UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI

CAMPUS ALTO PARAOPEBA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ESPUMAS DE POLIURETANO DERIVADAS DE ÓLEOS VEGETAIS

DEBORAH VIEIRA MIRANDA

OURO BRANCO - MG

2023

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI
CAMPUS ALTO PARAOPEBA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Deborah Vieira Miranda

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ESPUMAS DE POLIURETANO DERIVADAS DE ÓLEOS VEGETAIS

Dissertação apresentada como pré-requisito para a obtenção do grau de mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de São João Del-Rei.

Orientadora: Profa.º Dra. Cristiane Medina Finzi-Quintão
Co-orientador: Prof.º Dr. Eduardo Prado Baston

OURO BRANCO – MG
2023

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

NOMEAÇÃO Nº 67 / 2023 - PPGEQ (13.13)

Nº do Protocolo: 23122.033299/2023-01

Ouro Branco-MG, 25 de agosto de 2023.

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE **DEBORAH VIEIRA MIRANDA**, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI, EM 14 DE AGOSTO DE 2023.

BANCA EXAMINADORA:

(Assinado digitalmente em 27/08/2023 11:53)
CRISTIANE MEDINA FINZI QUINTAO
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
PROEN (12.00)
Matrícula: 1861356

(Assinado digitalmente em 25/08/2023 13:50)
RENATA CAROLINA ZANETTI LOFRANO
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
DEQUI (12.29)
Matrícula: 1491686

(Assinado digitalmente em 28/08/2023 10:23)
KÁTIA MONTEIRO NOVACK
ASSINANTE EXTERNO
CPF: 793.997.467-04

Visualize o documento original em **https://sipac.ufsj.edu.br/public/documentos/index.jsp** informando seu número: **67**, ano: **2023**, tipo: **NOMEAÇÃO**, data de emissão: **25/08/2023** e o código de verificação: **48bf257278**

Ficha catalográfica elaborada pela Divisão de Biblioteca (DIBIB)
e Núcleo de Tecnologia da Informação (NTINF) da UFSJ,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

M672p

Miranda, Deborah Vieira.
PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ESPUMAS DE POLIURETANO DERIVADAS DE ÓLEOS VEGETAIS / Deborah Vieira Miranda ; orientadora Cristiane Medina Finzi-Quintão; coorientador Eduardo Prado Baston. -- Ouro Branco, 2023.
72 p.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) -- Universidade Federal de São João del-Rei, 2023.

1. Polímeros. 2. Oleos vegetais. 3. Poliuretano. 4. Espumas de poliuretano. I. Medina Finzi-Quintão, Cristiane , orient. II. Prado Baston, Eduardo , co orient. III. Título.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus pela oportunidade de viver esses meses de constante aprendizado, pois foi uma experiência de extrema importância em minha vida. O desenvolvimento deste trabalho contou com o apoio e colaboração de diversas pessoas. Agradeço aos meus pais e irmãs por terem me apoiado sempre ao longo da minha trajetória acadêmica e me incentivado a buscar sempre meu crescimento profissional, é a eles que dedico esse trabalho! Agradeço ao Felipe pela parceria, ajuda e incentivo, em todos os momentos. Agradeço também, imensamente, à professora Cristiane Finzi por ter estado comigo durante todo esse período, me ajudando e me motivando constantemente. O mundo acadêmico seria melhor se todos os professores fossem iguais a ela! Agradeço também a Mariana Simões, por prestar um auxílio fundamental do início ao fim desse trabalho, me ajudando imensamente e aos colegas que colaboraram com as análises em laboratório, Matheus e Kevin.

Agradeço também aos professores Igor e Fabiano pela ajuda em análises importantes, à Universidade Federal de São João Del-Rei pela oportunidade e pela infraestrutura disponibilizada aos alunos, em especial nos laboratórios do prédio de mestrado, e à CAPES e à FAPEMIG pelo auxílio durante o meu mestrado.

RESUMO

As espumas de poliuretano são sintetizadas a partir de um isocianato e um poliol com adição de catalisadores, surfactantes, expansores de cadeia polimérica, entre outros compostos. Os polióis sintetizados a partir de óleos vegetais são uma alternativa biodegradável e de baixo custo, que têm mostrado resultados satisfatórios como precursores para a síntese de poliuretanos. Neste trabalho, a síntese dos polióis foi feita a partir dos óleos de palma, soja de 24 horas de aquecimento e linhaça, utilizando-se a metodologia de hidroxilação per ácido *in situ*. Os testes físico-químicos (índice de iodo, índice de acidez e índice de hidroxilas) foram realizados em todos os óleos e polióis. O índice de hidroxila aumentou de 22 para 145 mgKOH. g^{-1}, de 39 para 107 mgKOH. g^{-1} e de 31 para 117 mgKOH. g^{-1} para óleo e poliól de palma, soja e linhaça, respectivamente, comprovando a funcionalização. Além disso, o índice de iodo, que se relaciona ao teor de duplas ligações, reduziu em todos os casos. Os sinais de espectroscopia por infravermelho mostraram a presença de uma banda na região de 3400 cm^{-1}, não observada em espectros dos óleos *in natura*, que indica a presença do agrupamento hidroxila (OH). As três espumas foram produzidas e caracterizadas por medidas de dureza, densidade aparente, Análise Térmica (TG/DSC), Difratometria de Raio-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A temperatura T*onset* para as espumas foi de 262 ºC para a palma, 279 ºC para a soja e 292 ºC para a linhaça, indicando menor estabilidade térmica para espuma de palma. Os difratogramas das espumas indicaram o perfil característico de materiais amorfos e semelhantes às encontradas na literatura para poliuretanos biodegradáveis. As análises MEV mostraram que as três espumas apresentam heterogeneidade em sua estrutura morfológica e presença de células abertas. Em teste de imersão, a espuma mostrou capacidade de sorção superior em óleo, com maior afinidade por compostos hidrofóbicos, sendo a funcionalização química desses materiais estudada como uma alternativa a fim de torna-los viável para adsorção de compostos variados. As três espumas foram produzidas com sucesso a partir de polióis de origem 100% vegetal e, pelos testes realizados, se mostraram materiais promissores para aplicações como materiais de amortecimento em calçados e estofados ou como materiais adsorventes no contexto de remoção de poluentes.

Palavras-chaves: *Óleos vegetais, Polióis vegetais, Espumas de poliuretano.*

ABSTRACT

Polyurethane foams are synthesized from an isocyanate and a polyol, with the addition of catalysts, surfactants, polymeric chain expanders, among other compounds. Polyols synthesized from vegetable oils are a biodegradable and low-cost alternative, which has been showing satisfactory results as precursors for the synthesis of vegetable-based polyols. In this work, the synthesis of polyols was made from palm oil, soybean oil after 24 hours of heating and linseed oil, using the *in situ* per-acid hydroxylation methodology. Physical-chemical tests (iodine value, acid value and hydroxyl value) were performed on all oils and on their polyols. The hydroxyl index increased from 22 to 145 mgKOHg^{-1}, from 39 to 107 mgKOH$g^{-1}$and from 31 to 117 mgKOHg^{-1} for palm, soybean and linseed oil and polyol, respectively, proving the functionalization. Furthermore, the iodine value, which is related to the amount of double bonds, reduced in all cases. Infrared Spectroscopy showed the presence of a band in the region of 3400 cm^{-1}, which is not observed in spectra of *in natura* oils, and indicates the presence of the hidroxyl group. The three foams were successfully produced from 100% vegetable polyols and were characterized by measurements of hardness, bulk density, Thermal Analysis (TG/DSC), X-Ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM). The T*onset* temperature for the foams was 262 ºC, 279 ºC and 292 ºC for palm, soybean and linseed foams, respectively, indicating lower thermal stability for palm foam. The XRD curves have showed a characteristic profile of predominantly amorphous material and similarities to those found in the literature for biodegradable polyurethanes. SEM analysis showed that the three foams showed heterogeneity in their cellular structure and the presence of open cells. In an immersion test, the foam showed superior sorption capacity in oil, with greater affinity for hydrophobic compounds and the chemical functionalization of these materials was studied as an alternative in order to make them viable for the adsorption of various compounds. The three foams were successfully produced from polyols of 100% vegetable origin and, based on the tests carried out, proved to be promising materials for applications as cushioning materials in footwear and mattresses or as adsorbent materials in the context of removing pollutants.

Keywords: *Vegetable oils, polyol, Polyurethane foams.*

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS **III**

LISTA DE TABELAS **IV**

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS **V**

1. INTRODUÇÃO **13**

2. OBJETIVOS **14**

2.1 Objetivo Geral 14

2.2 Objetivos Específicos 14

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 15

3.1. Poliuretanas 15

3.2. Óleos Vegetais 17

3.2.1 Óleo de Palma 20

3.2.2 Óleo de Soja 21

3.2.3 Óleo de Linhaça 23

3.3 Polióis 24

3.4 Espuma Uretânica 27

3.5 Espumas flexíveis como materiais adsorventes 28

4. MATERIAIS E MÉTODOS **30**

4.1. Materiais 30

4.2. Métodos 31

4.2.1 Tratamento do óleo de soja residual 31

4.2.2 Hidroxilação perácido *in situ* 31

4.2.3 Índices físico-químicos dos óleos e polióis 32

4.2.3.1 Índice de Iodo 32

4.2.3.2 Índice de Acidez 32

4.2.3.3 Índice de Hidroxila 33

4.2.4 Formulação da espuma uretânica 34

4.2.5 Análise cromatográfica dos polióis 34

4.2.6 Análise espectroscópica de polióis 35

4.2.7 Densidade aparente das espumas 35

4.2.8 Dureza das espumas 35
4.2.9 Análises térmicas das espumas 35
4.2.10 Difração de Raio X (DRX) 35
4.2.11 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) 36
4.2.12 Testes de imersão da espuma em água e em óleo. 36

