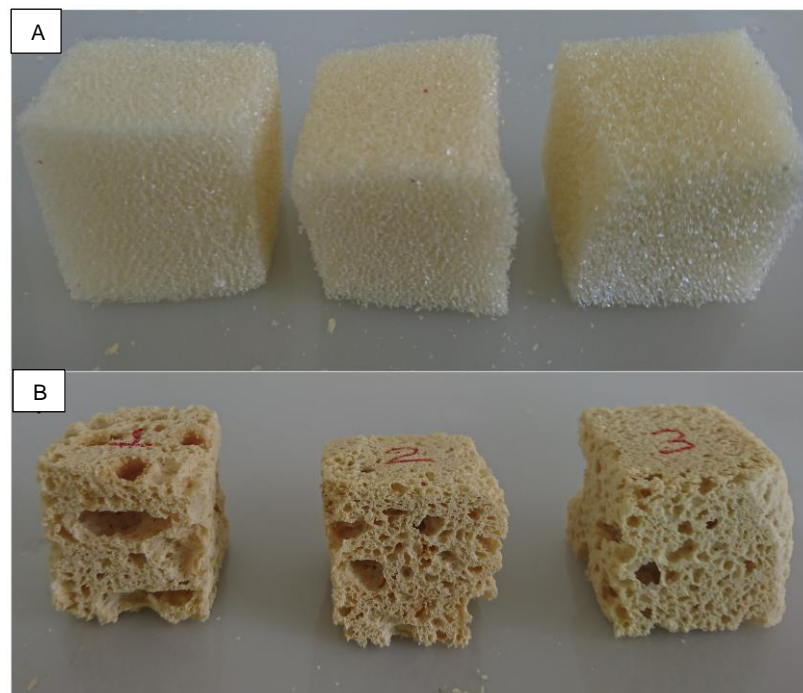
Assim, a mistura foi transferida para um molde antes do início da expansão, onde foi mantida por 24h até que completasse o processo de cura antes de desmoldagem (Figura 11). Neste estágio, a estabilização por surfactantes é importante uma vez que a formação de estrutura polimérica reticulada ainda não está completa (VILAR, 2020).

4.4 Caracterização dos poliuretanos expandidos

4.4.1 Densidade aparente

A densidade aparente dos poliuretanos foi determinada com base na norma ASTM D3574-11 a partir da razão entre a massa e o volume dos materiais. As amostras foram cortadas em cubos com dimensões de aproximadamente 30 x 30 x 30 mm (Figura 12) e medidas com o auxílio de um paquímetro com precisão de 0,1mm. O peso das amostras foi determinado usando uma balança analítica eletrônica de precisão de 0,001 g.

Figura 10 - Densidade aparente das amostras de (A) PUE-Mist e (B) PUE-GB



Fonte: Própria autora.

Após a determinação da densidade aparente, ambos poliuretanos foram pulverizados com o auxílio de um triturador para realizar os testes de determinação do ponto de carga zero (pH_{pcz}) e estudos de adsorção.

4.4.2 Determinação do ponto de carga zero (pH_{pcz}) do poliuretano

O pH_{pcz} foi determinado para as amostras PUE-GB e PUE-Mist com base no “experimento dos 11 pontos” conforme descrito por Deolin *et al.* (2013).

Para este procedimento foram necessários 11 erlenmeyers contendo 50 mL de água destilada com o pH inicial variando de 2 a 12. O ajuste do pH foi feito com soluções de HCl ou NaOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), usando um pHmetro (MS TECNOPON, modelo mPA210). Em seguida, foram adicionados 50 mg da amostra de poliuretano e 0,293 g de NaCl (para que a solução fosse de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$). As amostras permaneceram sob agitação em agitador magnético a 150rpm por 24 horas, para obtenção do pH_{final} à temperatura ambiente.

Posteriormente, foram plotados gráficos do $\text{pH}_{\text{inicial}}$ vs pH_{final} . O valor do pH_{pcz} corresponde à faixa na qual o pH permanece constante, independente de qual era o pH inicial, ou seja, a superfície do polímero se comporta como um sistema tampão (DEOLIN *et al.*, 2013), o seu valor é calculado a partir da média aritmética dos pontos que se apresentam constantes para o valor do pH final.

4.4.3 Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (IV-TF)

A análise estrutural das amostras de glicerol puro e glicerol bruto, e dos poliuretanos sintetizados foi realizada por meio da técnica de espectroscopia na região do infravermelho por meio do espectrômetro *Spectrometer Frontier* da marca PerkinElmer usando o módulo ATR (*Attenuated Total Reflectance*). Foram realizadas medidas, entre 4000 e 500 cm^{-1} , 32 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} .

4.4.4 Análise do comportamento térmico

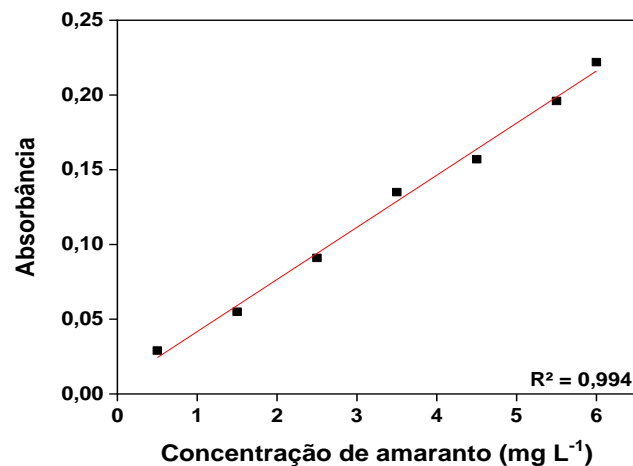
A termogravimetria (TGA), tem como objetivo estudar a variação da massa de uma amostra em função da temperatura. A caracterização térmica foi realizada empregando-se o equipamento DTG 60 (Shimadzu) em atmosfera de ar sintético com razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, entre 35 e 750°C para PUE-Mist e PUE-GB.

4.5 Espectroscopia de Absorção UV-Vis

As medidas quantitativas do corante remanescente nos ensaios de adsorção foram realizadas por meio da espectroscopia de absorção UV-Vís utilizando o equipamento (Drawell, modelo DU-8200), cubetas de vidro de 1 cm de caminho ótico e água destilada como referência.

A Lei de Lambert-Beer estabelece uma relação direta entre a absorbância de uma solução e sua concentração. Neste sentido, posteriormente, foi construída uma curva de calibração a partir de sete concentrações iniciais de amaranço (0,5, 1,5, 2,5, 3,5, 4,5, 5,5 e 6 mg L⁻¹) vs a absorbância obtida para cada concentração, conforme ilustrado na Figura 11.

Figura 11 - Curva de calibração para amaranço



Fonte: Própria autora.

A equação apresentou coeficiente de determinação (R^2) igual a 0,994, e a partir da equação obtida ($y = 0,0349x + 0,0069$), foi possível determinar a concentração de corante remanescente nos testes, a partir dos valores de absorbância (y) medidos em tempos pré-determinados.

As varreduras foram realizadas nos comprimentos de onda na faixa de 400 a 1400 nm em intervalos de 1 nm, nos meios ácido, neutro e básico, e apresentaram comprimento de onda máximo (λ) de 520 nm, na região do visível.

4.6 Ensaios de adsorção

Os experimentos de adsorção foram realizados em lote em meio ácido (pH 3) e temperatura ambiente (~25°C), da seguinte maneira: 0,500 g de poliuretano foram inseridos em uma série de erlenmeyers de 250 mL contendo 25 mL de amaranço em diferentes

concentrações (6, 12, 24 e 48 mg L⁻¹) e o pH foi ajustado para 4,0 com solução de HCl (0,1 mol L⁻¹).

As amostras foram mantidas sob agitação constante em mesa agitadora orbital (Matoli, modelo 130M006) a 150 rpm. Após os intervalos de tempo pré-determinados (60, 120, 180, 240, 360 e 1440 minutos) as amostras foram filtradas e a concentração remanescente de corante na solução foi analisada por meio do UV-Vis e calculada utilizando a curva de calibração obtida previamente.

A capacidade de adsorção (q_t) nos intervalos de tempo pré-determinados e o percentual de remoção dos poliuretanos foram calculados aplicando as Equações 14 e 15 (NASCIMENTO *et al.*, 2020:

$$q_t = \frac{(C_i - C_t) \times V}{m} \quad (14)$$

$$\% R = \frac{C_i - C_t}{C_i} \times 100 \quad (15)$$

Sendo: q_t a quantidade de corante adsorvido no tempo t (mg g⁻¹); V o volume da solução de corante (L); C_i e C_t as concentrações iniciais e no tempo t de corante (mg L⁻¹), respectivamente; e m a massa de adsorvente (g).

Os experimentos foram realizados em triplicata e o tempo de agitação foi de 24 horas para que o equilíbrio de adsorção fosse alcançado, até que a capacidade de adsorção se mantivesse constante.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

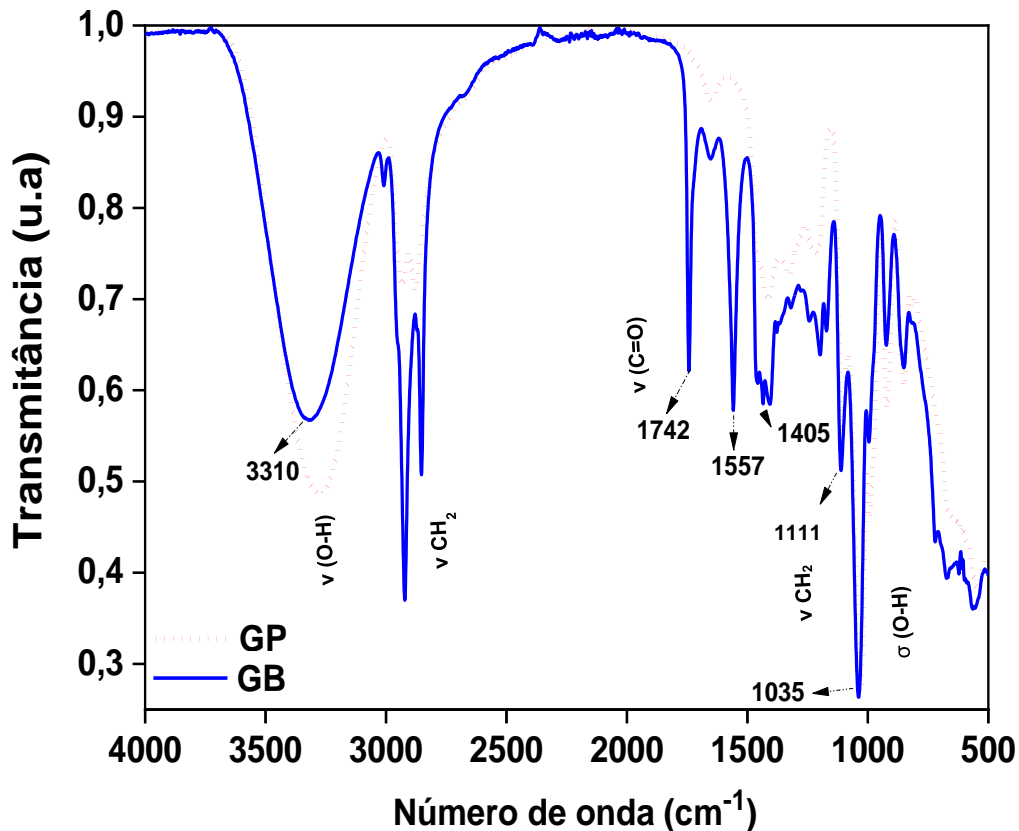
5.2 Caracterização do glicerol bruto

5.2.1 Análise IV-TF da glicerina pura e glicerol bruto

A partir do espectro na região do infravermelho obtido para a amostra de glicerina pura (GP), foi possível encontrar no espectro do glicerol bruto (GB), bandas em regiões semelhantes que caracterizam grupos funcionais existentes na estrutura do glicerol, conforme ilustrado na Figura 12.

As atribuições de cada banda para determinar os grupos funcionais existentes nos espectros foram realizadas com base nas referências encontradas na literatura (SILVA, 2013).

Figura 12 - Espectro na região do infravermelho obtido para a glicerina pura e glicerol bruto.



A hidroxila (OH) é um grupo funcional característico do glicerol, e sua presença pôde ser observada em ambos os espectros na faixa de $3294\text{-}3320\text{ cm}^{-1}$, que caracterizam a deformação axial dos grupos hidroxilas ($\nu\text{ OH}$) e confirmada pela banda intensa de deformação de OH em 1035 cm^{-1} (MATTOS, 2014; GAMA *et al.*, 2018b).

As bandas observadas na faixa entre $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ nos dois espectros, foram atribuídas aos estiramentos assimétricos e simétricos de CH_2 e CH. No espectro de GB, as bandas de metileno apresentam maior intensidade, provavelmente devido à presença de ácidos graxos que possuem amplas cadeias de $-\text{CH}_2$. O mesmo não foi observado para a GP devido à cadeia curta de metileno presente em sua estrutura (ALBA, 2009; MATTOS, 2014).

A banda em torno 1744 cm^{-1} presente no espectro do GB caracteriza a deformação axial das ligações de carbonila ($\sigma\text{ C=O}$) de grupos ésteres, os quais podem ser derivados de subprodutos do processo de transesterificação ou podem ser associados a óleos não convertidos em glicerol. A presença de água na amostra de GB é evidenciada pela banda em 1560 cm^{-1} . O mesmo não foi observado no espectro de GP, o que pode ser relacionado com o seu baixo teor de água (MATTOS, 2014; GAMA *et al.*, 2018a).