5. RESULTADOS 36

5.1 Óleos e Polióis 36

5.1.1 Análise físico-química dos óleos e Polióis 36

5.1.2 Cromatografia de permeação em gel (GPC) 38

5.1.3 Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) 39

5.2 Espumas de Poliuretano 40

5.2.1 Dureza 41

5.2.2 Densidade Aparente 43

5.2.3 Análise térmica 44

5.2.3.1 Termogravimetria (TG) 44

5.2.4 Difratrometria de Raio-X (DRX) 47

5.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 49

5.2.6 Testes de imersão da espuma em água e em óleo 51

6. CONCLUSÕES 56

7. SUGESTÕES PARA CONTINUIDADE DO TRABALHO 58

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 59

Lista de Figuras

Figura 1: Reação de síntese de poliuretano a partir de um isocianato e um poliól (Adaptado: Das & Mahanwar, 2020). 16

Figura 2: Esquema de representação dos principais ácidos graxos (Adaptado: MONTEAVARO, 2005). 19

Figura 3: Figura 3: Representação esquemática das estruturas das moléculas dos óleos de palma (a), soja (b) e linhaça (c) (POLACZEK, *et.al*., 2021; PETROVIC, *et.al*., 2008; CZLONKA, *et.al*., 2018 19

Figura 4: Metodologia de hidroxilação per ácido *"in situ"* (Adaptado: FERRARO, 2017; CAVALCANTE, et. al. 2016) 26

Figura 5: Espectros FTIR da amostra de poliól de óleo de Palma (a), Soja com 24 hrs de aquecimento (b) e Linhaça (c). 40

Figura 6: Espuma de palma(a), soja(b) e linhaça (c) produzidas 41

Figura 7: Termogramas das espumas de palma, soja e linhaça. 46

Figura 8: Curvas DTG das espumas de palma, soja e linhaça. 47

Figura 9: DRX espuma de palma (a), soja (b) e linhaça (c). 48

Figura 10: MEV das espumas de palma (a), soja (b) e linhaça (C). 50

Lista de Tabelas

Tabela 1. Proporção percentual de ácidos saturados e insaturados nos óleos de palma, soja e linhaça. 18

Tabela 2. Teste de imersão da espuma em óleo e água 36

Tabela 3. Índices físico-químicos dos óleos e polióis. 37

Tabela 4. Dureza Shore C das espumas de poliuretano produzidas com óleo de palma, soja e linhaça. 41

Tabela 5. Densidade aparente das espumas de poliuretano produzidas com óleo de palma, soja e linhaça. 43

Tabela 6: Evento envolvido por faixa de temperatura para os PUs (GURGEL, *et al*. 2021). 46

Tabela 7: Resultados do teste de imersão da espuma de linhaça em água e óleo. 52

Tabela 8: Revestimentos em espumas de poliuretano para otimização de suas características adsorventes. 54

Tabela 9: Trabalhos que produzem espumas de poliuretano com tamanho de células, densidade e dureza similares aos das espumas produzidas no presente trabalho. 55

Lista de Abreviaturas e Símbolos

PU - Poliuretano

OV - Óleos vegetais

FTIR - Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier

MDI - 4,4 - difenilmetano diisocianato

TDI - Tolueno diisocianato

OH - Hidroxila

II - Índice de iodo

IOH - Índice de hidroxilas

IA - Índice de acidez

TG - Termogravimetria

DTG – Termogravimetria derivada

DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial

DRX - Difração de Raio-X

RMN- Ressonância Magnética Nuclear

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

1. INTRODUÇÃO

Os poliuretanos (PUs) são uma classe de polímeros cujas aplicações podem ocorrer em diversos segmentos industriais, como na indústria moveleira, automobilística e de construção civil (KAUR *et al.*, 2022). Os PUs são obtidos através da reação entre um diisocianato com um poliol de origem petroquímica ou renovável (COSTA, 2007). A versatilidade dos PUs está relacionada à reatividade dos grupos isocianatos e às inúmeras combinações possíveis entre os polióis, poliisocianatos e aditivos (ENGELS *et al*., 2013).

De acordo com a literatura, os materiais poliméricos podem ser produzidos a partir de fontes renováveis, em substituição às matérias-primas de base petroquímica. Os óleos vegetais (OVs) podem ser utilizados como precursores da síntese dos polióis utilizados na produção de poliuretanos (FERRARO, 2017). Os OVs usados como matérias-primas podem favorecer a redução da produção de resíduos durante a fase de processamento, além de outras vantagens como biodegradabilidade, abundância e baixo custo de produção e processamento (COSTA, 2007). A substituição total ou parcial de polióis de origem petroquímica por polióis de base vegetal tem sido muito discutida na literatura visando desenvolver uma produção mais sustentável, com redução de impactos ambientais, como a emissão de gases responsáveis pelo efeito estufa (ACIK, *et al.*, 2018, CZŁONKA *et al*., 2018, ZHANG & CHEN, 2020).

Os poliuretanos podem se apresentar sob a forma de espumas rígidas ou flexíveis, além de adesivos, elastômeros, entre outros compostos (DAS & MAHANWAR, 2020). As espumas rígidas de PU apresentam excelentes propriedades para isolamento térmico, além de alta resistência estrutural, sendo utilizadas, por exemplo, como materiais de construção e em refrigeradores e freezers domésticos (LOPES & BECKER, 2012; CALVO-CORREAS *et al*., 2015). As espumas flexíveis, por sua vez, apresentam estrutura celular, tamanho e densidade de célula diferentes. Possuem estrutura de células abertas, são permeáveis ao ar e podem ser reversíveis à deformação (ZHANG & CHEN, 2020) Essas espumas são utilizadas como materiais de amortecimento e em aplicações variadas do setor moveleiro, de colchões, de embalagens, entre outros (KAUR *et al*. 2022).

De acordo com a literatura, as características estruturais da espuma, como porosidade, flexibilidade e memória de forma, permitem aplicações como materiais de amortecimento em setores como o de calçados e o moveleiro, além de sua utilização como materiais adsorventes, no contexto de remoção de substâncias em sistemas aquosos contaminados com herbicidas,

corantes, óleos e graxas, entre outros compostos. (VINHAL *et al*., 2017; DA SILVEIRA NETA *et al*., 2011; ALI & HASSANIN, 2021; FENNER *et al*., 2016).

Neste projeto, propõe-se a síntese de espumas flexíveis de poliuretano, produzidas à base de três óleos vegetais (palma, soja e linhaça), bem como o estudo das características das espumas formuladas. Os óleos escolhidos para a produção das espumas apresentam diferentes teores de insaturação: baixo (palma); médio (soja) e alto (linhaça). Os três óleos foram escolhidos considerando-se que as estruturas dos óleos vegetais influenciam nas características dos polióis, podendo impactar também nas características das espumas de poliuretano.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Produzir polióis e espumas de poliuretano, a partir dos óleos de palma, soja e linhaça, analisar suas características e estudar o potencial dessas espumas.

2.2 Objetivos Específicos

1. Produzir polióis do óleo de palma, soja e linhaça, usando a metodologia de hidroxilação perácido *in situ*;
2. Caracterizar os polióis produzidos por testes físico-químicos e espectroscopia;
3. Produzir espumas de poliuretano pelo método *"one shot";*
4. Caracterizar morfológica, térmica, física e mecanicamente as espumas produzidas pelas técnicas de microscopia, termogravimetria, análises de densidade aparente e dureza;

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

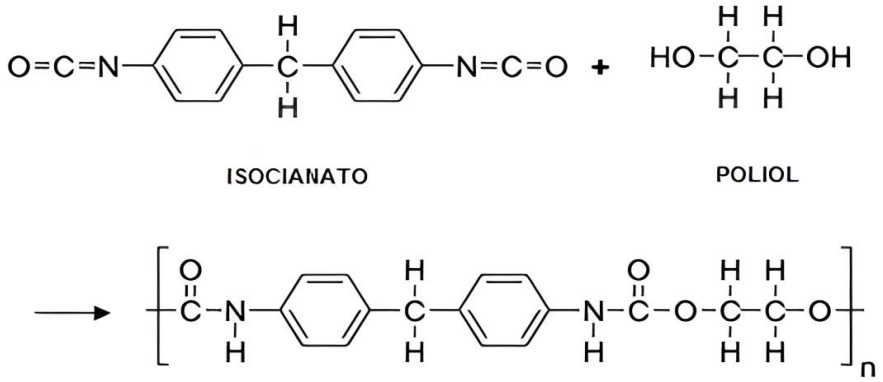
3.1 Poliuretanos

Os polímeros são macromoléculas compostas de unidades estruturais repetidas (meros), conectadas entre si por ligações covalentes (VISHAKHA *et al*., 2012). As estruturas moleculares são formadas por cadeias carbônicas, compostas por átomos de carbono, hidrogênio, e outros elementos não metálicos, tais como oxigênio e nitrogênio (CALLISTER & RETHWISCH, 2012). Existem diferentes formas de classificar os polímeros, entre elas a classificação quanto à sua natureza: naturais ou sintéticos; quanto à sua biodegradabilidade e quanto à sua aplicação final (BHATIA, 2016). Os polímeros podem ser plásticos, elastômeros (ou borrachas), fibras, revestimentos, adesivos, espumas ou filmes. Podendo um mesmo polímero ser utilizado em mais de uma dessas aplicações, dependendo de suas propriedades (CALLISTER & RETHWISCH, 2012).

Os polímeros podem ser sintetizados a partir de materiais de origem fóssil ou a partir de matérias-primas de fontes renováveis. Porém, os de origem fóssil possuem elevada resistência à degradação, logo podem precisar de centenas de anos para a sua completa decomposição, levando à contaminação ambiental (SILVA, 2014). Dessa forma, a indústria de polímeros tem sido pressionada a desenvolver uma produção mais sustentável e buscar soluções inovadoras do ponto de vista ambiental (FRIDRIHSONE *et al*., 2020). As vantagens ambientais da utilização de biorrecursos incluem a redução do consumo de energia durante o processo de produção e a redução da emissão de gases responsáveis pelo efeito estufa (redução da pegada de carbono - *carbon footprint*) (ELING & TOMOVIC &SCHADLER, 2020; PARCHETA & DATTA, 2017).

Em 1937, na Alemanha, Otto Bayer e colaboradores foram os pioneiros na síntese de poliuretanos, uma classe de polímeros sintetizada a partir da reação entre polióis, que contêm hidroxilas, e uma molécula de isocianato, composta por grupos característicos NCO (Figura 1). O método de produção atual de poliuretano é baseado na reação entre polióis e isocianatos, mas com a adição de outros compostos como catalisadores e surfactantes (LLIGADAS *et al*., 2010).

Figura 1: Reação de síntese de poliuretano a partir de um isocianato e um poliól (Adaptado: Das & Mahanwar, 2020).



A formação do PU a partir de seus monômeros se dá através de uma reação de condensação, com formação de um grupo carbamato, que caracteriza os poliuretanos (ULIANA, 2018). Segundo Callister e Rethwisch (2012) a polimerização por condensação consiste na formação de polímeros por reações químicas intermoleculares e existe geralmente um subproduto que é eliminado, tal como a água (CALLISTER & RETHWISCH, 2012).

Devido à grande variedade possível de formulações, os PUs se diferem de outros polímeros presentes no mercado, pois permitem ao fabricante adaptar o produto de acordo com suas necessidades, sendo altamente versáteis (Das & Mahanwar, 2020). Aplicados em diversas áreas da indústria de transformação, os poliuretanos representam a quinta maior produção de polímeros na Europa e a sétima no mundo (CALVO-CORREAS *et al*., 2021). Podem ser encontrados, principalmente, como espumas rígidas e flexíveis, elastômeros, adesivos e revestimentos (BOROWICZ *et al*., 2020).

No intuito de aumentar a produção de poliuretanos de origem vegetal, muitos estudos têm sido desenvolvidos na área, que corroboram a viabilidade e a aplicabilidade desses compostos (ACIK *et al*., 2018; AHMAD et al., 2019; SANTOS *et al*., 2017). Boas propriedades de desempenho têm sido alcançadas e as formulações com fontes vegetais na síntese dos PUs dependem da aplicação desejada (MOKHTARI et al., 2021; KAUR *et al*., 2022).

Rocha e colaboradores (2013) desenvolveram poliuretanos utilizando óleo de mamona, a fim de conseguir um substituto do polibutadieno líquido hidroxilado (PBLH) (ROCHA, *et al*., 2013). O PBLH é um poliol capaz de suportar altos carregamentos de materiais particulados sem alterar significativamente suas propriedades mecânicas, tendo sido muito utilizado na

obtenção da matriz polimérica de combustíveis e propelentes sólidos de motores-foguete e artefatos militares. Os autores apresentaram os resultados da síntese de um elastômero a base de óleo de mamona, com as características necessárias para compor a matriz polimérica do combustível/propelente sólido e com características similares a PBLH, uma matéria prima não biodegradável. As técnicas de caracterização mostraram valores de entalpias similares para ambos, o que implica dizer que o *blinder* de óleo de mamona apresentará um comportamento em sua combustão similar aos baseados em PBLH. Os resultados permitiram concluir que foi possível à obtenção de sistemas de poliuretano com base no óleo de mamona capazes de serem utilizados como matriz polimérica de propelentes e combustíveis para compósitos sólidos de foguetes e mísseis táticos, sendo uma alternativa biodegradável e de fácil acesso ao PBLH.

A literatura apresenta resultados de estudos que utilizam óleos vegetais, como o óleo de canola, milho, soja e mamona na síntese de polióis para produção de poliuretano, em substituição aos polióis de origem petroquímica (GAMA & FERREIRA & TIMMONS, 2018). Os óleos podem apresentar funcionalidade limitada, entretanto, a presença dos grupos éster e alcenos no triglicerídeo permitem sua funcionalização (ACIK *et al.*, 2018) Um dos principais desafios da indústria de poliuretanos é o desenvolvimento de polióis alternativos e de base vegetal, que resultem em materiais com qualidade equivalente e que sejam economicamente viáveis (CZŁONKA *et al*., 2018).

Zhang e Chen (2020) desenvolveram uma espuma de PU utilizando diferentes teores de óleo de palma, a fim de substituir o poliol tradicional (ZHANG & CHEN, 2020). De acordo com os autores, o teor de óleo vegetal na formulação provoca mudanças na microestrutura das espumas e, consequentemente, na sua densidade, o que levou ao aumento da resistência à compressão (chegando a 21,8 KPa) e do coeficiente de absorção de som em baixas frequências (chegando a $\alpha = 0.510$). Esses resultados foram obtidos para as espumas modificadas com cerca de 40% em peso do poliol de óleo de palma e, além de comprovarem a eficácia de óleos vegetais como precursores de PUs, comprovaram que sua utilização afeta as propriedades dos compostos formulados.

3.2 Óleos Vegetais

Os óleos vegetais são formados por uma mistura de triglicerídeos oriundos da combinação de ácidos graxos e glicerol (ORLOVA *et al*., 2021). Os óleos de origem vegetal podem ser extraídos dos frutos e sementes de plantas oleaginosas, apresentando-se como uma

matéria-prima biodegradável, com disponibilidade mundial, renovabilidade, baixa ou nenhuma toxicidade e custo competitivo (PATIL *et al*., 2021). Esses compostos, após tratamento químico, têm sido usados com sucesso para a produção de poliuretanos (BOROWICZ *et al*., 2020).

As duplas ligações dos triglicerídeos são pontos passíveis de sofrer reação química, sendo funcionalizados com grupos hidroxila (LLIGADA, *et al*., 2010). Além das insaturações, carbonos alílicos, grupos éster e os carbonos vizinhos aos grupos ésteres também podem ser considerados como sítios ativos presentes nos óleos e podem ser funcionalizados pela introdução de grupos funcionais hidroxilas, dependendo do polímero desejado (GUALBERTO, 2021).

Os ácidos graxos que compõem os triglicerídeos dependem do tipo de planta e de fatores ambientais, como a cultura, estação do ano e condições de crescimento (LLIGADAS *et al*., 2010). Os principais ácidos graxos saturados encontrados em óleos vegetais são: o ácido palmítico (C16:0) e esteárico (C18:0), enquanto entre os insaturados estão o oleico (C18:1), o linoleico (C18:2) e o linolênico (C18:3). De acordo com a literatura, a composição média desses ácidos nos óleos de palma, soja e linhaça está descrita na Tabela 1 (ORLOVA, *et al*., 2021; ODIA, *et al*., 2015). A Figura 2 apresenta uma representação da estrutura desses ácidos graxos. Um esquema das estruturas das moléculas dos óleos de palma, soja e linhaça pode ser vista na Figura 3.

Tabela 1: Proporção percentual de ácidos saturados e insaturados dos óleos de palma, soja e linhaça.

	Saturado		**Insaturados**		
	Palmítico (C16:0)	Esteárico (C18:0)	Oleico (C18:1)	Linoleico (C18:2)	Linolênico (C18:3)
Óleo de Palma	44	5	39	11	-
Óleo de Soja	11	4	25	51	9
Óleo de linhaça	6	4	20	17	53

Figura 2: Esquema de representação dos principais ácidos graxos. (Adaptado: MONTEAVARO, 2005).

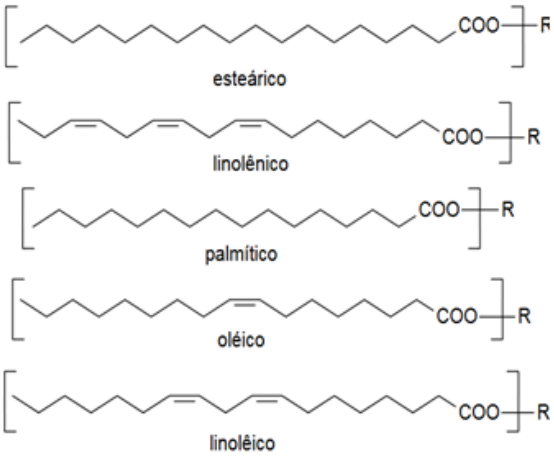
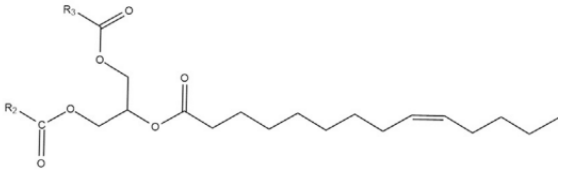
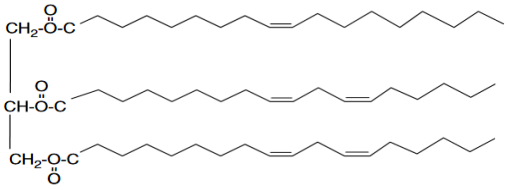


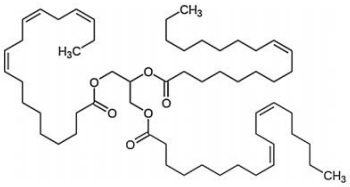
Figura 3: Representação esquemática das estruturas das moléculas dos óleos de palma (a), soja (b) e linhaça (c) (POLACZEK, *et al*., 2021; PETROVIC, *et al*., 2008; CZLONKA, *et al*., 2018).



(a)



(b)



(c)

Para a comercialização e utilização de óleos vegetais existem técnicas variadas de extração, que visam melhorar o rendimento, a pureza e a viabilidade econômica do óleo, como a prensagem, extração por solvente e extração enzimática (CHENG & ROSENTRATER, 2017). A prensagem, o método de extração dos óleos de palma e linhaça utilizados neste trabalho, é um método que fornece um óleo de alta pureza e sem aditivos químicos (SILVA *et al*., 2012; BENTO, *et al*., 2017).