As bandas em torno de $1406\text{ a }1201\text{ cm}^{-1}$ correspondem às vibrações axiais dos grupos CH_2 e das ligações de C-O-H das hidroxilas. As bandas entre $1200\text{ e }995\text{ cm}^{-1}$ correspondem às deformações angulares grupos C-O e as bandas na faixa de 923 cm^{-1} estão relacionadas

aos grupos de OH, que representam a função hidroxila do glicerol (ALBA, 2009; MATTOS, 2014).

Ressalta-se que o espectro obtido para GB nesta pesquisa, apresentou bandas semelhantes às encontradas por Alba (2009) e Mattos (2014) em suas amostras de glicerol bruto obtidos de plantas de biodiesel distintas, sendo possível observar em todos eles, bandas características que evidenciam, possivelmente, a presença de derivados de óleos graxos.

Neste sentido, a partir destes resultados, é possível observar que embora glicerol bruto seja obtido de diferentes fontes e matérias-primas, a variação dos números de onda e das bandas que caracterizam os grupos funcionais deste composto é pequena, indicando que possuem os mesmos componentes, porém em concentrações distintas.

5.2.2 Teor de glicerol, Índice de hidroxila (I_{OH}) e Índice de acidez (I_A)

No processo de transesterificação do biodiesel, diferentes tipos de óleos vegetais, gorduras animais ou misturas de óleo podem ser utilizados para preparação do biocombustível. Além disso, a quantidade de catalisador e metanol empregados podem variar, afetando diretamente a composição e a pureza do glicerol bruto (ALBA, 2009; MARU *et al.*, 2016).

Assim, foram aferidos o pH, teor de glicerol, índice de acidez (I_A) e índice de hidroxilas (I_{OH}) da amostra de glicerol bruto. Os resultados obtidos para os parâmetros citados estão descritos na Tabela 3.

Tabela 3 - Propriedades físico-químicas para a amostra de glicerol bruto

Parâmetro	Glicerol bruto
pH	11,00 ± 0,08
Teor de glicerol (%)	32,00 ± 0,29
I_A (mg KOH g ⁻¹)	1,65 ± 0,05
I_{OH} (mg KOH g ⁻¹)	505,00 ± 114

Fonte: Elaborado pela autora.

O pH obtido para o glicerol bruto foi altamente alcalino, o que pode ser relacionado com o uso de NaOH ou KOH como catalisadores durante o processo de transesterificação do biodiesel (BRESOLIN, 2014; RODRIGUES *et al.*, 2016; MARU *et al.*, 2016).

O teor de glicerol obtido para o GB foi de 32,00% de glicerol livre, o restante é constituído por impurezas provenientes da reação de transesterificação, como ácidos graxos,

sabão, água, entre outros. Na literatura foram encontradas amostras de glicerol com percentuais superiores, com valores entre 45% e 47,5% (MARU *et al.*, 2016). A diferença entre os valores obtidos e os da literatura é aceitável, visto que, a composição da matéria prima empregada no processo de transesterificação é heterogênea e varia em cada planta de biodiesel. Além disso, o rendimento dos processos também é determinante na produção do biodiesel e conseqüentemente do glicerol como subproduto.

Hu *et al.* (2012) analisaram o pH de cinco amostras de glicerol bruto de diferentes origens e compararam o valor com o obtido para glicerina pura (6,4), sendo que uma das amostras de glicerol bruto passou por um processo de pós-tratamento na planta de biodiesel. As amostras que não receberam pós-tratamento apresentaram o pH na faixa entre 9 e 10 e, a amostra que recebeu um pós-tratamento apresentou um pH de 6,9. O que, de acordo com os autores, pode estar relacionado à remoção de álcalis residuais por algum pós-tratamento na planta de biodiesel.

Resultados semelhantes foram encontrados para o valor de pH e teor de glicerol, conforme relatado por Santos *et al.* (2013) que encontraram o pH de 8,4 para o glicerol obtido na produção de biodiesel a partir de óleo de mamona na presença de NaOH. Além disso, os autores utilizaram o mesmo método descrito neste trabalho para determinar o percentual de glicerol livre em sua amostra e encontraram um teor de 35,90%.

Nos ensaios realizados por Rodrigues *et al.* (2016) para caracterizar uma amostra de glicerol obtida a partir da transesterificação de óleo de cozinha usados, foram encontrados altos níveis de alcalinidade, provavelmente devido aos resíduos de NaOH. Os autores utilizaram a cromatografia gasosa para determinar o teor de glicerol e encontraram 10,41% de glicerol livre, valor inferior ao encontrado neste trabalho.

Vale ressaltar que o teor de glicerol assim como a composição do glicerol não é um padrão fixo e pode variar dependendo da matéria-prima utilizada na obtenção do biodiesel, assim como da qualidade da separação das fases ao final da reação de transesterificação (RODRIGUES *et al.*, 2016).

O método utilizado para a determinação do teor de glicerol tem pouco impacto no resultado, conforme descrito no estudo realizado por Hu *et al.* (2012). Os autores aplicaram três métodos distintos para determinar o teor de glicerol em cinco amostras de glicerol obtidas de diferentes plantas de biodiesel. Os métodos empregados foram a titulação de acordo com a norma AOCS Ca 5a-40, cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e cromatografia gasosa (CG) e observaram que os resultados eram comparáveis entre si, obtendo um desvio padrão relativo inferior a 2% para os métodos aplicados.

Outra análise muito relevante para a síntese de poliuretanos utilizando o glicerol bruto, é a determinação do índice de hidroxila (I_{OH}), necessário para a determinação da massa de diisocianato segundo a razão molar NCO/OH estipulada para as reações químicas previstas.

O valor de I_{OH} obtido para GB foi de 505 ± 114 mg KOH g^{-1} . Valores semelhantes foram encontrados na literatura, conforme relatado por Hu e Li (2014) que produziram biopolióis a partir de glicerol bruto contendo cerca de 26 - 40% de impurezas e encontraram número de hidroxila variando entre 536 e 936 mg KOH g^{-1} .

Estes valores são inferiores ao encontrado para a glicerina pura que é de 1746 mg KOH g^{-1} , porém, ressalta-se que o GB contém impurezas provenientes do processo da transesterificação do biodiesel como observado a partir do espectro IV-TF (HU; LI, 2014; ARDILA-SUÁREZ *et al.*, 2018).

A fim de melhor caracterizar o glicerol bruto e identificar possíveis contaminantes, o índice de acidez (I_A) também foi analisado. O valor encontrado para o GB foi de $1,65 \pm 0,05$ mg KOH g^{-1} . De acordo com Gama *et al.* (2018c), o valor da acidez é diretamente proporcional à presença de ésteres e ácidos alquílicos no rejeito e os valores de I_{OH} podem variar uma vez que não existe uma composição uniforme entre os diferentes gliceróis brutos produzidos industrialmente, sendo por isto, essencialmente caracterizá-los antes de seu uso.

Gama *et al.* (2016) utilizaram o mesmo método utilizado neste trabalho e obtiveram um índice hidroxila de 399,0 mg KOH g^{-1} para a amostra de glicerol bruto e acidez de 23,1 mg KOH g^{-1} . Outro estudo realizado por Gama *et al.* (2018c), analisou o I_{OH} de quatro amostras de glicerol, sendo estas: duas amostras de GB de lotes distintos, uma amostra de GB recebeu um pré-tratamento, e a glicerina pura foi utilizada para comparação de resultados. Os resultados obtidos foram de 399,0, 323,40, 497,7 e 520,9 mg KOH g^{-1} , respectivamente. O I_A obtido para cada amostra foram, respectivamente, 23,1; 59,9; 0,1 e 1,6 mg KOH g^{-1} .

Já Bresolin (2014) em seu trabalho analisou o I_{OH} de uma amostra de glicerol bruto com base na norma ASTM D 1957-86, e encontrou os valores de 840 mg KOH g^{-1} para o I_{OH} e de $3,1 \pm 0,8$ mg KOH g^{-1} para o índice de acidez.

Hejna *et al.* (2016), utilizaram o glicerol bruto para preparar biopolióis, os quais foram utilizados para produzir espumas rígidas de poliuretano-poliisocianurato. O glicerol utilizado no estudo para produção de biopolióis foi caracterizado e apresentou índice de hidroxila de 525 mg KOH g^{-1} e índice de acidez de 1,92 mg KOH g^{-1} .

Neste sentido, a diferença nos resultados de I_{OH} obtidos neste trabalho e nos trabalhos encontrados na literatura, pode estar relacionada à composição heterogênea do glicerol bruto e aos diferentes teores de ácidos graxos, além de outros contaminantes, que podem variar com base no processo utilizado para a obtenção do biodiesel.

5.3 Caracterização dos poliuretanos expandidos

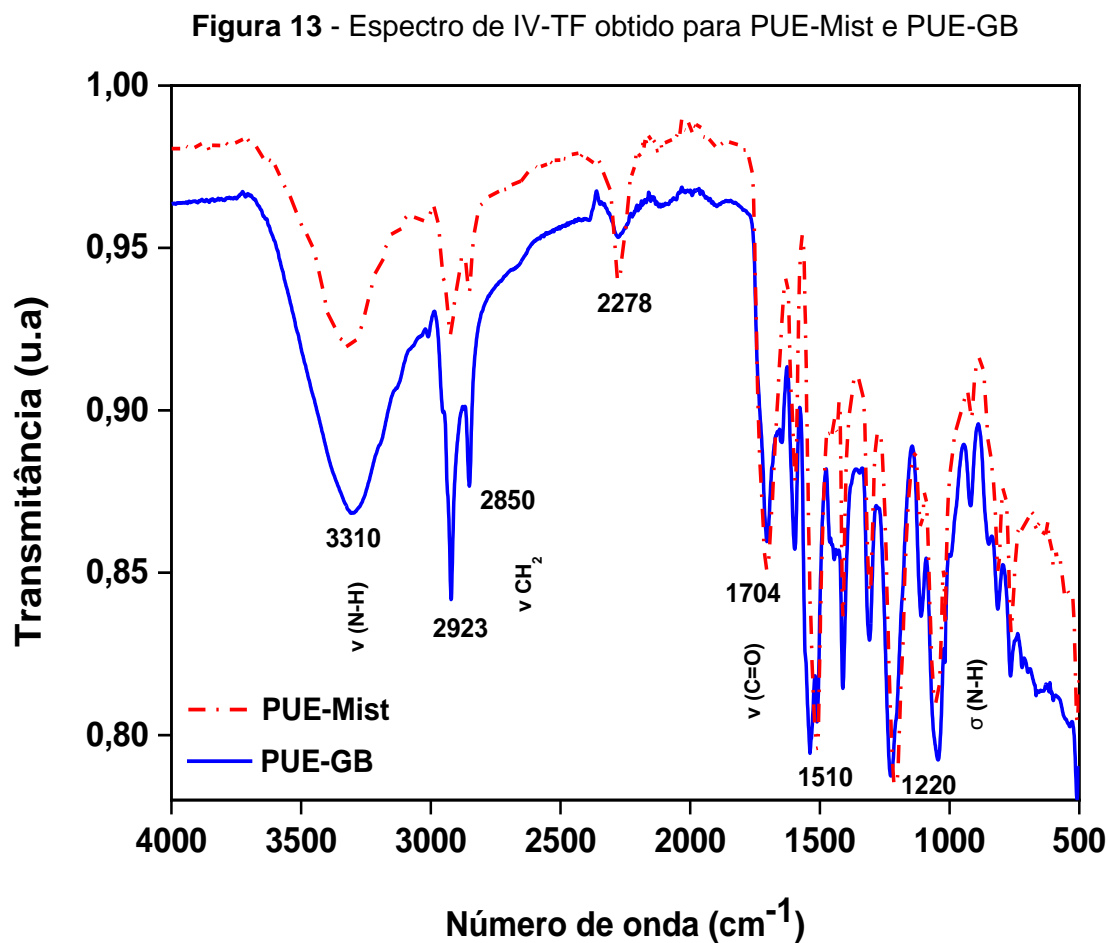
Uma vez determinado o teor de glicerol livre (%) de 32% e o I_{OH} de 505 mg KOH g^{-1} , no resíduo industrial, foi sintetizado o poliuretano denominado PUE-GB, onde considerou-se

a diferença como derivados de ácidos graxos. Para efeito de comparação, optou-se pela elaboração de um poliuretano expandido constituído por uma mistura de glicerina pura P.A 68% com I_{OH} 1746,22 mg KOH g^{-1} e um poliálcool vegetal oriundo de óleo de rícino. O poliuretano obtido foi denominado PUE-Mist.

5.3.1 Análise IV-TF dos poliuretanos expandidos

A partir da interpretação dos espectros na região do infravermelho, é possível identificar por meio de bandas de absorção, em números de onda característicos de ligações químicas, a formação de grupos funcionais presente em dado composto (CARRIÇO *et al*, 2017; SHIRKE *et al.*, 2018; MENDIETA-RODRIGUEZ *et al.*, 2021).

Os espectros obtidos para PUE-Mist e PUE-GB apresentaram bandas de absorção em regiões semelhantes, em números de onda típicas de ligações que representam os grupos uretanos, conforme ilustrado na Figura 13.



Fonte: Elaborado pela autora.

As bandas na faixa de 3304-3309 cm^{-1} , observadas nos dois espectros, são atribuídas às amidas secundárias (NH) presentes nas ligações de uretano, com alguma contribuição do estiramento de grupos hidroxil (-OH) presentes em polióis que não reagiram (SILVEIRA NETA *et al.*, 2011; MOAWED *et al.*, 2015; VALE *et al.*, 2019). Ressalta-se que bandas de amida também podem ocorrer devido à formação de ureia, subproduto da reação entre isocianato e água. As bandas quase sobrepostas em 1540 e 1510 cm^{-1} , estão atribuídas às deformações angulares de NH e NH livres que são ligados por hidrogênio a grupos carbonil, (MOAWED *et al.*, 2015; GAMA *et al.*, 2018a; VALE *et al.*, 2019).