3.2.1 Óleo de Palma

A Palma (*Elaeis guineenses*) é uma cultura de alto rendimento, cujo óleo pode ser utilizado tanto na indústria alimentícia como na de oleoquímicas e de biocombustíveis (ISHAK *et al*., 2021). O óleo de palma possui alta concentração de ácidos graxos saturados e é um dos óleos mais comercializados do mundo, devido às suas propriedades antioxidantes e baixo custo (TANAKA & HIROSE & HATAKEYAMA, 2008; DA SILVA E SILVA *et al*., 2021).

Chuayjuljit e colaboradores (2007) estudaram os efeitos da quantidade de catalisador e tensoativo nas propriedades de espumas rígidas produzidas a partir do óleo de palma (CHUAYJULJIT, *et al*., 2007). O aumento da quantidade de catalisadores provocou redução do tempo de reação e aumento do número de células, que se mostraram fechadas pela análise MEV. A densidade das espumas, que variou entre 587 kg.m^{-3} e 38,7 kg.m^{-3}, enquanto a resistência à compressão foi de 194 kPa até 268 kPa. A quantidade de surfactante alterou a microestrutura da espuma, uma vez que a uniformidade das células aumentou com o aumento da quantidade desse composto.

Chuayjuljit e colaboradores (2010) estudaram as propriedades de espumas rígidas de poliuretanos formuladas a partir do óleo de palma com a adição nanocompósitos, a fim de melhorar as propriedades da espuma (CHUAYJULJIT, *et al*., 2010). As espumas foram produzidas contendo diferentes teores de argilomineral em peso (1, 3 e 5%), material que pode atuar como agente nucleante na reação de formação da espuma e também como barreira a gases. As Micrografias Eletrônicas de Varredura mostraram que as células das espumas obtidas foram células fechadas e que, quanto maior a quantidade de argilomineral, menor o tamanho das células da espuma. Reduzindo o tamanho de células e aumentando a quantidade das mesmas, a nanoargila aumentou a densidade e a resistência à compressão das espumas, que chegaram a 46,6 kg.m^{-3} e 171,6 kPa. A adição de nanocompósitos melhorou a estabilidade térmica das espumas, uma vez que as curvas de TGA foram deslocadas para temperaturas mais altas, em

comparação com a espuma de PU pura. Os resultados permitiram concluir que o poliol preparado a partir do óleo de palma pode ser utilizado como uma matéria-prima para a preparação das espumas e a adição de outros compostos na formulação pode melhorar ainda mais suas propriedades.

Pawlik e Prociak (2012) apresentaram os resultados do estudo da influência da substituição de poliol petroquímico pelo poliol de óleo de palma nas propriedades de espumas flexíveis de poliuretano (PAWLIK & PROCIAK, 2012). O aumento do teor de poliól de óleo de palma afetou fortemente a resistência à tração das espumas, alcançando-se um aumento de até 80% da resistência em relação à espuma de referência com substituição de 15% em peso. A substituição do poliól petroquímico pelo poliól de óleo de palma em 15% em peso resultou também em melhoria em ligeira diminuição na taxa de perda de peso durante a decomposição térmica.

3.2.2 Óleo de Soja

A soja (*Glycine max Lam.)* é um produto agrícola de consumo global classificado como uma *comodity* de importância mundial (JIA *et al*., 2020). O óleo de soja é um recurso natural renovável e uma alternativa ecológica aos produtos derivados do petróleo (BISWAS *et al*., 2008).

O óleo de soja natural possui em sua composição química alta incidência de ácido linoleico (Tabela 1). O ácido linoleico é composto por 18 Carbonos, 32 Hidrogênios e 2 insaturações (ANDRADE, 2010). Este óleo é muito utilizado na indústria alimentícia nos processos de fritura, uma técnica culinária que consiste em mergulhar alimentos em óleo quente. O aquecimento contínuo do óleo provoca alterações na estrutura química da cadeia dos triglicerídeos, quebrando duplas ligações e iniciando o processo de polimerização das cadeias (HWANG, *et al*., 2020). Como o óleo de fritura é um resíduo de grande importância ambiental, propõe-se neste trabalho a utilização de um óleo de soja que simula o óleo de fritura, após passar por processo de aquecimento sob temperatura controlada por 24 horas.

Ourique (2016) apresentou os resultados do preparo e caracterização de revestimentos híbridos de poliuretano-uréia produzidos a partir do óleo de soja oxidado durante 24 e 48 horas, com diferentes quantidades de aminosilano (OURIQUE, 2016). A oxidação do óleo de soja resultou na formação de grupos hidroxila, originados do consumo de duplas ligações dos ácidos graxos, resultando em um poliol com alto índice de polidispersão (resultado de reações

radicalares) e maior funcionalidade. O índice de acidez apresentou um aumento de 0,63 para 4,07 mg KOH.g^{-1} para amostra oxidada durante 48 horas, se comparado ao óleo não oxidado. O poliol produzido apresentou funcionalidade igual a 1,7 e os revestimentos preparados foram aprovados nos testes de flexibilidade e resistência ao impacto, devido à ausência de fissuras a olho nu após os experimentos. Os revestimentos apresentaram boa adesão nos substratos metálicos, devido à presença de novos grupos polares, que permitiram a melhora na interação química entre aço e revestimento.

Acik e colaboradores (2018) apresentaram o resultado da análise das propriedades de filmes de poliuretano biodegradáveis produzidos a partir do óleo de soja (ACIK *et al.*, 2018). A influência da razão poliol de soja e isocianato sobre as propriedades biodegradáveis foram estudadas através de experimentos de degradação enzimática. As espumas obtidas com maior carga L-LDI (L-lysine diisocyanate ethyl ester) exibiram propriedades térmicas e tenacidade (4,05 para 22,15 mPa), resistência à tração (2,19 para 29,32 mPa), alongamento na ruptura (175,99 para 242,04%) e módulo de Young (2,59 para 365,19 mPa) mais altas. A análise térmica por DSC mostrou que as temperaturas de transição vítrea da espuma também foram aumentadas de 55 °C a 62 °C, quando se aumentou o teor de isocianato. Concluiu-se que as propriedades térmicas, mecânicas e de superfície dos filmes foram claramente reforçadas com o aumento do teor de isocianato. Segundo os autores, o aumento do teor de isocianato proporcionou a formação de estruturas mais rígidas, melhorando as propriedades físicas. O trabalho destaca que os filmes passaram por experimentos enzimáticos e hidrolíticos visando também o estudo de biodegradabilidade. Após 12 semanas, as espumas perderam cerca de 50 a 60 % do seu peso.

Luo e colaboradores (2018) produziram uma espuma desenvolvida a partir de polióis de soja e lignina (LUO, *et al*., 2018). As interações e ligações químicas resultantes dessa síntese fizeram com que as espumas preparadas formassem uma estrutura macromolecular 3D com propriedades mecânicas, térmicas e biodegradáveis melhoradas. As amostras preparadas apresentaram alta densidade (302 kg.m^{-3}) e resistência à compressão (218,1 MPa.ρ^{-1}). As células da espuma apresentaram-se fechadas e pequenas. A biodegradação das espumas foi acelerada com o aumento do teor de lignina, evidenciada pela perda de peso ao longo do tempo.

3.2.3 Óleo de Linhaça

A linhaça (*Linum usitatissimum*) pode ser cultivada em diferentes tipos e condições de solo (BALAMURUGAN et al., 2021). O óleo extraído das sementes tornou-se interessante para o desenvolvimento de tecnologias devido ao seu alto teor de ligações duplas e sua biodegradabilidade. O óleo de linhaça é composto, principalmente, de ácido linolênico, contendo três centros insaturados (NUNES et al., 2020).

Calvo-Correas e colaboradores (2015) realizaram a síntese de espumas rígidas de poliuretano produzidas a partir de óleo de linhaça (CALVO-CORREAS *et al*., 2015). A espuma de referência com poliol de óleo de linhaça foi sendo modificada, substituindo-se de 5 a 20% do poliol de óleo de linhaça por glicerol, dietilenoglicol e um polietilenoglicol (compostos com menor peso molecular que o poliol de linhaça). O glicerol, que atuou como um agente de reticulação aumentou a densidade (de 41 $\mathrm{kg}.m^{-3}$até 44 $\mathrm{kg}.m^{-3}$) e as propriedades de compressão das espumas (de 62% para 69% de deformação).

Czlonka e colaboradores (2018) relataram o desenvolvimento de um novo tipo de espumas rígidas de poliuretano contendo óleo de linhaça, no intuito de ampliar as propriedades funcionais e reduzir os custos de produção (CZŁONKA *et al*., 2018). O objetivo do trabalho foi determinar a influência do óleo de linhaça na morfologia da espuma e em suas propriedades físicas. O óleo permitiu estender o tempo de início de reação, sendo que na adição de 5 e 10% ocorreu a aceleração da cura, enquanto para 15% o efeito foi inverso, retardando a cura. De acordo com os resultados, o óleo de linhaça provocou a redução da dureza da espuma e o aumento da sua flexibilidade, devido a um efeito plastificante. As espumas produzidas com o uso de 5% de óleo apresentaram aumento da densidade (51,5 $\mathrm{kg}.m^{-3}$ para 54,5 $\mathrm{kg}.m^{-3}$) e maior resistência à compressão (0,11 MPa para 0,12 MPa), o que pode indicar melhorias nas propriedades mecânicas da espuma com óleo.

Cifareli e colaboradores (2021) apresentaram os resultados da epoxidação dos óleos de soja e linhaça para a produção de espumas flexíveis de poliuretano utilizando uma versão comercial de um isocianato também de base biológica, chamado Tolonate™ (CIFARELI, *et al*., 2021). Os polióis foram produzidos variando-se as proporções de óleo e utilizando-se dois ácidos orgânicos, o ácido caprílico, que apresenta cadeia linear curta alifática, e o ácido 3-fenilbutírico. O poliól de soja produzido com ácido caprílico apresentou viscosidade de 3,03

Pa.s., enquanto o produzido com ácido 3-fenilbutírico apresentou viscosidade de 24,26 Pa.s. O poliol de linhaça produzido com ácido caprílico apresentou viscosidade de 4,7 Pa.s., enquanto o produzido com ácido 3-fenilbutírico apresentou viscosidade de 470,3 Pa.s.. Segundo os autores, as frações aromáticas do ácido 3-fenilbutírico provocaram aumento na viscosidade, devido ao fato de o anel aromático aumentar a rigidez da cadeia e a resistência ao atrito entre as moléculas. A variação entre os valores encontrados para os polióis de soja e linhaça pode ser explicada pela maior quantidade de ácido linolênico na linhaça. O impedimento esférico natural da cadeia do ácido linolênico presente no óleo de linhaça pode justificar o aumento da viscosidade do seu poliol.

3.3 Polióis

Os polióis são compostos contendo grupos hidroxilas, do tipo poliéter ou poliéster, capazes de reagir com os isocianatos e formar os poliuretanos (CLEMENTE *et al*., 2014). Para a utilização de óleos vegetais na fabricação de polióis faz-se necessária uma modificação química, a fim de introduzir nas moléculas de triglicerídeos grupos funcionais com maior reatividade e capacidade de polimerização (SU *et al*., 2020). De acordo com a literatura, óleos vegetais podem ser convertidos em polióis através de reações químicas, como epoxidação, hidroxilação, esterificação, ozonólise, hidroformilação, entre outros métodos (PATIL *et al*., 2021).

Os compostos hidroxilados podem variar quanto ao peso molecular, natureza química e funcionalidade (LIMA, 2011). A funcionalidade corresponde à relação matemática entre o teor de hidroxilas e o peso molecular do poliol, descrita na Equação 1, e pode variar de 1,8 a 12. A Equação 2 descreve o cálculo do teor de hidroxilas. As características do poliol podem influenciar diretamente nas propriedades da espuma de poliuretano, como por exemplo, na sua flexibilidade (CLEMENTE *et al*., 2014; CARRIÇO & HORIZONTE, 2017; SILVA, 2014; AKINDOYO *et al*., 2016).

$$f = \frac{Toh\ x\ MM}{1000} \tag{1}$$

$$Toh = \frac{\%OH}{MnKOH} \tag{2}$$

Sendo Toh o teor de hidroxilas, MM o peso molecular numérico médio do poliol, %OH o índice de hidroxilas (mg KOH. $.g^{-1}$de amostra) e $MnKOH$, a massa molar de KOH.

Veronese e colaboradores (2009) modificaram os óleos de soja e de mamona para síntese de PUs (VERONESE, 2009). O óleo de soja foi hidroxilado pelo método de hidroxilação perácido *insitu*, enquanto o óleo de mamona, que já possui grupos hidroxila na estrutura molecular, foi transesterificado. Os polióis obtidos apresentaram valores de índice de hidroxila (IOH) entre 166 e 490 mgKOH.g^{-1} e massa molar de 756 a 2833 $g.mol^{-1}$, o que permitiu ao autor concluir, após cálculos de funcionalidade, que os polióis apresentam potencial aplicação para preparação de espumas rígidas. Para produção desse tipo de espumas a funcionalidade esperada está entre 3 e 12.

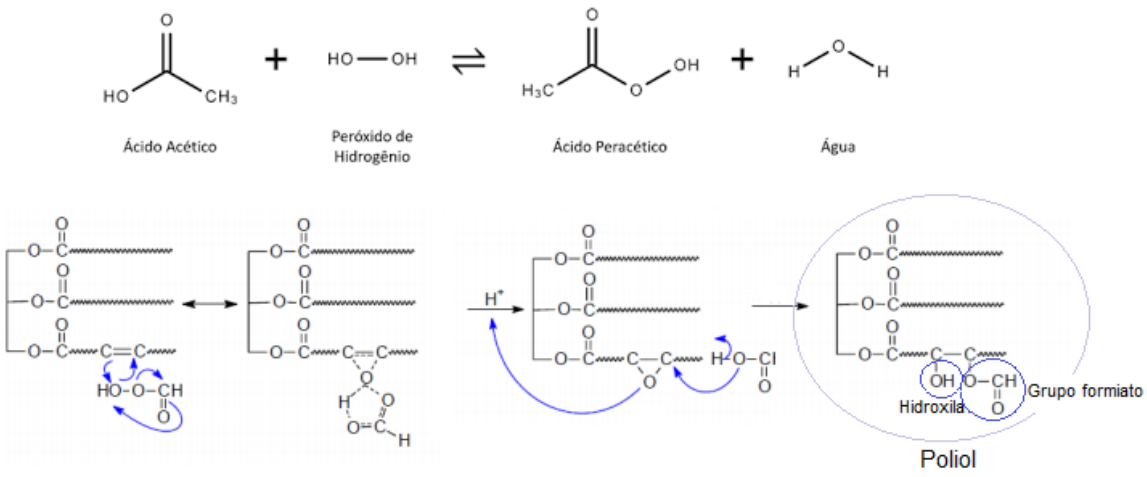
Souza (2011) apresentou os resultados da síntese de polióis através de ozonólise do óleo de milho (SOUZA, 2011). Os índices de hidroxilas alcançados foram de 273,0 ± 4,8 mg KOH.g^{-1} na amostra ozonizada por 20 horas e 440,6 ± 5,6 mg KOH.g^{-1} de amostra ozonizada por 40 horas, o que permitiu perceber que os índices de KOH foram diretamente proporcionais ao tempo de reação. A ozonólize promoveu aumento na temperatura de fusão do poliol produzido em relação ao poliol de óleo de milho *in natura*, o que pode ser explicado pela quebra das insaturações da cadeia carbônica, mistura de novos produtos e formação de grupos hidroxilas que estabelecem ligações mais fortes, do tipo ligações de hidrogênio. Entretanto, ocorreu redução na estabilidade térmica do poliol produzido por ozonólise, quando comparado ao de óleo *in natura*, devido à cisão das cadeias do triacilglicerol promovida pela reação de ozonólise.

Hoang e Kim (2015) analisaram o efeito do tempo de reação na produção de poliol por epoxidação e reação de abertura de anel (HOANG & KIM, 2015). Os efeitos do tempo de reação na conversão de ligações duplas ao grupo oxirano foram investigados em quatro diferentes tempos de duração e, a reação de abertura do anel, também foi conduzida em seis diferentes durações. A maior conversão em epóxidos foi alcançada em um tempo de reação de 180 min. O tempo de reação de 6 horas fez com que os grupos epóxi desaparecessem, ou seja, ocorreu o rompimento do anel oxirano, indicando a formação do poliól. O índice de hidroxila obtido foi de 223,9 mg.KOH.g^{-1}.

Nascimento e Costa (2020) desenvolveram um estudo de síntese e caracterização de poliois de girassol, milho e crambe (NASCIMENTO & COSTA, 2020). A modificação química dos óleos vegetais foi feita pela reação de hidroxilação direta com o sistema perecido *in situ* (ácido fórmico e peróxido de hidrogênio). O poliól de óleo de girassol teve o maior índice de hidroxila, de 72,88 mg de KOH/g de amostra. O poliol de crambe apresentou índice de hidroxila de 40,80 mg de KOH/g de amostra e o poliól de milho índice de 37,40 mg de KOH/g de amostra. Nos espectros FTIR dos polióis vegetais, notou-se o aparecimento de uma banda alargada na faixa de 3400-3500 cm^{-1}, que caracteriza a presença do grupo hidroxila (OH) inserido na molécula do triglicerídeo e comprova a hidroxilação.

A hidroxilação per ácido *in situ* é um método de funcionalização de óleos vegetais que consiste no ataque nucleofílico do ácido fórmico à dupla ligação do ácido graxo presente no óleo, formando um anel epóxido que é subsequentemente aberto ficando um grupo hidroxila e formiato no seu lugar (ANDRADE, 2010). Tal metodologia pode ser vista na Figura 4.

Figura 4: Metodologia de hidroxilação per ácido *"in situ"* (Adaptado: FERRARO, 2017; CAVALCANTE, *et al*. 2016)



3.4 Espuma uretânica

Poliol e o isocianato tendem a iniciar a reação de polimerização na presença de outros compostos, como catalisadores. Outras reações paralelas podem acontecer, mas a reação principal é a responsável por formar a ligação uretânica (-O(CO)(NH)-) (VISHAKHA *et al*., 2012). A reação entre poliol e o isocianato resulta em diferentes domínios no produto formado, conferindo propriedades como maciez, flexibilidade, dureza, que irão depender dos reagentes utilizados (DAS & MAHANWAR, 2020).

Kuraska e colaboradores (2020) desenvolveram espumas de poliuretano à base de dois tipos de óleo de cozinha usado hidroxilado e de três retardadores de chama diferentes, a fim de estudar suas propriedades (KURASKA, *et al*., 2020). Os polióis produzidos e utilizados nas sínteses se diferenciavam em suas características físico-químicas, como índices de hidroxila e acidez e peso molecular. Os resultados foram analisados com base na influência da estrutura química do poliol e do teor de retardante de chama simultaneamente, porém, segundo os autores, as propriedades químicas do poliol também influenciam, por si só, nas estruturas do PU, alterando a reatividade do sistema e, consequentemente, afetando o processo de formação de células durante a formação de espuma.

Os poliuretanos podem ser produzidos a partir da reação de grupos OH de um poliol com grupos NCO de um isocianato, em meio a catalisadores, surfactantes, extensores de cadeia entre outros compostos que podem ser adicionados à síntese (PATIL *et al*., 2021).

Surfactantes são compostos adicionados na síntese de PUs e são moléculas anfifílicas, ou seja, apresentam uma região hidrofílica e outra hidrofóbica (ROMERO, 2007). Tais compostos diminuem a tensão superficial dos produtos que reagem, a fim de melhorar sua miscibilidade, atuam como agentes de controle da formação das células espumosas, estabilizam e têm efeito significativo no tamanho da célula e na permeabilidade ao ar da espuma. Eles também têm influência no teor de células abertas (DAS & MAHANWAR, 2020).