As bandas na região entre 2923 e 2850 cm^{-1} presentes nos dois espectros, estão relacionadas às vibrações assimétricas e simétricas de cadeias alquil (-CH₂ e -CH₃). Comparando os espectros, é possível verificar que as vibrações de CH₂ possuem maior intensidade no espectro de PUE-GB, o que pode ser explicado devido às longas cadeias de ácidos graxos presentes nas amostras do glicerol bruto (GAMA *et al.*, 2018a; VALE *et al.*, 2019).

A banda em 2278 cm^{-1} está relacionada ao estiramento dos grupos NCO, que indicam a presença de isocianato livre que não reagiu com o glicerol, presente nos dois espectros, porém mais intensa em PUE-Mist (SILVA, 2013; GAMA *et al.*, 2018a; VALE *et al.*, 2019).

As bandas na região de 1700 cm^{-1} podem ser atribuídas à sobreposição de deformações axiais de grupos carbonila (C=O) dos grupos uretanos, ésteres do poliálcool e ureia. Os alongamentos C-O e C-O-C, característicos de grupos éteres presentes nas ligações de uretano, podem ser observados em torno de 1300 cm^{-1} e 1200 cm^{-1} (SILVA, 2013; GAMA *et al.*, 2018a; VALE *et al.*, 2019).

De acordo Carriço *et al.* (2017), as bandas em torno de 1112 e 1000 cm^{-1} indicam a presença de grupos hidroxila primário e secundário. Essas bandas são muito pronunciadas no espectro do glicerol devido aos três grupos hidroxila presentes em sua cadeia curta. As deformações angulares de C-H de grupos aromáticos podem ser observadas na faixa de 800 a 600 cm^{-1} (SILVA, 2013; VALE *et al.*, 2019).

Neste sentido, a partir dos espectros obtidos para PUE-Mist e PUE-GB e com dados da literatura, foi possível confirmar a síntese dos poliuretanos expandidos com as amostras de glicerol, apesar de serem necessários alguns ajustes na formulação, por exemplo, reduzir o teor de diisocianato em excesso.

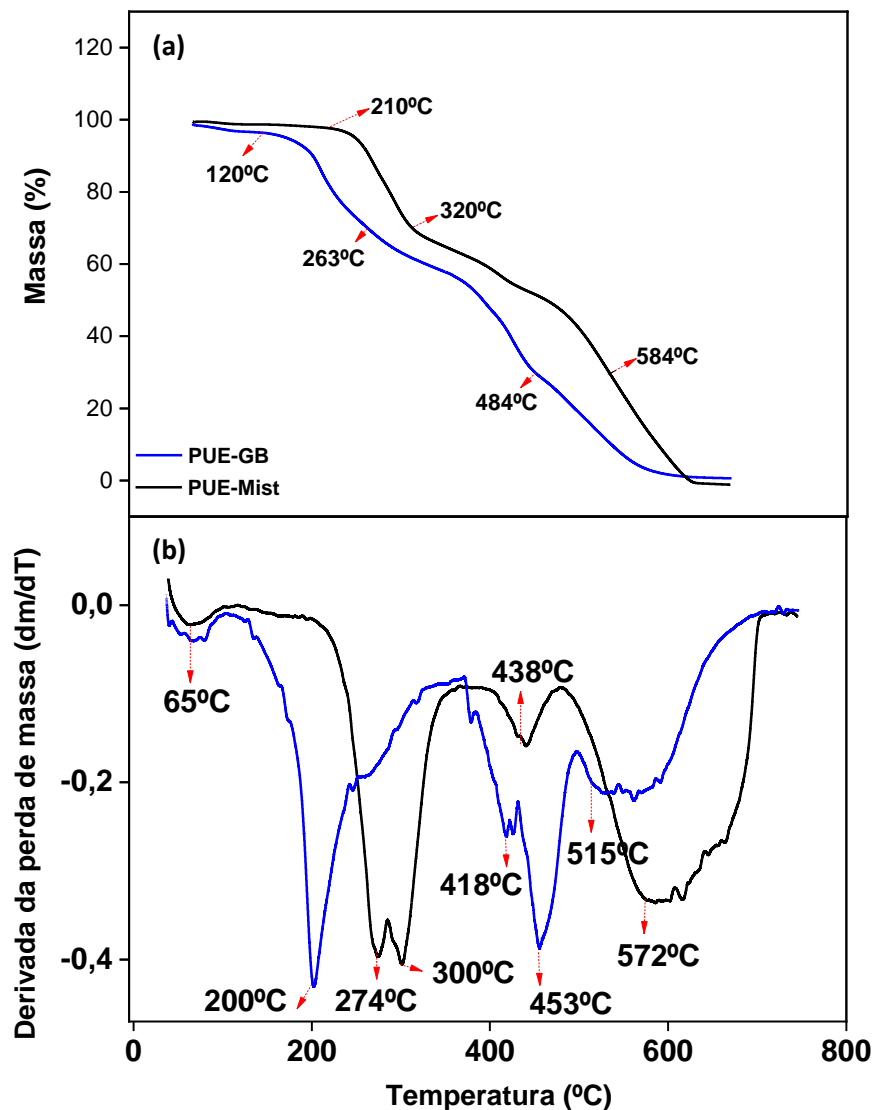
5.3.2 Termogravimetria

A estabilidade térmica é importante para determinar a faixa de temperatura a ser aplicada no estudo de isotermas de adsorção evitando o uso do material em temperaturas

que promovam a sua degradação térmica ou em temperaturas próximas às transições vítreas de polímeros, nas quais eles perderiam estabilidade dimensional.

A estabilidade térmica dos PUEs foi analisada em condições idênticas, variando a temperatura de 35°C até 750°C com aquecimento de 10°C/min. As curvas termogravimétricas (TGA) de ambos PUEs exibindo a perda de massa em relação à temperatura e respectivas curvas DTG são fornecidas nas Figuras 14a e 14b, respectivamente.

Figura 14 - Curva (a) TGA e (b) DTG



Fonte: Elaborado pela autora.

A partir da Figura 14a, é possível observar que a PUE-Mist apresentou melhor estabilidade térmica em relação a PUE-GB. A primeira mostrou-se estável até aproximadamente 210°C. Em seguida iniciou-se o processo de decomposição, e à 320°C houve uma perda de massa de 30% e de 70% à 584°C.

Por outro lado, PUE-GB iniciou o processo de degradação após 120°C, e as perdas de massa de 30 e 70%, ocorreram à 263°C e 484°C, respectivamente. A partir da curva de DTG (Fig. 16b) observou-se que ambas as espumas apresentam quatro etapas de degradação.

A primeira etapa, em 65°C, pode estar relacionada à degradação de monômeros livres, como observado no espectro IV-TF dos materiais, a reação de polimerização não foi completa, restando grupos livres de diisocianato (NCO). Em adição, para o PUE sintetizado com glicerol bruto, este evento pode estar relacionado à degradação ácidos graxos e ésteres presentes no rejeito (SHUFEN *et al.*, 2006; GAMA *et al.*, 2018c).

O segundo e terceiro eventos, com pico em 167°C e 186°C, podem corresponder à cisão de ligações de grupos uretano e/ou ureia, que é produto da reação da água com o MDI, para a formação de aminas, alcenos e dióxido de carbono (SHUFEN *et al.*, 2006; QI *et al.*, 2018).

Segundo Muller *et al.* (2018), a dissociação da ligação de uretano, e também da ureia, ocorre nos estágios iniciais da degradação térmica do poliuretano e é relatada em uma faixa de até 360°C, mas mais normalmente ocorre abaixo de 250°C.

O quarto evento com pico em 291°C, pode ser relacionado à degradação de segmentos rígidos do material (SHUFEN *et al.*, 2006). Este evento foi observado a uma temperatura de 370°C por Carriço *et al.* (2017), que utilizaram o glicerol bruto para produzir um biopoliol para elaboração de um poliuretano.

Enquanto, o último evento térmico com pico em 545°C, pode ser associado à combustão dos produtos de degradação dos eventos anteriores e aos segmentos suaves (SHUFEN *et al.*, 2006; CARRIÇO *et al.*, 2017; GAMA *et al.*, 2018c).

Os perfis de decomposição observados, de acordo com Gama *et al.* (2018c), são típicos de poliuretanos, os quais caracterizam-se por duas etapas principais: uma em torno de 200°C, relacionada à decomposição térmica dos segmentos duros (uretanos e/ou ureia) e a outra, em torno de 450°C. O último evento, acima de 500°C, pode ser associado à combustão dos produtos de degradação dos eventos anteriores (SHUFEN *et al.*, 2006).

Um estudo realizado por Gama *et al.* (2018c) utilizando o glicerol bruto na produção de um poliuretano, teve como objetivo avaliar o efeito das impurezas presentes na composição do glicerol bruto nas propriedades da espuma. Os autores observaram que as espumas eram termicamente estáveis até 180°C, o que está dentro da faixa encontrada para outros poliuretanos obtidos a partir de recursos renováveis.

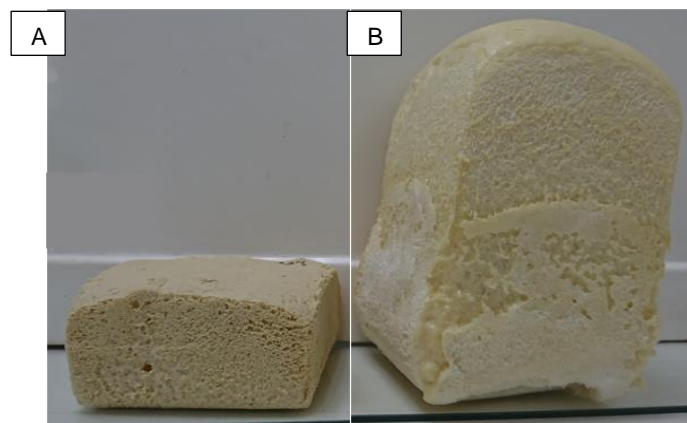
Neste sentido, observa-se que PUE-Mist apresenta maior estabilidade térmica em relação à PUE-GB, no entanto, como esperado, os perfis de decomposição observados são típicos de espumas de poliuretano (GAMA *et al.*, 2018c).

5.3.3 Densidade aparente dos poliuretanos expandidos

A densidade é um parâmetro importante a ser observado, pois influencia diretamente no processo de adsorção, uma vez que, quanto menor a densidade de um material adsorvente, maior sua área superficial, devido à expansão da massa polimérica e redução da sua parede, somada à possibilidade de uma maior presença dos poros do material (SILVA, 2013; GAMA *et al.*, 2018c).

A densidade dos PUEs depende da quantidade de gás liberado durante a reação entre o agente de expansão e do isocianato, bem como da quantidade e natureza do surfactante utilizado, entre outros fatores (GAMA *et al.*, 2018c). Embora a quantidade de água usada seja fixa, a ação promoveu poliuretanos de diferentes densidades, conforme pode ser observado na Figura 15. Neste sentido, os valores de densidade aparente obtidos para as amostras PUE-Mist e PUE-GB foram $29,7 \pm 1,53$ e $130,8 \pm 1,77$ Kg m⁻³, respectivamente.

Figura 15 – Poliuretano expandido após a desmoldagem (A) PUE-GB e (B) PUE-Mist.



Fonte: Própria autora.

A densidade encontrada para PUE-Mist se encontra em conformidade com dados da literatura. Segundo Símon *et al.* (2018), a densidade de uma espuma rígida está na faixa de 30 e 40 Kg m⁻³, e pode estar relacionada com a pureza dos reagentes utilizados.

Quando se observa o resultado encontrado para a amostra de PUE-GB, nota-se um aumento na densidade, o que sugere que os ácidos graxos e outras impurezas contidas no glicerol bruto podem interferir no processo de nucleação e expansão de células. Além disso, como as espumas rígidas possuem uma estrutura polimérica altamente reticulada ocorre uma diminuição no tamanho de poros e um aumento na quantidade de poros por área, elevando sua densidade (GAMA *et al.*, 2018c; VILAR, 2020).

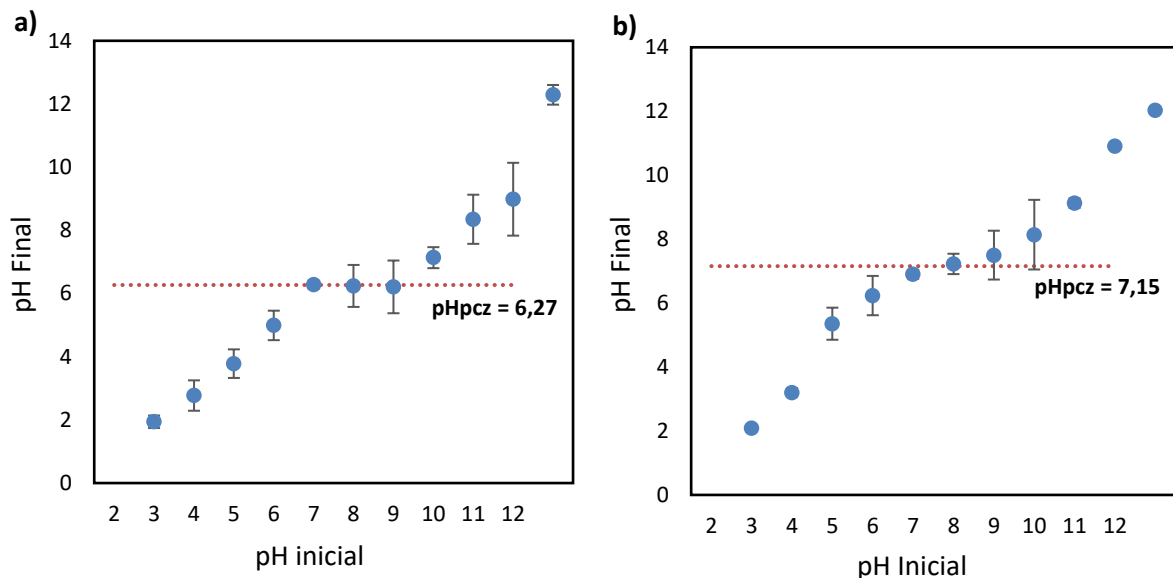
Gama *et al.* (2016) realizaram uma avaliação estatística variando a quantidade de reagentes utilizadas para síntese de um poliuretano à base de glicerol bruto, e verificaram que

as quantidades de surfactante e agente de expansão utilizados têm importância fundamental na densidade do PUE.