No caso dos agentes expansores, a água pode ser utilizada como agente físico de expansão para a produção das espumas, pois quando reage com o isocianato libera gás carbônico e moléculas de poliuréia (LIMA, 2011). Outros agentes de expansão possíveis são: clorofluorcarbonetos (CFCs), cloreto de metileno, acetona, ciclopentano, dióxido de carbono líquido, entre outros (GUALBERTO, 2021). Os CFCs, apesar de terem sido extensivamente

usados no século passado, tiveram seu uso banido pelo Protocolo de Montreal, gerando uma grande procura por novas alternativas.

Os catalisadores são aditivos que provocam a aceleração da formação do polímero ou atuam na reação do isocianato com a água, podendo aumentar a velocidade de expansão da espuma (CARRIÇO & HORIZONTE, 2017). Os catalisadores organometálicos e bases fortes e fracas compostas por aminas estão entre os mais utilizados e podem variar conforme as características do composto que se deseja produzir (VILAR, 2005).

3.5 Espumas flexíveis de poliuretano como materiais adsorventes

Segundo estudo desenvolvido por Kaur e colaboradores (2022), o poliuretano é um dos polímeros mais utilizados no mundo e, atualmente, as espumas flexíveis representam 37% do mercado de consumo global de poliuretanos, sendo o tipo de PU mais utilizado (KAUR *et al*., 2022). Entre as várias aplicações possíveis das espumas de PU, os trabalhos presentes na literatura comprovam sua eficiência em processos adsortivos, sendo materiais reconhecidos atualmente pela adsorção de contaminantes na água devido a fatores como alta porosidade/alta área de superfície (GHEYDARI *et al*., 2021). A crescente preocupação ambiental e a procura por métodos alternativos no tratamento de efluentes fazem com que cresça o interesse pelo desenvolvimento de espumas poliméricas eficientes na remoção de contaminantes aquáticos.

As espumas poliuretânicas flexíveis apresentam células abertas permeáveis ao ar, podem ser resilientes e apresentar boa capacidade de sorção (VILAR, 2005). De acordo com a literatura, as espumas de PU são capazes de reter diferentes classes de substâncias devido à presença de grupos polares e não polares em suas estruturas (BALDEZ *et al*., 2008).

Neta e colaboradores (2011) utilizaram espumas de poliuretano para remoção de dois tipos de corantes (Direct Red 80 e Reactive Blue 21) em meio aquoso (DA SILVEIRA NETA *et al*., 2011). As capacidades máximas de adsorção das espumas de PU para os corantes DR80 e RB21 foram 4,50 mg.g^{-1} e 8,31 mg.g^{-1}, respectivamente. O estudo foi baseado em um planejamento experimental da influência do fluxo, do pH e das concentrações de corantes na eficiência de remoção das espumas. Observou-se o aumento na remoção de corante em fluxo mais baixo, os valores ótimos de pH em 3,49 para o DR80 e 2,40 para o RB21 e concentrações ótimas de 30 mg.L^{-1} para ambos. O modelo do isoterma de Langmuir foi utilizado para estimar as capacidades máximas de adsorção e foi observado eficiência superior a 80%. Segundo os autores, a alta capacidade de remoção se deve à característica dos grupos químicos típicos da

espuma de poliuretano identificados no espectro infravermelho que, em meio ácido, resultam em uma superfície catiônica, favorecendo a interação com os corantes ânionicos.

Mangaleshwaran e colaboradores (2015) analisaram a remoção de íons níquel (II) de fontes aquáticas, através da utilização de espumas de poliuretano tratadas quimicamente pelos métodos de sulfonação e cloração (MANGALESHWARAN *et al*., 2015). O estudo da adsorção mostrou que o valor máximo de remoção alcançado foi de 24,39 mg.g^{-1}. De acordo com os resultados, a eficiência de remoção de níquel foi influenciada pelo tempo de contato entre a espuma e a solução, o pH, a concentração de íons e os efeitos de fluxo e altura da coluna de leito fixo. A capacidade de adsorção de Ni (II) aumentou gradualmente a partir de 30 min de contato e atingiu o máximo em 120 min com 82 % de remoção de Ni (II), após esse tempo houve redução da capacidade de adsorção, devido ao acúmulo de íons metálicos na superfície do adsorvente. A adsorção máxima foi observada em concentração de 50 mg.L^{-1}. O estudo dos grupos funcionais presentes na espuma de PU permitiu concluir que alguns grupos químicos presentes na espuma podem ser responsáveis pela adsorção de íons Ni (II) na superfície, uma vez que a capacidade de sorção foi altamente influenciada pelo pH, sendo o valor ótimo encontrado para o pH 5,5. Quando o pH aumenta, altera-se a distribuição de cargas na superfície da espuma e os locais de sorção negativos aumentam, reduzindo a competição do íon H+ com os íons metálicos e facilitando a sorção dos mesmos. Porém, um aumento adicional no pH acima de 5,5, faz com que os íons Ni (II) precipitem (devido ao aumento de íons OH- no meio aquoso), reduzindo a eficiência do processo de adsorção. O estudo concluiu que a espuma de PU é um adsorvente de baixo custo e promissor para remoção de íons Ni (II) em solução aquosa.

Vinhal e colaboradores (2017) analisaram a adsorção dos herbicidas empregando espuma de poliuretano como adsorvente e o dodecilsulfato de sódio (SDS) como contra-íon, visando à formação de um íon-associado entre os herbicidas catiônicos e o dodecilsulfato aniônico. (VINHAL *et al*., 2017). Uma espuma de poliuretano de células abertas com densidade de 22,5 mg.cm^{-3} foi empregada em todos os experimentos e com presença do SDS. A formação de um íon-associado entre herbicidas catiônicos e o dodecilsulfato aniônico constitui uma etapa fundamental do processo. Os dados experimentais foram ajustados à isoterma de Freundlich e os resultados obtidos mostraram uma eficiência de remoção próxima a 95% para ambos os herbicidas. Os melhores resultados foram observados em testes feitos em 45 mL de solução contendo 5,5 mg.L^{-1} de contaminantes, retidos em 300 mg de espuma. Os resultados permitiram concluir que, para o ponto ótimo, a espuma de poliuretano de baixo custo, associada

ao dodecil sulfato como contra-íon, promoveu a remoção de 95% da massa de herbicidas em solução.

Portanto, segundo estudos presentes na literatura, as espumas de PU podem ser utilizadas como materiais adsorventes para remoção de contaminantes em sistemas aquosos e para o tratamento de efluentes (MARŠÁLEK & ŠVIDRNOCH, 2020; AHMAD *et al*., 2019; BALDEZ *et al*., 2008). A sorção ocorre pela formação de interações entre um meio sólido poroso e um fluído (líquido ou gasoso), podendo ser as interações do tipo físicas e/ou químicas (MOHAMMAD, GHOUTI, DANA 2020).

A adsorção física, também chamada de fisiossorção, ocorre quando não há alterações na estrutura química dos componentes e a ligação entre eles é uma força mais fraca, do tipo Van der Waals, diferentemente da quimiossorção que ocorre com a formação de ligações mais fortes, com rearranjo da densidade dos elétrons do substrato e do sorvente (ALAQARBEH, 2021).

5. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Os materiais e reagentes utilizados para desenvolvimento deste trabalho estão listados a seguir:

Óleos:

- Óleo de palma, obtido na empresa Mundo dos Óleos;
- Óleo de soja, obtido em mercado municipal;
- Óleo de linhaça, obtido na empresa Mundo dos Óleos.

Reagentes químicos para os testes físico-químicos índice de iodo, acidez e hidroxila: ácido fórmico (CH_2O_2, 98 % PA - Neon), peróxido de hidrogênio (H_2O_2, 35 % vol.- CRQ), bissulfito de sódio ($NaHSO_3$, PA - Neon), metanol 98% (CH_3OH - Grupo Química), hidróxido de potássio (KOH- Vetec), sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4 - Dinâmica), éter dietílico ($C_4H_{10}O$ - Vetec), piridina (C_5H_5N - CQR), anidrido acético ($C_4H_6O_3$), álcool butílico (C_4H_9OH), fenolftaleina ($C_{20}H_{14}O_4$), biftalato de potássio ($C_8H_5KO_4$ - Dinâmica), tiossulfato de sódio ($Na_2S_2O_3$-Alfatec), ácido sulfúrico (H_2SO_4- Alfatec), iodeto de potássio (KI - Química Moderna), iodato de potássio (KIO_3 - Dinâmica), amido, água destilada.

Para formulação da espuma uretânica: 4,4 difenilmetano diisocianato (MDI) (*Polyurethane* Indústria e Comércio *Ltda.*, Ibirité-MG, Brasil), surfactante siloxano, catalisadores: amina terciária e organometálicos (*Polyurethane* Indústria e Comércio *Ltda.*, Ibirité-MG, Brasil) e água.

4.2 Métodos

4.2.1 Tratamento do óleo residual de soja

O óleo de soja foi aquecido por 24 horas com controle de temperatura, próxima a 180 ºC, visando simular, em laboratório, o óleo de fritura.

O processo de tratamento do óleo de soja constitui na filtração simples, seguida de esterificação sob catálise com ácido sulfúrico. O processo é realizado em um balão de fundo chato, no qual são adicionados o óleo vegetal e o álcool metílico na proporção molar 1:9, respectivamente, com 2% em volume de ácido sulfúrico 98%. Em seguida, o sistema permaneceu sob agitação constante de 700 rpm por uma hora em agitador magnético com temperatura controlada de 70 °C, seguindo para um período de decantação e separação de fases em funil de separação por três horas (CEBIN *et al*., 2012).

4.2.2 Hidroxilação perácido *in situ*

Os polióis foram obtidos a partir da modificação química dos óleos vegetais pela metodologia de hidroxilação com sistema perácido *in situ*, com proporção molar de 1,0:3,0:1,5 (óleo/ácido/peróxido). O óleo e o ácido fórmico foram misturados utilizando a proporção molar de 1,0 mol de ligações duplas do óleo para 3,0 mols de ácido fórmico concentrado (98%), à temperatura ambiente. Em seguida, foi feita a adição gota a gota de peróxido de hidrogênio (para evitar a hidrólise no sistema reacional), na relação molar de 1,0 mol de insaturações para 1,5 mol de H_2O_2, durante 30 minutos/ sob agitação magnética. Adicionado o peróxido, a temperatura foi mantida em 60 °C, durante 2 horas, sob agitação constante. Após esse tempo, as reações foram interrompidas com a adição de solução de bissulfito de sódio (10% m/v) (MONTEAVARO, *et al*., 2005).

4.2.3 Índices físico-químicos de óleos e polióis

4.2.3.1 Índice de Iodo (II)

O Índice de Iodo mede o grau de insaturação de ácidos graxos de óleos e gorduras (KOBORI & JORGE, 2005). O teste foi realizado de acordo com as normas da A.O.C.S. Recommended Practice Cd 1 – 25, descrita por Zenebon, *et al*. (2008). O teste de iodo foi realizado nos óleos *in natura,* para quantificação das insaturações, e nas amostras de polióis, para a confirmação da quebra das ligações duplas (C=C). A metodologia seguida propõe que sejam adicionados 15 ml de clorofórmio e 25 ml do reagente de Hanus a 0,22 g de amostra (óleo ou poliol). Após a homogeneização, o sistema ficou em repouco sob abrigo da luz pelo período de 1 hora à temperatura ambiente. Para isso, a vidraria foi coberta com papel alumínio e deixada em uma caixa escura. Em seguida, 10 ml de solução de iodeto de potássio (15 %) e 100 ml de água destilada foram adicionadas. A amostra foi, então, titulada com solução de tiossulfato de sódio padronizada 0,1 mol.L^{-1}, sob agitação constante, com solução indicadora de amido até a coloração ficar amarelada. Adicionou-se 2 ml de solução de amido e a titulação prosseguiu até a cor azul desaparecer.

O cálculo do índice de iodo pode ser feito segundo a Equação 3:

$$II = \frac{(B - A).M.f.12.7}{massa} \qquad (3)$$

Sendo: B = Nº de ml de tiossulfato de sódio 0,1 mol/L gasto na titulação em branco.
A = Nº de ml de tiossulfato de sódio 0,1 mol/L gasto na titulação da amostra.
M = molaridade da solução de tiossulfato de sódio.
f = Fator de correção da solução de tiossulfato de sódio.
m = massa em gramas de amostra.

4.2.3.2 Índice de acidez (IA)

O índice de acidez está relacionado ao estado de conservação do óleo e quantifica a massa de hidróxido de sódio necessária para neutralizar os ácidos graxos livres presentes em

um grama de amostra (AOCS Official Method Cd 3ª63). O índice foi realizado de acordo com a AOCS Official Method Cd 3ª63. Adicionou-se 25 ml da solução éter dietílico- álcool etílico (2:1) em cerca de 2,0 g de amostra. O sistema foi homogeneizado com agitação e, em seguida, foram adicionadas 2 gotas de indicador fenolftaleína. Titulou-se a mistura com hidróxido de potássio 0,1 M até a coloração rósea.

O Índice de acidez pode então ser obtido pela Equação 4:

$$IA = \frac{V.M.6{,}61}{m.10} \quad (4)$$

Em que:
V= Volume gasto de hidróxido de potássio na titulação;
M= Molaridade da solução de hidróxido de sódio;
m= Massa da amostra.

4.2.3.3 Índice de Hidroxilas (IOH)

O índice de hidroxila é uma medida quantitativa do número de hidroxilas (OH) presentes nos óleos e polióis (ASTM D1957 - 2001). Para determinação do índice foram pesadas 2,0 g de amostra e adicionadas 2,5 mL de uma solução de piridina-anidrido acético, volume/volume (3:1). O sistema foi mantido sob-refluxo, durante 60 minutos, a 90 °C. Após esse período, foi adcionado 15 mL de água destilada. O aquecimento foi cessado após 10 minutos. A solução foi, então, deixada em repouso até atingir a temperatura ambiente. Em seguida, adicionou-se 25mL de álcool butílico e titulou-se com solução alcoólica de KOH 0,5 mol.L^{-1} na presença de indicador fenolftaleína. Paralelamente, foi montado outro sistema, no qual 0,9 g de óleo/poliol são adicionados juntamente a 5 ml de piridina em um Erlenmeyer, para determinação do valor ácido.

O índice de cada amostra foi então calculado segundo a Equação 5:

$$IOH = \frac{B + \frac{S\ x\ A}{C} - V}{S}\ x\ M\ x\ 56{,}11 \qquad (5)$$

Em que:

A = volume gasto da solução titulante para o valor ácido, em mililitro (ml).

B = volume gasto da solução titulante para o branco, em mililitro (ml).

C = massa da amostra usada para o valor ácido, em gramas (g).

S = massa da amostra acetilada, em gramas (g).

V = volume gasto da solução titulante para a amostra acetilada, em mililitro (ml).

M = molaridade da solução titulante KOH.

4.2.4 Formulação da espuma uretânica

As espumas foram preparadas segundo o método *one shot.* Os polióis, o surfactante (silicone), os catalisadores (amina e organoclorado) e o agente de expansão (água) foram misturados e, em seguida, houve a adição do 4,4 – difenilmetano diisocianato (MDI) na proporção 1 mol OH - 1,2 mol de NCO. Os aditivos foram adicionados na proporção 3 % m/m. O sistema foi submetido à agitação constante por cerca de 60 segundos. O creme formado foi colocado em repouso pelo período de 72 horas à temperatura ambiente (25 °C), com objetivo de preservar a maturação das células criadas durante a formação da espuma. (DE MACEDO, *et al*., 2017).

4.2.5 Análise cromatográfica dos polióis

Os óleos e os polióis passaram por análise de cromatografia de permeação em gel, também conhecida como Cromatografia por Exclusão de Tamanho, para a determinação do peso molecular dessas substâncias. O solvente utilizado foi THF, colunas: 2 colunas estireno-divinilbenzeno (1 Waters linear e 1 Shimadzu GPC 803), vazão: 1,0 mL.min^{-1}, volume de injeção: 20 µL, temperatura da coluna: 30 ºC e temperatura do detector: 40 ºC.

4.2.6 Análise de Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

As análises foram realizadas em um FTIR IR PRESTIGE 21 (Shimadzu) com Reflectância Total Atenuada (ATR), banda entre 4000 – 400 cm^{-1}, resolução: 4 cm^{-1}.

4.2.7 Densidade aparente das espumas

Análises de densidade aparente correspondem à razão matemática entre massa e volume da amostra, incluindo sua porosidade (ASTM D3574-11). É comumente encontrada em g.cm^{-3} ou kg.m^{-3}. As amostras foram cortadas, medidas com um paquímetro e suas massas determinadas em uma balança eletrônica com precisão de 0,0001g. A densidade foi determinada utilizando-se o valor médio de 5 amostras.

4.2.8 Dureza das espumas

Os ensaios de dureza foram realizados utilizando-se o durômetro shore C MTK-1032, marca Metrotokyo e medindo-se os valores em diferentes pontos das espumas, permitindo encontrar um valor médio. A dureza foi determinada utilizando-se o valor médio de 5 amostras.

4.2.9 Análises térmicas das espumas

- Termogravimetria (TG)

As análises térmicas foram feitas no equipamento TG60 Shimatzu. Os parâmetros utilizados para análise foram: 20 ºC.min^{-1} de 25 ºC até 800 ºC em atmosfera oxidante (ar).

4.2.10 Difração de Raio-X (DRX)

As análises DRX foram feitas segundo os parâmetros: intervalo: 5º a 50º, step: 0,025 s e velocidade de varredura: 1º/min. Rigaku Corporation MiniFlex 600. Os difratogramas foram obtidos com radiação Cu (k=1,541 å), 40 kV e 2 mA.

4.2.11 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises das três espumas foram realizadas em Microscópio eletrônico de varredura Vega 3 TESCAN A, SE (tensão: 15,00 a 20,0 kV).

4.2.12 Testes de imersão da espuma em água e em óleo.

Para avaliar o comportamento das espumas, duas amostras foram previamente pesadas e imersas, pelo período de 60 minutos em água e em óleo de soja (FENNER, 2017). Após o período de 60 min, as amostras foram suspensas para escorrer o excesso de líquido e pesadas novamente. A Tabela 2 apresenta especificações dos testes.

Tabela 2: Teste de imersão da espuma de linhaça em água e óleo.

Teste	**Peso espuma (g)**	**Líquido**	**Qtde. de líquido (mL)**	**Qtde. de liquido (g)**	**Tempo de imersão (min)**
1	0,29	Óleo	60	0,55	60 min
2	0,36	Água	60	0,60	60 min

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Óleos e polióis

5.1.1 Análise físico-química dos óleos e polióis

Foram realizados testes de iodo, acidez e hidroxila a fim de estudar o teor de ligações duplas, de grupamentos hidroxilas, e o índice de acidez dos óleos e de seus respectivos polióis. Os valores encontrados estão dispostos na Tabela 3.

Tabela 3: Índices físico-químicos dos óleos e polióis

	Palma		**Soja**		**Linhaça**	
	Óleo	Poliol	Óleo	Poliol	Óleo	Poliol
II ($gI_2/100g$)	41	4	77	42	184	51
IA (mgKOH/g)	0,007	1,000	0,006	1,400	0,009	1,700
IOH (mgKOH/g)	22	145	39	107	31	117

Cifarelli e colaboradores (2021) prepararam polióis de óleo de linhaça por epoxidação variando algumas condições de síntese e obtiveram valores de índice de hidroxila de 88 mgKOH/g (CIFARELLI, *et al.*, 2021). Prociak e colaboradores (2018) prepararam polióis do óleo de palma por epoxidação e abertura de anel oxirânico e utilizaram poliol com índice de hidroxila igual a 128 mgKOH/g para síntese das espumas de PU (PROCIAK, *et al.*, 2018). Os valores para os polióis encontrados na literatura foram próximos aos apresentados na Tabela 3. É importante, entretanto, ressaltar que o método de síntese dos polióis exerce influência nas propriedades dos compostos hidroxilados (GUALBERTO, 2021).