5.3.4 Potencial de carga zero (pH_{pcz}) dos poliuretanos

O pH_{pcz} determina o pH no qual a carga total da superfície do material adsorvente é zero, ou seja, possui carga neutra (ALMEIDA, 2017). As Figuras 16a e 16b, ilustram o pH_{pcz} obtido para PUE-Mist e PUE-GB, respectivamente.

Figura 16 - Determinação do pH_{pcz} dos adsorventes (a) PUE-Mist e (b) PUE-GB para ensaios realizados em triplicatas e à temperatura ambiente.



Fonte: Elaborado pela autora.

O pH_{pcz} encontrado para o PUE-Mist foi de 6,23 e para PUE-GB de 7,15, ou seja, nesta faixa a carga superficial dos poliuretanos é neutra. Os dados obtidos se encontram em conformidade com dados obtidos na literatura.

Moawed *et al.* (2015) prepararam um iodo-poliuretano tratando a matriz de um poliuretano comercial com HCl, diazotizando os grupos funcionais com NaNO_2 e substituindo os grupos funcionais amino por átomos de iodo. O pH_{pcz} do poliuretano comercial foi de 8,9 e do iodo-poliuretano de 6,9.

Neste sentido, para valores de $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcz}}$, a carga superficial dos poliuretanos será predominantemente positiva, geradas pela protonação e desprotonação de grupos NH em ligações de uretano e ureia, favorecendo a interação com compostos aniônicos. Por outro lado, para valores de $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pcz}}$ a carga superficial será negativa, ou seja, ocorre a desprotonação dos sítios ativos, que favorece a interação com compostos catiônicos (ALMEIDA, 2017).

Com base nesta análise os poliuretanos obtidos para este estudo assumem carga positiva quando o pH se encontra abaixo de 6,23 para PUE-Mist e 7,15 para PUE-GB, favorecendo a interação com compostos aniônicos, e o contrário, quando o pH se encontra acima do pH_{pcz} , assumem carga superficial negativa, favorecendo interação com compostos catiônicos.

Sendo assim, a carga superficial do material é relevante para o processo de adsorção uma vez que pode alterar a carga superficial do adsorvente e a também a forma que irá interagir com o adsorvente.

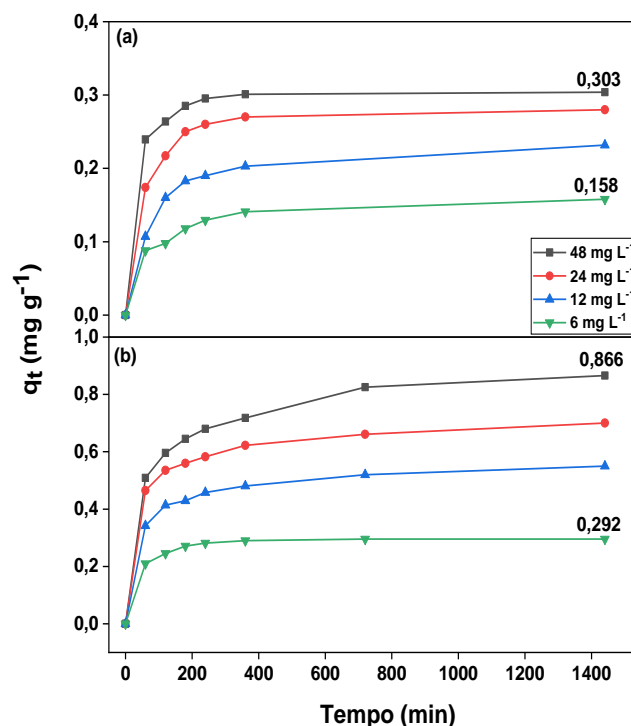
5.4 Estudo de adsorção

5.4.1 Efeito do tempo de contato e concentração inicial

O tempo de contato é um parâmetro fundamental no processo de adsorção, uma vez que permite determinar o tempo necessário para que um sistema atinja o equilíbrio, bem como estimar a taxa de adsorção de um adsorvente (MUNAGAPATI *et al.*, 2021).

Neste sentido, foi estudada a influência da concentração inicial de amaranço, variando de 6 a 48 $mg L^{-1}$ (pH 3), em função do tempo de contato, a fim de estimar a capacidade de adsorção de PUE-Mist e PUE-GB, até que o equilíbrio fosse atingido, como mostrado nas Figuras 17a e 17b, respectivamente.

Figura 17 – Capacidade de adsorção (q_t) de amaranço por (a) PUE-Mist e (b) PUE-GB no tempo t



Fonte: Elaborado pela autora.

Observa-se que independente da concentração inicial, a capacidade de adsorção de ambos os poliuretanos aumenta rapidamente nos primeiros 60 minutos de contato com o corante em todas concentrações estudadas. Este fenômeno ocorre devido ao grande número de sítios ativos disponíveis na superfície dos poliuretanos nos estágios iniciais de contato (SCHIO *et al.*, 2019; MUNAGAPATI *et al.*, 2021).

No segundo estágio, após 60 minutos, o processo se tornou mais lento devido a redução dos sítios disponíveis para a adsorção, e atingiu o equilíbrio após, 360 minutos de contato para PUE-Mist e 720 minutos para PUE-GB. Vale ressaltar que um aumento no tempo de adsorção não mostrou nenhum impacto significativo na taxa de adsorção (MENDIETA-RODRIGEZ *et al.*, 2021).

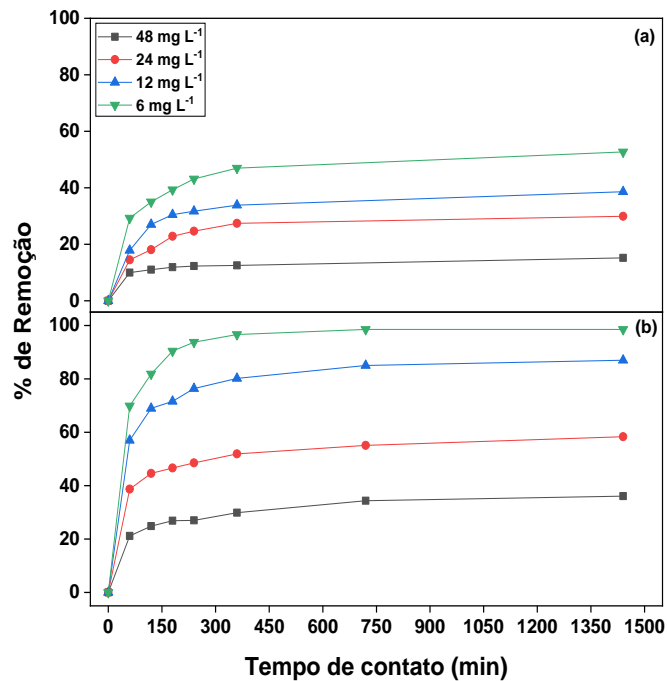
Além disso, foi possível verificar que o aumento na concentração inicial de amaranço de 6 para 48 mg L⁻¹ aumentou a capacidade de adsorção de PUE-Mist de 0,158 para 0,303 mg g⁻¹, e de PUE-GB de 0,292 para 0,866 mg g⁻¹.

Este efeito pode ser atribuído à maior disponibilidade de moléculas de corante presentes nas soluções mais concentradas, o que facilita a ocupação dos sítios ativos na superfície dos poliuretanos (SCHIO *et al.*, 2019; MUNAGAPATI *et al.*, 2021).

Também foi observado que, à medida que a concentração inicial de amaranço aumenta, o gradiente de concentração do corante também aumenta, o que por sua vez, fortalece a força motriz que supera a resistência à transferência de massa das moléculas do corante na solução aquosa para o poliuretano, como resultado, a probabilidade de colisão entre as moléculas do corante com o poliuretano aumenta, e conseqüentemente, a fração de cobertura é maior (AHMAD; KUMAR, 2011; GUERRERO-CORONILLA *et al.*, 2015).

As Figuras 18a e 18b ilustram o efeito do tempo de contato no percentual de remoção do amaranço em diferentes concentrações pelas espumas PUE-Mist e PUE-GB, respectivamente.

Figura 18 - Percentual de remoção do amaranço (a) PUE-Mist e (b) PUE-GB (pH 3,0) em função do tempo de contato.



Fonte: Elaborado pela autora.

Observou-se que as melhores taxas de remoção foram obtidas para a menor concentração de amaranço (6 mg L^{-1}) de 52,7% para PUE-Mist e 99,9% para PUE-GB, respectivamente, após atingir o equilíbrio. Este resultado mostra uma tendência oposta ao da capacidade de adsorção, da tal forma que o percentual de remoção melhorou com a diminuição da concentração inicial do corante, enquanto a capacidade de adsorção (q_e) diminuiu.

Isto ocorre uma vez que em baixas concentrações de amaranço, o número de sítios ativos disponíveis na superfície do poliuretano é maior em comparação com o número de moléculas de corante disponíveis, como resultado, a maioria das moléculas são adsorvidas, de modo que a taxa de remoção é alta (GUERRERO-CORONILLA *et al.*, 2015; SCHIO *et al.*, 2019).

Comportamento semelhante foi relatado na literatura por outros pesquisadores para a adsorção de outros corantes (AHMAD; KUMAR, 2011; SHIRKE *et al.*, 2018; SCHIO *et al.*, 2019). No entanto, é importante salientar que embora a taxa de adsorção seja maior para corantes menos concentrados, a operação real dependerá da concentração disponível do efluente, pois pode não ser viável diminuir a concentração por diluição devido ao aumento no volume de efluente a ser tratado (GUERRERO-CORONILLA *et al.*, 2015).

Comparando a eficiência de adsorção entre os dois poliuretanos estudados, foi notável que o PUE-GB obteve melhor desempenho em relação ao PUE-Mist. A Tabela 4, apresenta o percentual de remoção dos poliuretanos para as diferentes concentrações de amaranço, após o sistema atingir o equilíbrio.

Tabela 4 – Eficiência e capacidade de adsorção de amaranço para PUE-Mist e PUE-GB no equilíbrio (pH 3,0)

C_i Amaranço (mg L⁻¹)	PUE-Mist		PUE-GB	
	% Remoção	q_t (mg g⁻¹)	% Remoção	q_t (mg g⁻¹)
48	15,20	0,303	36,10	0,866
24	29,90	0,280	58,30	0,706
12	38,60	0,232	98,10	0,558
6	52,70	0,158	99,90	0,292

Fonte: Elaborado pela autora.

Os melhores resultados obtidos pelo PUE-GB podem estar relacionados à presença de grupos OH presentes nos ácidos graxos do glicerol bruto, que reagiram com o isocianato ampliando o número de sítios ativos na superfície do PUE. Por outro lado, a menor eficiência do PUE-Mist pode estar atribuída ao menor número de sítios ativos na superfície do adsorvente, dificultando a difusão das moléculas de corante através do PUE.

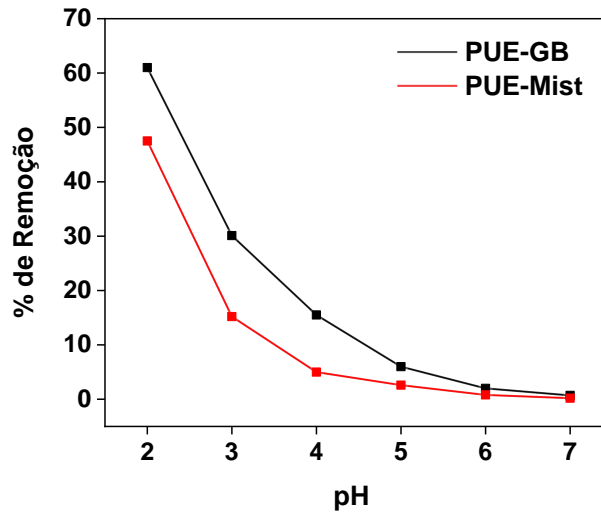
De acordo com Ahmad e Kumar (2011) e Kumari *et al.* (2016) a capacidade de adsorção pode ser melhorada com a utilização de cargas na formulação do poliuretano, que podem proporcionar o aumento do número de sítios ativos no adsorvente, e conseqüentemente, o aumento da interação entre adsorvente e adsorvato.

5.4.2 Efeito do pH na adsorção

O pH é um dos parâmetros mais importantes no processo de adsorção, uma vez que pode modificar a carga superficial do adsorvente, e influenciar na adsorção de compostos catiônicos ou aniônicos. Além disso, pode ocasionar a dissociação do corante em cátions de sódio e ânions sulfonados (AHMAD; KUMAR, 2011; MENDIETA-RODRIGUEZ *et al.*, 2021).

Neste sentido, o efeito do pH no desempenho de adsorção de amaranço foi avaliado para a maior concentração de amaranço (48 mg L⁻¹), na faixa de pH entre 2 e 8 para PUE-Mist e PUE-GB, conforme ilustrado na Figura 19.

Figura 19 - Efeito do pH na adsorção de amaranço (a) PUE-Mist e (b) PUE-GB



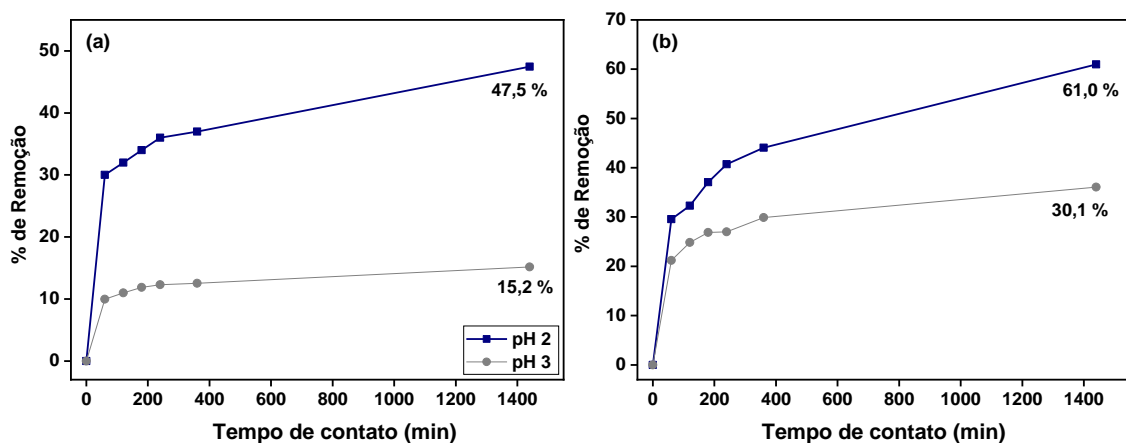
Fonte: Elaborado pela autora.

Observou-se que, conforme a alcalinidade da solução de corante aumentou os poliuretanos perderam gradualmente a eficiência de adsorção, e após o sistema atingir o pH 7 não foi observado nenhuma remoção de amaranço.

Este comportamento pode ser justificado com base no valor do potencial de carga zero (pH_{pcz}) encontrado para os poliuretanos, de 6,27 e 7,15 para PUE-Mist e PUE-GB, respectivamente. Acima do pH_{pcz} os PUEs apresentam carga superficial negativa, ocasionando a repulsão eletrostática e diminuição da força atrativa com o corante, que também possui carga negativa (AHMAD; KUMAR, 2011; ALMEIDA, 2017; MUNAGAPATI *et al.*, 2021).

Por outro lado, conforme ilustrado nas Figuras 20a e 20b, a diminuição do pH 3 para 2 proporcionou um aumento na eficiência de remoção de 15,2 para 47,5% para PUE-Mist e de 30,1% para 61,0% para o PUE-GB.

Figura 20 - Efeito do pH na adsorção de amaranço (a) PUE-Mist e (b) PUE-GB



Fonte: Elaborado pela autora.

Este comportamento também pode ser justificado com base no pH_{pcz} , uma vez que abaixo do pH_{pcz} os poliuretanos adquirem carga superficial positiva, devido à protonação dos grupos NH nas ligações de uretano. Como consequência, ocorre a atração eletrostática entre os grupos amino protonados ($-\text{NH}_3^+$) do poliuretano, e os grupos sulfônicos ($-\text{SO}_3^-$) presentes nas moléculas de amaranço (AHMAD; KUMAR, 2011; MUNAGAPATI *et al.*, 2021).

Comportamentos semelhantes foram descritos na literatura utilizando outros adsorventes para a remoção de amaranço, tais como: poliestireno reforçado com alumina (AHMAD; KUMAR, 2011), casca de ovo pulverizado (PANDURANGAN *et al.*, 2018) e semente de abacate aminado (MUNAGAPATI *et al.*, 2021). Os autores observaram que a diminuição do pH favoreceu o aumento no percentual de remoção, sendo o pH 2 o valor ótimo para o processo de adsorção.

Zheng *et al.* (2021) utilizaram casca de maracujá modificada com amina para adsorção de amaranço e observaram que o aumento do pH de 5 para 11, reduziu a capacidade de adsorção de $947,51 \text{ mg g}^{-1}$ para $79,56 \text{ mg g}^{-1}$, e relataram que este fenômeno está relacionado à competição de adsorção entre íons hidroxilas e o corante aniônico nos sítios de adsorção limitados.

O mesmo comportamento foi observado por Guerrero-Coronilla *et al.* (2015), que utilizaram folhas de aguapé para remoção de amaranço de solução aquosa, e relataram que nenhuma adsorção ocorreu em pH acima de 5, e abaixo deste valor, obtiveram melhoras nos resultados, sendo o pH 2 considerado ótimo.

De acordo com Tikhomirova *et al.* (2018) os poliuretanos estão protonados em pH abaixo de 3, o que pode justificar o melhor percentual de remoção de amaranço obtido em pH 2. Outro fator a ser destacado é que o amaranço é um corante azo típico, rico em formas tautoméricas, ou seja, em diferentes valores de pH, o amaranço pode existir na forma azo ou na forma hidratada (WANG *et al.*, 2022).

Neste sentido, é possível afirmar que o processo de adsorção é fortemente dependente do pH, uma vez que influencia a carga superficial do material adsorvente e, conseqüentemente, o tipo de interação que irá ocorrer no processo de adsorção.

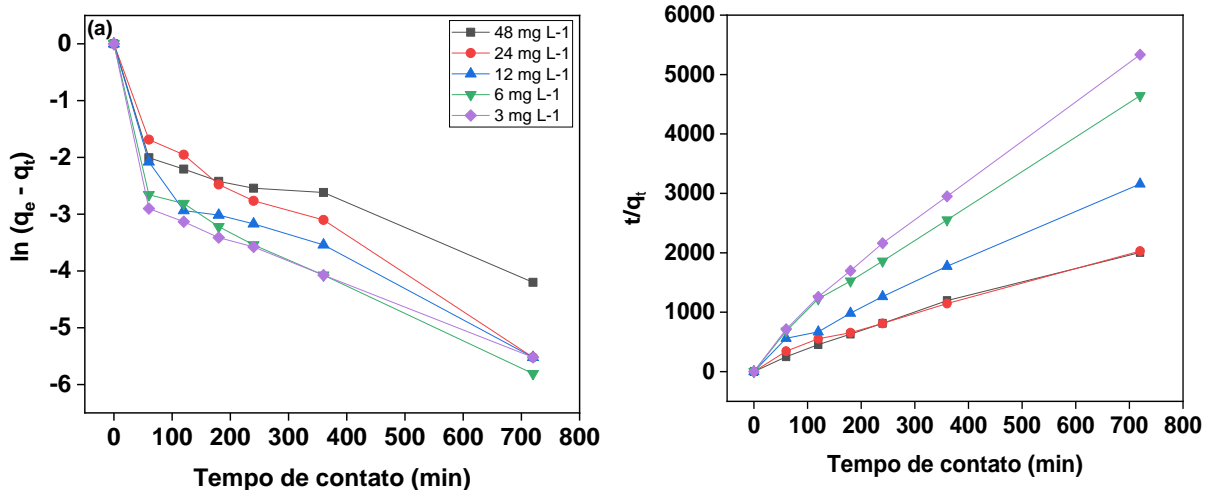
5.4.3 Cinética de adsorção

O estudo da cinética fornece informações importantes para projetar o processo de adsorção em larga escala e investigar as mudanças na taxa de adsorção em função do tempo (SILVEIRA NETA *et al.*, 2011; MUNAGAPATI *et al.*, 2021).

Neste sentido, os dados experimentais obtidos para a adsorção de amaranço em diferentes concentrações foram ajustados aos modelos matemáticos de cinética de pseudo-

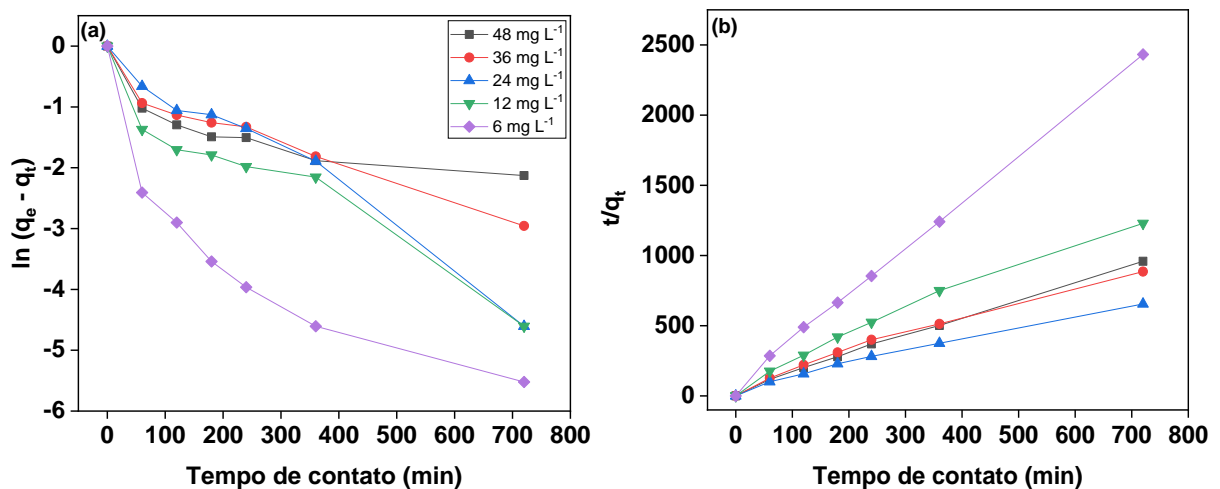
primeira ordem e pseudo-segunda ordem, conforme ilustrado nas Figuras 21 e 22, respectivamente.

Figura 21 – Cinética de adsorção PUE-Mist (a) pseudo-primeira ordem e (b) pseudo-segunda ordem



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 22 - Cinética de adsorção PUE-GB (a) pseudo-primeira ordem e (b) pseudo-segunda ordem



Fonte: Elaborado pela autora.

O modelo de pseudo-primeira ordem descreve como a taxa de adsorção do corante é afetada pela concentração inicial da solução, e o modelo de pseudo-segunda ordem descreve todo o processo de adsorção (KUMARI *et al.*, 2016; WANG *et al.*, 2022).

As curvas obtidas para o modelo de pseudo-primeira ordem de ambos PUEs não foram lineares ao longo do intervalo de tempo investigado, indicando que os dados experimentais

não estão bem ajustados a este modelo e a adsorção provavelmente não é controlada por transferência de massa externa (GÓES *et al.*, 2016).

No entanto, este modelo apresenta uma constante de taxa negativa indicando que a concentração do amarantho diminui com o aumento do tempo. Tal comportamento pode ser atribuído ao estágio primário de adsorção, onde o corante é transferido da solução para a superfície do adsorvente (BALDEZ *et al.*, 2008; SHIRKE *et al.*, 2018).

Os parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem obtidos (K_1 e q_e) e de pseudo-segunda ordem (k_2 e q_e) para diferentes conjuntos de experimentos estão resumidos na Tabela 5.

Tabela 5 - Parâmetros de cinética de adsorção de amarantho em pH 3

PUE	Amaranto (mg L ⁻¹)	$q_{e, exp}$ (mg g ⁻¹)	Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem		
			$q_{e, cal}$ (mg g ⁻¹)	K_1 (1/ min)	R^2	$q_{e, cal}$ (mg g ⁻¹)	K_2 (g/ mg min)	R^2
PUE-Mist	48	0,364	0,294	-6,14E-06	0,702	0,374	0,0678	0,997
	24	0,359	0,270	-9,19E-06	0,906	0,363	0,0519	0,997
	12	0,232	0,242	-8,53E-06	0,771	0,239	0,0947	0,997
	6	0,158	0,199	-8,93E-06	0,753	0,163	0,1273	0,997
	3	0,139	0,158	-8,01E-06	0,646	0,143	0,1576	0,998
PUE-GB	48	0,870	0,461	-3,22E-06	0,596	0,876	0,0375	0,996
	36	0,865	0,612	-4,94E-06	0,909	0,843	0,0202	0,995
	24	0,730	0,920	-8,36E-06	0,971	0,740	0,0397	0,997
	12	0,524	0,525	-7,53E-06	0,897	0,600	0,0336	0,996
	6	0,295	0,170	-8,69E-06	0,675	0,302	0,1948	0,999

Fonte: Elaborado pela autora.

Comparando os resultados dos coeficientes de determinação (R^2) dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, é possível verificar que o modelo de PPO não obteve o melhor ajuste aos dados experimentais dos PUEs. Este fato também é confirmado pela discrepância entre a capacidade de adsorção calculada ($q_{e, cal}$) e a capacidade de adsorção experimental ($q_{e, exp}$) (SILVEIRA NETA *et al.*, 2011; SHIRKE *et al.*, 2018).

Por outro lado, os dados experimentais de ambos PUEs se ajustaram melhor ao modelo de PSO uma vez que os valores de R^2 foram mais próximos da unidade. Além disso, os valores de $q_{e,cal}$ obtidos foram muito semelhantes aos de $q_{e,exp}$, sugerindo que a quimissorção predomina sobre a fisissorção, ou seja, ocorre troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato (SILVEIRA NETA *et al.*, 2011; SHIRKE *et al.*, 2018).

Neste tipo de adsorção, as moléculas não são atraídas por todos os pontos da superfície do sólido, mas especificamente para os centros ativos, de maneira a formar uma única camada inicialmente, podendo haver a formação de outras camadas por fisissorção (MUNAGAPATI *et al.*, 2021).

Com base na literatura, a adsorção de amaranço apresentou mecanismos de adsorção semelhantes, ou seja, se ajustando melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem, quando foram aplicados outros adsorventes, conforme também relatado por Guerrero-Coronilla *et al.* (2015) e Munagapati *et al.* (2021).

Também pode-se confirmar que o aumento da concentração inicial de corante ocasionou um aumento no parâmetro q_2 , obtido pelo modelo de PSO, confirmando que a capacidade de adsorção do corante foi favorecida em altas concentrações, sendo o mesmo fenômeno observado por Schio *et al.* (2019).

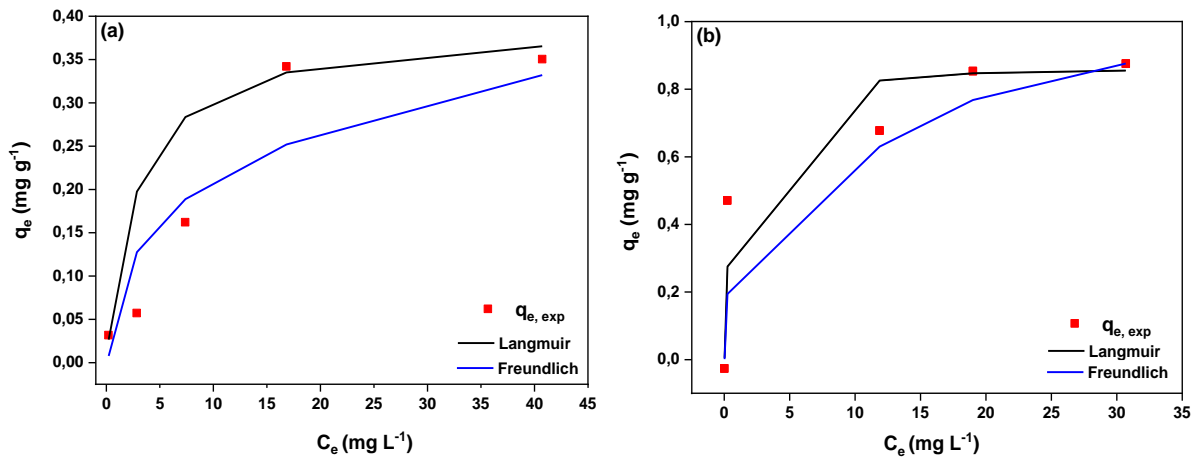
Comparando os valores de k_2 , PUE-Mist apresenta valores maiores do que PUE-GB indicando que a cinética é mais rápida, o que pode justificar a estabilidade de adsorção alcançada mais rapidamente pelo PUE-Mist. As diferenças estruturais entre PUE-Mist e PUE-GB também podem justificar as diferenças na velocidade de adsorção do amaranço (GÓES *et al.*, 2016; SHIRKE *et al.*, 2018).

5.4.4 Isotermas de adsorção

A fim de analisar o comportamento do processo de adsorção pelas amostras PUE-Mist e PUE-GB para a adsorção do amaranço em diferentes concentrações, os dados experimentais obtidos nos estudos foram ajustados aos modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich.

As Figuras 23a e 23b, revelam que os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo de Langmuir, a partir da proximidade de $q_{e,cal}$ e $q_{e,exp}$, para PUE-Mist e PUE-GB, respectivamente.

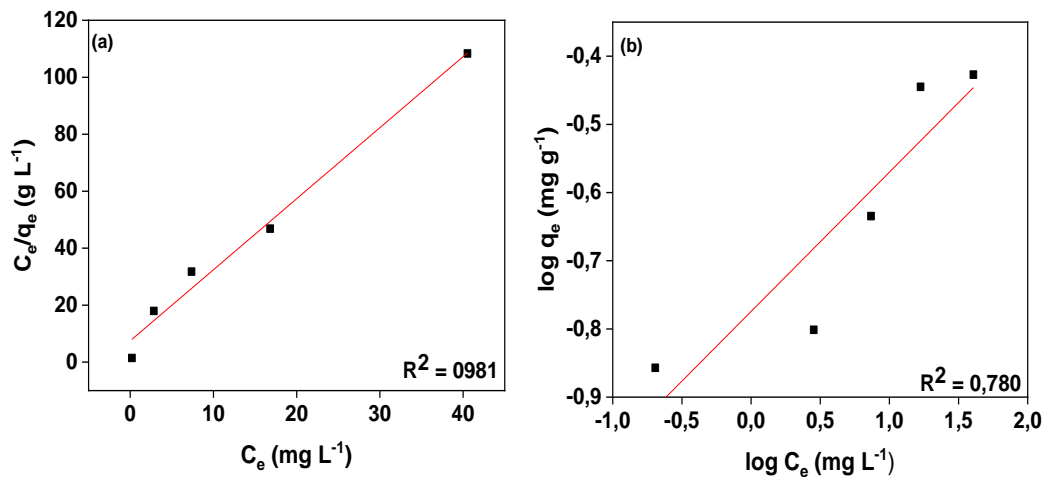
Figura 23 – Ajuste dos dados experimentais aos modelos de Langmuir e Freundlich para (a) PUE-Mist e (b) PUE-GB



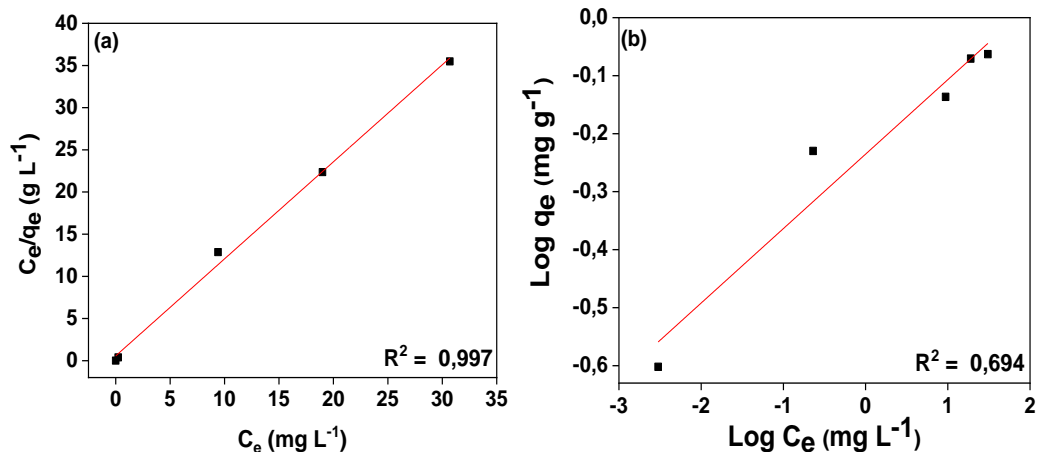
Fonte: Elaborado pela autora.

Os dados experimentais foram ajustados às formas lineares das isotermas de Langmuir e Freundlich, para PUE-Mist (Fig. 24a e 24b) e PUE-GB (Fig. 25a e 25b). Os parâmetros de ajuste obtidos a partir das equações isotérmicas estão descritos na Tabela 6.

Figura 24 - Isoterma de (a) Langmuir e (b) Freundlich em PUE-Mist



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 25 - Isoterma de (a) Langmuir (b) Freundlich em PUE-GB

Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 6 - Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich obtidos para adsorção de amaranço pela PUE-Mist e PUE-GB

Adsorvente	Isoterma de Langmuir			Isoterma de Freundlich		
	$q_{máx}$ ($mg g^{-1}$)	k_L ($L mg^{-1}$)	R^2	k_F ($mg g^{-1}$) ($L mg^{-1}$) ($1/n$)	$1/n$	R^2
PUE-Mist	0,390	0,364	0,981	0,169	4,90	0,780
PUE-GB	0,878	2,016	0,997	0,163	4,08	0,695

Fonte: Elaborado pela autora.

Conforme mostrado nas Figuras 24 e 25 e na Tabela 6, é possível confirmar o melhor ajuste dos dados experimentais ao modelo de Langmuir com base nos valores calculados para R^2 que foram mais próximos da unidade, sendo 0,981 para PUE-Mist e 0,997 para PUE-GB. Este resultado sugere que o processo de adsorção ocorre em sítios de ligação homogêneos e em monocamadas (SHIRKE *et al.*, 2018; SCHIO *et al.*, 2019).

A capacidade máxima de adsorção ($q_{máx}$) calculada pela isoterma de Langmuir para PUE-Mist e PUE-GB foi de $0,390 mg g^{-1}$ e $0,878 mg g^{-1}$, respectivamente. Estes valores foram consistentes com os dados de $q_{e,exp}$ que foram de $0,303 mg g^{-1}$ e $0,866 mg g^{-1}$ para PUE-Mist e PUE-GB, respectivamente.

A Tabela 7 lista os valores do fator de separação (R_L) da isoterma de Langmuir, calculados pela Equação 3, para cada concentração estudado do corante.

Tabela 7 - Fator de separação (R_L) obtido para PUE-Mist e PUE-GB

Amaranto (mg L ⁻¹)	R_L	
	PUE-Mist	PUE-GB
48	0,0069	0,0203
36	0,0137	0,0270
24	0,0270	0,0400
12	0,0527	0,0768
6	-	0,143
3	0,100	-

Fonte: Elaborado pela autora.

Conforme pode ser observado, os valores de R_L se encontram na faixa entre 0 e 1 para PUE-Mist e PUE-GB, indicando que a adsorção é favorável; já os parâmetros obtidos para $1/n$ pela isoterma de Freundlich (Tabela 6) estão na faixa entre $1 < n < 10$, o que indica que a adsorção é favorável (SHIRKE *et al.*, 2018; SCHIO *et al.*, 2019; MUNAGAPATI *et al.*, 2019; NASCIMENTO *et al.*, 2020). Este resultado pode ser confirmado também a partir das curvas obtidas para as isotermas de adsorção que apresentaram aspecto do tipo favorável.

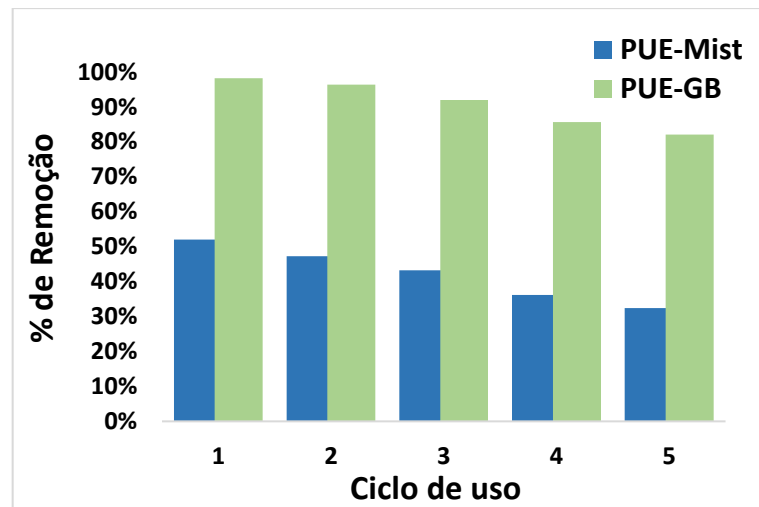
5.5 Dessorção e reutilização

A regeneração e o reaproveitamento de um adsorvente são considerados um dos critérios essenciais para sua seleção e consequente aplicação comercial. A capacidade de reutilizar um adsorvente está diretamente relacionada ao custo-benefício do processo de adsorção em geral (ZHENG *et al.*, 2021).

Água destilada e solução de NaOH 1,0 M, foram utilizadas como eluentes. O uso da água não apresentou nenhuma dessorção, sugerindo que o amaranço é difícil de remover devido à forte interação química entre o adsorvente e o adsorvato.

Neste sentido, a capacidade de regeneração dos PUEs é mostrada na Figura 26, usando solução de NaOH 1,0 M como eluente, ao longo de cinco ciclos consecutivos de adsorção-dessorção em 50 mg de PUE e 25 mL de amaranço com concentração inicial de 6 mg L⁻¹, pH 3 e temperatura ambiente (25°C).

Figura 26 - Eficiência de remoção do amaranço em cinco ciclos consecutivos em PUE-Mist e PUE-GB



Fonte: Elaborado pela autora.

A utilização efetiva de NaOH na dessorção de amaranço já foi relatada anteriormente por Ahmad e Kumar (2011) e Guerrero-Coronilla *et al.* (2015). Para o presente estudo, os resultados mostraram que o PUE-Mist manteve a eficiência de remoção em torno de 50% por três ciclos consecutivos, após o quarto ciclo ainda manteve cerca de 30% de eficiência de remoção. Por outro lado, PUE-GB manteve bom desempenho (até aproximadamente 90% de remoção) por até 5 ciclos de adsorção-dessorção. Os percentuais de remoção ao longo dos cinco ciclos de regeneração estão resumidos na Tabela 8.

Tabela 8 - Ciclo de uso de PUE-Mist e PUE-GB

Ciclos	PUE-Mis	PUE-GB
1	52,0%	98,2 %
2	47,3%	96,4%
3	43,2%	92,0%
4	36,2%	85,7%
5	32,4%	82,1%

Fonte: Elaborado pela autora.

Após cinco testes de adsorção e dessorção a taxa de remoção de PUE-Mist teve uma redução de 52% para 36,6% e de PUE-GB diminui a eficiência de adsorção de 98,2% para 85,7%. A diminuição da eficiência de adsorção pode ser causada pela perda de sítios ativos, dessorção incompleta, e atrações eletrostáticas fracas entre adsorvente e adsorvato (DEOLIN *et al.*, 2013; REN *et al.*, 2021).

Guerrero-Coronilla *et al.* (2015) relataram que a porcentagem de dessorção do amarantho depende do pH do eluente. Neste caso, quanto maior o pH do eluente, maior a porcentagem de dessorção. Isto ocorre uma vez que o pH alcalino gera cargas negativas na superfície do adsorvente, o que favorece a dessorção do amarantho devido à repulsão eletrostática.

Neste sentido, os resultados obtidos mostram que os PUEs podem ser reutilizados com eficiência por cinco ciclos consecutivos para remoção do amarantho sem perdas significativas na eficiência de adsorção.

6 CONCLUSÕES

Neste estudo, foram sintetizados dois poliuretanos expandidos (PUEs), o primeiro utilizando glicerol bruto (GB) e o segundo uma mistura de glicerina pura (GP) com óleo de rícino como substituintes total do polioliol de origem petrolífera. Em seguida os PUEs foram aplicados em estudos de adsorção do corante aniônico amaranço do meio aquoso.

Inicialmente, foram analisados o teor de glicerol livre (%) e índice de hidroxilas (I_{OH}) no rejeito de glicerol bruto, os quais foram respectivamente, 32% e 505,00 mg KOH g⁻¹. O valor de I_{OH} obtido para o GB foi inferior ao obtido para a GP (1746 mg KOH g⁻¹), no entanto, foram consistentes com resultados encontrados na literatura. Além disso, sabe-se que o glicerol bruto possui composição heterogênea e os resultados de glicerol livre de número de hidroxilas no rejeito podem variar.

Após a identificação do teor de glicerol livre e I_{OH} os poliuretanos foram sintetizados, e foram realizadas análises de IV-TF para identificar suas propriedades estruturais, termogravimetria, densidade aparente e pH_{pcz} .

A partir da análise dos espectros de IV-TF para os poliuretanos, foi possível observar modos vibracionais característicos de grupos uretanos, indicando que ambas as amostras de GB e GP reagiram com o isocianato, dando origem ao poliuretano, apesar de serem necessários ajustes em ambas formulações.

Para a termogravimetria os poliuretanos apresentaram perfis de degradação característicos de espumas de poliuretano, no entanto, o poliuretano sintetizado com a glicerina pura e óleo vegetal (PUE-Mist) mostrou-se mais estável termicamente em relação ao poliuretano de glicerol bruto (PUE-GB). Para o teste de densidade, PUE-GB apresentou densidade aparente superior a PUE-Mist os quais foram, respectivamente, 130,8 ± 1,77 Kg m⁻³ e 29,7 ± 1,53 Kg m⁻³.

O pH_{pcz} encontrado para PUE-Mist e PUE-GB foram, respectivamente, 6,23 e 7,15. Após a determinação do pH_{pcz} foram realizados testes de adsorção em temperatura ambiente e pH3 com as concentrações de amaranço variando seis faixas de contração entre 6, 12, 24, 36 e 48 mg L⁻¹.

Verificou-se que o sistema de adsorção atingiu o equilíbrio após 360 minutos para PUE-Mist e 720 minutos para PUE-GB, e que a variação na concentração inicial de corante influenciou a capacidade de adsorção (q_e) e o percentual de remoção (%) dos poliuretanos.

Foi observado que o aumento na concentração inicial de amaranço favoreceu q_e , e o fenômeno inverso foi observado para o percentual de adsorção, que apresentou melhores resultados para as menores concentrações de corante. Em ambos os casos, após o equilíbrio, PUE-GB apresentou maior capacidade de adsorção e melhor percentual de remoção em relação à PUE-Mist, respectivamente de 99% e 52,7%.

Os resultados experimentais obtidos pelos testes de adsorção foram ajustados aos modelos matemáticos de cinética e isoterma de adsorção. A partir dos coeficientes de determinação (R^2), foi possível verificar o melhor ajuste dos dados experimentais ao modelo de cinética de pseudo-segunda ordem para PUE-Mist e PUE-GB, sugerindo que a adsorção química predomina sobre a adsorção física.

Para o estudo de equilíbrio, o modelo de Langmuir obteve melhor ajuste para PUE-Mist ($R^2=0,981$) e PUE-GB ($R^2=0,997$), com capacidade máxima de adsorção ($q_{m\acute{a}x}$) de $0,390 \text{ mg g}^{-1}$ e $0,878 \text{ mg g}^{-1}$, respectivamente. O fator de separação obtido por esta isoterma indicada que adsorção é favorável para ambos os poliuretanos uma vez que os valores obtidos se encontram na faixa entre 0 e 1.

A partir do parâmetro $1/n$ obtido pela isoterma de Freundlich, foi possível confirmar que o processo de adsorção é favorável uma vez que os valores obtidos para o parâmetro $1/n$ encontram-se na faixa entre 1 e 10, sendo estes 4,90 e 4,08 para PUE-Mist e PUE-GB, respectivamente.

Em seguida, a influência do pH sobre o processo de adsorção foi analisada, variando os valores de pH entre 2 e 8, para a concentração de amaranço de 48 mg L^{-1} , em temperatura ambiente. A partir dos resultados obtidos, foi possível observar que os poliuretanos obtiveram melhor percentual de remoção em soluções de corante mais ácidas, uma vez que abaixo do valor do pH_{pcz} as superfícies dos poliuretanos adquirem carga positiva devido à protonação dos grupos NH das ligações de uretano, favorecendo a interação com o amaranço, que possui carga negativa, por meio de atração eletrostática.

Em valores de pH acima do pH_{pcz} , não ocorreu adsorção uma vez que a superfície dos poliuretanos adquire carga superficial negativa ocasionando a repulsão eletrostática com o corante que também possui carga negativa. A partir dos testes, conclui-se que o pH 2 foi o valor ótimo para a adsorção, e a diminuição do pH de 3 para 2 proporcionou um aumento na eficiência de adsorção em aproximadamente 30% para ambos os PUEs.

Após os testes de adsorção foram realizados testes de dessorção e reuso, os quais mostraram que os poliuretanos podem ser reutilizados por três ciclos consecutivos sem perder significativamente a eficiência de adsorção. Após o terceiro ciclo, os poliuretanos perderam aproximadamente 15% (PUE-Mist) e 13% (PUE-GB) de sua eficiência de adsorção.

Assim o presente estudo mostrou que a substituição do poliál derivado de petróleo pelo glicerol bruto possui um grande potencial para a aplicação na adsorção de corantes aniônicos em meio ácido, apesar de serem necessários ajustes na formulação do poliuretano. Além disso, sabe-se que a eficiência da capacidade de adsorção de um adsorvente pode ser melhorada com a adição de cargas e variando parâmetros como temperatura, pH, massa inicial de adsorvente.

7 PERSPECTIVAS FUTURAS

Como perspectivas futuras, sugere-se:

- Investigar processo de adsorção dos poliuretanos variando a temperatura, a massa inicial de adsorvente e incluindo o uso de cargas nos estudos, uma vez que estes parâmetros influenciam diretamente a capacidade de adsorção de um adsorvente;
- Realizar os testes com maior tempo de estudo que o realizado neste estudo para certificar o equilíbrio do processo de adsorção;
- Estudar o processo de sorção em pH básico empregando-se um surfactante, se necessário, para a remoção do corante;
- Realizar os mesmos estudos utilizando corantes catiônicos, a fim de verificar uma maior aplicação do poliuretano.

REFERÊNCIAS

AHMAD, R.; KUMAR, R. Adsorption of Amaranth Dye onto Alumina Reinforced Polystyrene. *Clean Soil Air Water*, vol. 39, n.1, pg. 74-82, 2011.

ALBA, K. D. Uma alternativa para a glicerina oriunda da produção do biodiesel: preparo de polióis e aplicação em adesivos poliuretânicos. *Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Rio Grande do Sul*, Instituto de Química. Porto Alegre, 2009.

ALMEIDA, M. L. B. Espumas Poliméricas Contendo Resíduo de Catalisador da Indústria de Petróleo como Adsorventes para Contaminantes Orgânicos Aquosos. *Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica*, Materiais e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais. UFMG: Belo Horizonte, 2017.

ALVES, A. P. Purificação de glicerol utilizando diferentes adsorventes: Análise térmica e termodinâmica. *Dissertação de Mestrado. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro*, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química. Rio de Janeiro, 2017.

ANITHA, M.; KAMARUDIN, S. K.; KOFLI, N.T. The potential of glycerol as a value-added commodity. *Chemical Engineering Journal*, vol. 295, pg.119-130, 2016.

BALDEZ, E. E.; ROBAINA, N. F.; CASSELLA, R. J. Employment of polyurethane foam for the adsorption of Methylene Blue in aqueous. *Journal of Hazardous Materials*, v. 159, n. 2-3, pg. 580-586, 2008.

BENKHAYA, S.; M'RABET, S.; EL HARFI, A. Classifications, properties, recent synthesis and applications of azo dyes. *Heliyon*, vol. 6, n.1, 2020.

BERRADI, M.; HSISSOU, R.; KHUDHAIR, M.; ASSOUG, M.; CHERKAOU, O.; EL BACHIRI, A.; EL HARFI, A. Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs. *Heliyon*, vol. 5, n.11, 2019.

BIODIESEL BR. Exportação brasileira de glicerina em 2021 traz 1,53 bilhão de reais para o Brasil. Disponível em: <<<https://www.biodieselbr.com/noticias/exportacao-brasileira-de-glicerina-em-2021-traz-1-53-bilhao-de-reais-para-o-brasil>>>. Acesso em: 2 fev. 2022.

BOWEN, H. J. M. Absorption by polyurethane foams: new method of separation. *Journal of Chemical Society*, pg. 1082-1085, 1970.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. *Resolução CONAMA 357/2005*. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento.

BRESOLIN, D. Poliuretanas obtidas em diferentes técnicas de polimerização oriunda de óleo de mamona modificado. *Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Santa Catarina*, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Florianópolis, 2014.

CARRIÇO, C. S.; FRAGA, T.; CARVALHO, V. E.; PASA, M. D. V. Polyurethane Foams for Thermal Insulation Uses Produced from Castor Oil and Crude Glycerol Biopolyols. *Molecules*, vol.22, n.7, 2017.

CHOL, C. G.; DHABHAI, R.; DALAI, A. K.; REANEY, M. Purification of crude glycerol derived from biodiesel production process: Experimental studies and techno-economic analyses. *Fuel Processing Technology*, vol.178, pg.78-87, 2018.

CYBULSKI, K.; TOMASZEWSKA-HETMAN, L.; RAKICKA, M.; JUSZCZYK, P.; RYWIŃSKA, A. Production of pyruvic acid from glycerol by *Yarrowia lipolytica*. *Folia Microbiologica*, vol. 64, pg. 809-820, 2019.

DEOLIN, M. H. S.; FAGNANI, H. M. C.; ARROYO, P. A.; BARROS, M. A. S. D. Obtenção do ponto de carga zero de materiais adsorventes. *Encontro Internacional de Produção Científica*, 8. Maringá, Paraná: Cesumar, 2013.

DUARTE NETO, J. F.; PEREIRA, I. D. S.; SILVA, V. C.; FERREIRA, H. C.; NEVES, G. A.; MENEZES, R. R. Study of equilibrium and kinetic adsorption of rhodamine B onto purified bentonite clays. *Cerâmica*, vol. 64, pg. 598-607, 2018.

GAMA, N. N.; COSTA, R. S. M.; BARROS-TIMMONS, A.; FERREIRA, A. Statistical evaluation of the effect of formulation on the properties of crude glycerol polyurethane foams. *Polymer Testing*, vol.56, pg.200-206, 2016.

GAMA, N. V.; FERREIRA, A.; BARROS-TIMMONS, A. Polyurethane Foams: Past, Present, and Future. *Materials*, vol.11, n.10, 2018b.

GAMA, N. V.; SILVA, R.; MOHSENI, F.; DAVARPANAH, A.; AMARAL, V. S.; FERREIRA, A.; BARROS-TIMMONS, A. Enhancement of physical and reaction to fire properties of crude glycerol polyurethane foams filled with expanded graphite. *Polymer Testing*, vol.69, pg.199-207, 2018a.

GAMA, N. V.; SOARES, B.; FREIRE, C. S. R.; BARROS-TIMMONS, A.; BRANDÃO, I.; SILVA, R.; NETO, C. P. Method for Production of Rigid Polyurethane Foams Using Unrefined Crude Glycerol. *Patent Application*, vol.107, n.711, 2014.

GAMA, N. V.; SOARES, B.; FREIRE, C. S. R.; SILVA, R.; FERREIRA, A.; BARROS-TIMMONS, A. Effect of unrefined crude glycerol composition on the properties of polyurethane foams. *Journal of Cellular Plastics*, vol.54, n.3, pg.633-649, 2018c.

GAMA, N.; SILVA, R.; CARVALHO, A. P. O.; FERREIRA, A. BARROS-TIMMONS, A. Sound absorption properties of polyurethane foams derived from crude glycerol and liquefied coffee grounds polyol. *Polymer Testing*, vol. 62, pg.13-22, 2017.

GÓES, M. M.; KELLER, M.; OLIVEIRA, V. M.; VILLALOBOS, L. D. G.; MORAES, J. C. G.; CARVALHO, G. M. Polyurethane foams synthesized from cellulose-based wastes: Kinetics studies of dye adsorption. *Industrial Crops and Products*, vol.85, pg. 149-158, 2016.

GOYAL, S.; HERNÁNDEZ, N. B.; COCHRAN, E. W. An update on the future prospects of glycerol Polymers. *Polymer International*, v.70, n.7, pg.911-917, 2021.

GUERRERO-CORONILLA, I.; MORALES-BARRERA, L.; CRISTIANI-URBINA, E. Kinetic, isotherm and thermodynamic studies of amaranth dye biosorption from aqueous solution onto water hyacinth leaves. *Journal of Environmental Management*, vol. 152, pg. 99-108, 2015.

HEJNA, A.; KOSMELA, P.; FORMELA, K.; PISZCZYK, Ł. N.; HAPONIUK, J. T. Potential applications of crude glycerol in polymer technology—Current state and perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 66, pg. 449-775, 2016.

HU, S.; LI, Y. Two-step sequential liquefaction of lignocellulosic biomass by crude glycerol for the production of polyols and polyurethane foams. *Bioresource Technology*, v.161, pg.410-415, 2014.

HU, S.; LUO, X.; WAN, C.; LI, Y. Characterization of crude glycerol from biodiesel plants. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol.60, n.23, pg.5915-5921, 2012.

IYYAPPAN, J.; BASKAR, G.; BHARATHIRAJA, B.; SARAVANATHAMIZHAN, R. Malic acid production from biodiesel derived crude glycerol using morphologically controlled *Aspergillus niger* in batch fermentation. *Bioresource Technology*, vol. 269, pg. 393-399, 2018.

JASIŪNAS, L.; MCKENNA, S. T.; BRIDŽIUVIENĖ, D.; MIKNIUS, L. Mechanical, Thermal Properties and Stability of Rigid Polyurethane Foams Produced with Crude-Glycerol Derived Biomass Biopolyols. *Journal of Polymers and the Environment*, vol.28, pg.1378-1389, 2020.

KHOLIF, A. E. Glycerol use in dairy diets: A systemic review. *Animal Nutrition*, vol. 5, pg. 209-216, 2019.

KOSMELA, P.; GOSZ, K.; Kazimierski, P.; HEJNA, A.; Haponiuk, J. T.; Piszczyk, L. Chemical structures, rheological and physical properties of biopolyols prepared via solvothermal liquefaction of *Enteromorpha* and *Zostera marina* biomass. *Cellulose*. vol. 26, pg. 5893 – 5912, 2019.

KOSMELA, P.; HEJNA, A.; FORMELA, K.; HAPONIUK, J. T.; Piszczyk, L. Biopolyols obtained via crude glycerol-based liquefaction of cellulose: their structural, rheological and thermal characterization. *Cellulose*. vol. 23, pg. 2929 – 2942, 2016.

KUMARI, S.; CHAUHAN, G. S.; MONGA, S.; KAUSHIK, A.; AHN, J. H. New lignin-based polyurethane foam for wastewater treatment. *RSC Advances*, vol. 6, n.81, 2016.

LEE, X. J.; ONG, H. C.; OOI, J.; YU, K. L.; THAM, C. C.; CHEN, W. H.; OK, Y. S. Engineered macroalgal and microalgal adsorbents: Synthesis routes and adsorptive performance on hazardous water contaminants. *Journal of Hazardous Materials*, vol.423, 2021.

LI Y.; ZHOU, Y. *Methods for producing polyols using crude glycerin*. Patent US 8022257 B2, USA, 2011b.

LI Y.; ZHOU, Y.; LUBGUBAN, A. *Methods for producing polyols and polyurethanes*. Patent US20110054059 A1, USA, 2011a.

LUO, X.; HU, S.; ZHANG, X.; LI, Y. Thermochemical conversion of crude glycerol to biopolyols for the production of polyurethane foams. *Bioresource Technology*, vol. 139, pg. 323-329, 2013.

MARU, B. T. LÓPEZ, F.; KENGEN, S. W. M; CONSTANTÍ, M. MEDINA, F. Dark fermentative hydrogen and ethanol production from biodiesel waste glycerol using a co-culture of *Escherichia coli* and *Enterobacter* sp. *Fuel*, vol.186, pg.375-384, 2016.

MATTOS, A. P. Caracterização termoquímica do glicerol bruto e aproveitamento energético da queima do glicerol em uma planta de médio porte de produção de biodiesel. *Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Itajubá*. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Universidade Federal de Itajubá: Itajubá, 2014.

MENDIETA-RODRÍGUEZ L. S.; GONZÁLEZ-RODRÍGUEZ, L. M.; ALCARAZ-ESPINOZA, J. J.; CHÁVEZ-GUAJARDO, A. E.; MEDINA-LLAMAS, J. C. Synthesis and characterization of a polyurethane-polyaniline macroporous foam material for methyl orange removal in aqueous media. *Materials today Communication*, vol. 26, pg. 102-155, 2021.

MISCENCO, D. Recuperação e valorização de glicerol bruto da produção de biodiesel a partir de óleos alimentares usados. *Tese de Doutorado – CEM – Computacional, Statistics and Materials*, Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade de Coimbra, Coimbra, 2016.

MOAWED, E. A.; ABULKIBASHB, A. B.; EL-SHAHATC, M. F. Synthesis and characterization of iodo polyurethane foam and its application in removing of aniline blue and crystal violet from laundry wastewater, *Journal of Taibah University for Science*, vol. 9, n. 1, pg. 80-88, 2015. Disponível em: <<https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1016/j.jtusci.2014.07.003>>. Acesso em: 5 jan. 2021.

MOHAMMADPOUR, R.; SADEGHI, G. M. M. Effect of Liquefied Lignin Content on Synthesis of Bio based Polyurethane Foam for Oil Adsorption Application. *Journal of Polymers and the Environment*, vol.28, pg.892-905, 2020.

MUNAGAPATI, V. S.; WEN, H. Y.; VIJAYA, Y.; WEN, J. C.; WEN, J. H.; TIAN, Z. Removal of anionic (Acid Yellow 17 and Amaranth) dyes using aminated avocado (*Persea americana*) seed powder: adsorption/desorption, kinetics, isotherms, thermodynamics, and recycling studies. *International Journal of Phytoremediation*. vol. 23, n. 9, 2021.

NAMBELA, L.; HAULE, L. V.; MGANI, QUINTINO. A review on source, chemistry, green synthesis and application of textile colorants. *Journal of Cleaner Production*, vol. 246, 2020.

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

OLIVEIRA, J. M. S. Aplicação de areação intermitente para a degradação de corante azo por consórcio microbiano obtido de florestas tropicais. *Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento – Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo*, 2019.

PACIOREK-SADOWSKA, J.; BOROWICZ, M.; CZUPRYNSKI, B.; ISBRANDT, M. Effect of Evening Primrose Oil-Based Polyol on the properties of rigid polyurethane-polyisocyanurate foams for thermal insulation. *Polymers*, vol. 10, n. 12, 2018.

PANDURANGAN, P.; BHAVISHA, V.; SHARMILY, G. J.; NERELLA, S. K.; DHANA, M.; GOPAKUMARAN, N. Adsorption of Amaranth Dye from Aqueous Solution Using Environmental Friendly Biosorbents-eggshell Powder. *Pakistan Journal of Biological Sciences*, vol. 21, pg. 414-422, 2018.

PEIXOTO, F.; MARINHO, G.; RODRIGUES, K. Corantes textéis: uma revisão. *Holos*, vol. 5, n. 29, 2013.

PLASTICS INSIGHTS. Polyurethane Production, Pricing and Market Demand. *Plastics Insights*, 2019. Disponível em: <<https://www.plasticsinsight.com/resin-intelligence/resin-prices/polyurethane/>>. Acesso em: 7 jan. 2021.

PROCÓPIO, A. M. S. Avaliação da eficiência de remoção do hormônio 17 α -etinilestradiol (EE2) em águas utilizando como biossorvente um resíduo agroindustrial. *Dissertação de Mestrado - Pós-Graduação Multicêntrico em Química*. Universidade Federal de Itajubá, 2017.

PYLE, D. J.; GARCIA, R. A.; WEN, Z.; Producing Docosahexaenoic Acid (DHA)-Rich Algae from Biodiesel-Derived Crude Glycerol: Effects of Impurities on DHA Production and Algal Biomass Composition. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, vol.56, pg.3933-3939, 2008.

QI, X.; ZHANG, Y.; CHANG, C.; LUO, X.; LI, Y. Thermal, Mechanical, and Morphological Properties of Rigid Crude Glycerol-Based Polyurethane Foams Reinforced with Nanoclay and Microcrystalline Cellulose. *European Journal of Lipid Science and Technology*, vol. 120, n.5, 2018.

RAMALINGAM, G.; PACHAIAPPAN, R.; KUMAR, P. S.; DHARANI, S.; RAJENDRAN, S.; VO, D. V. N.; HOANG, T. K. Hybrid metal organic frameworks as an Exotic material for the photocatalytic degradation of pollutants present in wastewater: A review. *Chemosphere*, vol. 288, 2021.

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

RIVALDI, J. D.; DUARTE, L. C.; RODRIGUES, R. D. C. L.; FILHO, H. J. I. Valorization of glycerol from biodiesel industries as a renewable substrate for co-producing probiotic bacteria biomass and acetic acid. *Biomass Conversion and Biorefinery*, vol. 7, pg.81-90, 2017.

RODRIGUES, C. V.; SANTANA, K. O.; NESPECA, M. G.; OLIVEIRA, J. E.; SANDRA MAINTINGUER, IMACULADA. Crude glycerol by transesterification process from used cooking oils: Characterization and potentialities on hydrogen bioproduction. *International Journal of Hydrogen Energy*, vol.41, n.33, 2016.

RUTHVEN, D.M. *Principles of adsorption and adsorption process*. John Wiley & Sons, U.S.A., 1984.

SANTOS, O. S. H.; COELHA DA SILVA, M.; YOSHIDA, M. I. Synthesis and performance of different polyurethane foams as oil sorbents. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 134, n.41, 2017.

SANTOS, T. M.; PEREIRA, D. F.; SILVA, G. F.; Purificação da glicerina bruta obtida a partir da produção de biodiesel. *Engenharia Ambiental – Espírito Santo do Pinhal*. vol. 10, n. 4, pg. 131-147, 2013.

SARAVANAN, P.; JOSEPHRAJ, J.; PUSHPA, B.; THILLAINAYAGAM, B. P. A comprehensive analysis of biosorptive removal of basic dyes by different biosorbents. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, vol.16, 2021.

SARDON, H.; MECERREYES, D.; BASTERRETXEA, A.; AVÉROUS, L.; JEHANNO, C. From Lab to Market: Current Strategies for the Production of Biobased Polyols. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 9, n.32, pg.10664-10667, 2021.

SCHIO, R. R.; ROSA, B. C.; GONÇALVES, J. O.; PINTO, L. A. A.; MALLMANN, E. S.; DOTTO, G. L. Synthesis of a bio-based polyurethane/chitosan composite foam using ricinoleic acid for the adsorption of Food Red 17 dye. *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 121, pg. 373-380, 2019.

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

SHIN, S. R.; KIM, H.N.; LIANG, J. Y.; LEE, S. H.; LEE, D. S. Sustainable rigid polyurethane foams based on recycled polyols from chemical recycling of waste polyurethane foams. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 136, n. 35, 2019.

SHIRKE, A. G.; PAREKH, P.; DHOLAKIYA, B.; KUPERKAR, K. Kinetics, Thermodynamics, and Isothermic Evaluation in Sorption Study of Hazardous Dye Using Sodium Dodecylsulfate Physically Impregnated in Polyester-Type Polyurethane Foam. *Journal of Surfactants and Detergents*, vol. 21, n.2, pg.187-196, 2018.

SHUFEN, L.; ZHI, J.; KAIJUN, Y. Studies on the thermal behavior of polyurethanes. *Polymer Plastic Technology Engineering*, vol. 45, pg.95–108, 2006.

SILVA, V. R. D. Espumas rígidas de poliuretano baseadas em óleos vegetais utilizando rejeitos industriais inorgânicos como carga e retardante de chamas. *Tese de Doutorado – Universidade Federal de Minas Gerais*, Belo Horizonte, 2013.

SILVEIRA NETA, J. J. Síntese e caracterização de poliuretano à base de *Mabea fistulifera Mart.* e sua utilização para remoção de corantes têxteis. *Tese de Doutorado - Universidade Federal de Viçosa: Viçosa*, 2011.

SÍMON, A. M.; BORREGUERO, A. L.; RODRÍGUEZ, J. F. Recycling of polyurethanes from laboratory to industry, a journey towards the sustainability. *Waste Management*, vol. 76, pg. 147-171, 2018.

STANDARD, B. Plastics - Polyols for Use in the Production of Polyurethane: Determination of Hidroxil Number, v. B.S ISO 14900:2001. UK, 2001.

URAM, K.; PROCIAK, A.; KURANSKA, M. Influence of the Chemical structure of rapeseed oil-based polyols on selected properties of polyurethane foams. *Polimery*, vol. 65, n. 10, 2020.

VALE, M.; MATEUS, M. M.; SANTOS, R. G.; CASTRO, C. N.; SCHRIJVER, A.; BORDADO, J. C.; MARQUES, A. C. Replacement of petroleum-derived diols by sustainable biopolyols in one component polyurethane foams. *Journal of Cleaner Production*, vol. 212, pg. 1036-1043, 2019.

VALENÇA, R. L.; SOBRINHO, A. G. S.; ROMANZINI, E. P.; ANDRADE, N.; BORGHI, T. H.; ZEOLA, N. M. B. L.; CIRNE, L. G. A.; OLIVEIRA, V. S. Peanut meal and crude glycerin in lamb diets: Meat quality and fatty acid profile. *Small Ruminant Research*, vol.185, 2020.

VEIGA, S.; FACCIO, R.; ROMERO, M.; BUSSI, J. Utilization of waste crude glycerol for hydrogen production via steam reforming over Ni–La–Zr catalysts. *Biomass and Bioenergy*, vol.135, 2020.

VILAR, W. *Livro Química e Tecnologia dos Poliuretanos*. 3 ed. Editor: Vilar Consultoria, Rio de Janeiro, 2005. Disponível em: <<https://www.poliuretanos.com.br/>>. Acesso em: 06 abril 2020.

WANG, W.; WANG, D.; XIA, B.; LI, T.; WANG, T.; ZHANG, X.; BAI, H.; CHEN, M.; DONG, W. Rigid polyurethane foams based on dextrin and glycerol. *Industrial Crops and Products*. vol. 177, 2022.

XIE, B.; SHAN, C.; XU, Z.; LI, X.; ZHANG, X.; CHEN, J.; PAN, B. One-step removal of Cr (VI) at alkaline pH by UV/sulfite process: Reduction to Cr (III) and in situ Cr (III) precipitation. *Chemical Engineering Journal*, vol. 308, pg.791-797, 2017.

ZHENG, J.; DU, L.; GAO, P.; CHEN, K.; MA, L.; LIU, Y.; YOU, S. Mino-modified biomass for highly efficient removal of anionic dyes from aqueous solutions, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 119, pg. 136-145, 2021.