No caso do óleo de soja, o aquecimento pode alterar as características do triglicerídeo, uma vez que podem ocorrer reações que aceleram a degradação, promovem variação na cor, no teor de insaturações, entre outras (COSTA & GONZAGA & MAGALHAES, 2020). Por isso, o óleo de soja passou também por um processo de tratamento antes da funcionalização, que consistiu em filtração e esterificação, a fim de reduzir o teor de contaminantes e de ácidos graxos livres (CANESIN, *et al*., 2014).

A funcionalização dos óleos provocou aumento no índice de acidez (IA) em todos os três casos (Tabela 3). Este aumento é comum no processo de conversão óleo-poliól e pode estar associado ao aumento do teor de ácidos graxos livres (GUALBERTO, 2021).

A redução dos valores do índice de iodo (Tabela 3) deve-se à redução das ligações duplas após a funcionalização (FERRARO, 2017) O aumento do valor dos índices de hidroxila quando se compara óleos e seus respectivos polióis, indica a inserção de OH^- na cadeia carbônica, permitindo concluir que a reação de hidroxilação nos óleos vegetais ocorreu.

A a análise dos valores para os índices de óleos e polióis (Tabela 3), entretanto, permite concluir que não houve aumento proporcional do número de hidroxilas em relação ao teor de duplas ligações dos óleos. Isso pode ser explicado pelo fato de a reação de hidroxilação depender não apenas do teor de insaturação do triglicerídeo, mas também, de fatores estruturais da molécula, como a localização das ligações duplas e a presença de impedimento esférico (XIAOHUA, *etal*., 2013). Os ácidos graxos poliinsaturados podem sofrer efeito de ressonância, devido ao arranjo de ligações duplas e simples intercaladas, com formação de estruturas como formas epoxidadas, além das formas hidroxiladas (SAHOO, 2016).

5.1.2 Cromatografia de permeação em gel (GPC)

A análise GPC é um dos métodos mais populares de análise de materiais poliméricos e pode fornecer informações de peso molecular numérico médio e ponderal médio (LUCAS, *et al*, 2001). As amostras de poliol de óleo de palma, soja e linhaça foram analisadas por cromatografia, entretanto, por falta de padrões de massa molecular inferior a 20.000 g.mol^{-1}, não foi possível desenvolver uma curva de calibração adequada e as medidas de massa molecular foram calculadas apenas com base na comparação dos picos, não sendo exatas. Os resultados identificaram que a massa molar está variando entre 1.000 $g.mol^{-1}$ e 5.000 $g.mol^{-1}$, valores compatíveis com o esperado.

Os polióis utilizados para a produção de poliuretanas possuem peso molecular variando de 200 a 8.000 $g.mol^{-1}$ (LI, *et al*., 2017). Segundo Akindoyo e colaboradores (2016), os PUs rígidos são produzidos a partir de polióis de baixo peso molecular, enquanto PUs flexíveis podem ser obtidos a partir de polióis de alto peso molecular (AKINDOYO, *et al*, 2016). São definidos polióis de baixo peso os que apresentam massa molar menor que 1.000 $g.mol^{-1}$ e polióis de alto peso molecular os que apresentam peso superior a 1.000 $g.mol^{-1}$ (YLITALO, *et al*., 2022).

Prociak e colaboradores (2018) produziram polióis à base de óleo de palma para síntese de espumas flexíveis e a massa molar encontrada foi de 3.657 $g.mol^{-1}$ para o poliol com índice de hidroxila de 102 $mgKOH.g^{-1}$ (PROCIAK, *et al*., 2018). Cifarelli e colaboradores (2021) também produziram espumas flexíveis de poliuretano a partir de óleo vegetal e a análise do peso molecular para os polióis de óleo de linhaça mostrou variação de 1.769 a 2.400 $g.mol^{-1}$ (CIFARELLI, *et al*., 2021). Ambos os trabalhos produziram polióis com massas molares características de polióis de alto peso molecular.

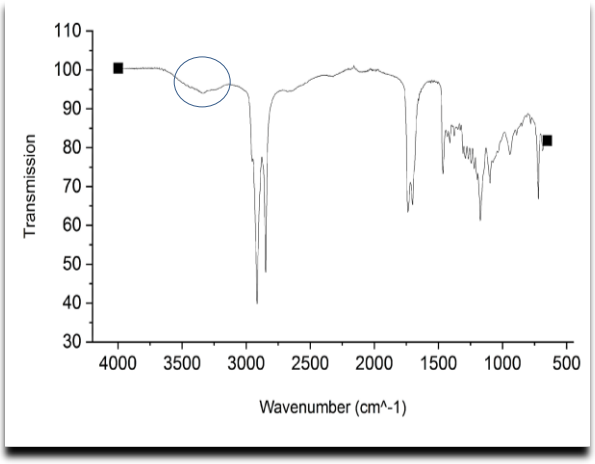
5.1.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR – *Fourier Transform Infrared Sprectroscopy*)

Os espectros foram obtidos para os polióis de palma, soja e linhaça, a fim de identificar os grupos funcionais característicos nas amostras (Figura 5).

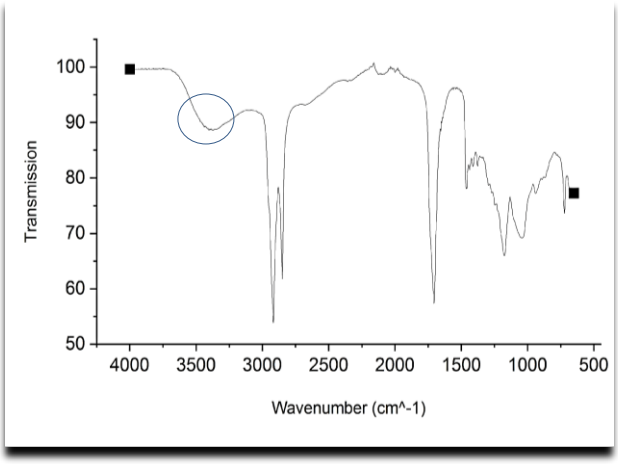
Os espectros apresentaram bandas de absorção próximas a 3.000 cm^{-1}, referentes à ligação C-H e na faixa de 1.715, que corresponde ao grupo carbonila (C=O). O surgimento da banda de absorção na região entre 3.300 e 3.400 cm^{-1} era esperado, uma vez que é característico de grupos hidroxila, indicando a formação desses grupos no poliól (PAVIA, *etal*. (n.d)). Além disso, é possível comprovar a eficiência na funcionalização dos óleos ao comparar espectros da literatura de óleos *in natura* aos espectros dos polióis produzidos apresentados na Figura 5. Para os grupos oleofílicos, a presença de uma banda entre 3.000 e 3.015 cm^{-1} é característica de carbono insaturado (ALMEIDA, *etal*., 2012). A ausência dessa banda é mais um indicativo de rompimento das duplas ligações presentes no óleo antes da funcionalização.

O espectro do poliol de Palma (Figura 5.a) apresenta banda de absorção na região de 1.750 cm^{-1}, que se refere ao agrupamento éster (R-COOR') e a banda referente ao estiramento C-H, entre 2.840 e 3000 cm^{-1} (PAVIA, *etal*. (n.d)). Estas bandas podem ser identificadas no poliol de soja (Figuras 5.b) e no de linhaça (Figura 5.c). As diferenças observadas nos espectros dos três polióis entre as bandas 1.000 e 1.500 cm^{-1} estão relacionadas com a estrutura molecular de cada óleo, uma vez que são bandas de absorção características dos óleos vegetais relacionas aos dobramentos CH_2 e CH_3 (SOUZA, POPPI, 2012; FILHO, *et al*., 2019).

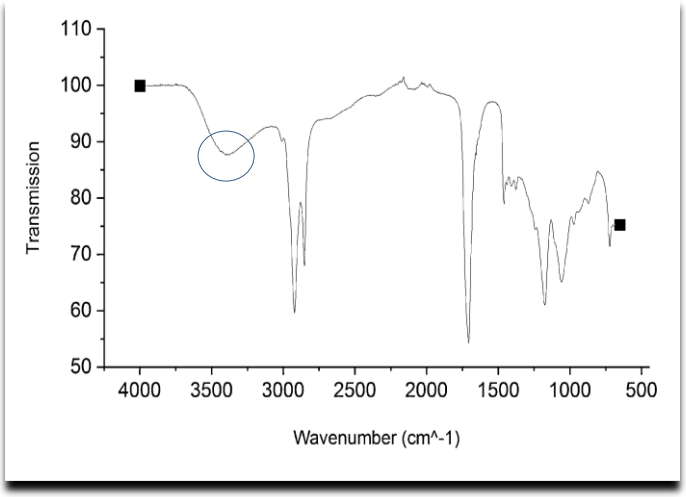
Figura 5: Espectros FTIR da amostra de poliól de óleo de Palma (a), Soja com 24 hrs de aquecimento (b) e Linhaça (c).



(a)



(b)



c)

5.2 Espumas de Poliuretano

As espumas produzidas a partir do óleo de palma (Figura 6.a), soja (Figura 6.b) e linhaça (Figura 6.c), foram cortadas longitudinalmente para observação. As três espumas apresentaram diferenças, comprovadas pelas análises física (densidade), mecânica (dureza), térmica (TG) e estrutural (MEV).

Os PUs foram formulados com a mesma proporção em massa de catalisador, agente reticulante e extensor de cadeia, a fim de identificar as diferenças em suas propriedades de acordo com a utilização de cada óleo vegetal. As espumas apresentaram algumas diferenças perceptíveis visualmente como cor e estrutura (Figura 6), mas todas com tom bege/amarelado com porosidade aparente não uniforme.

Figura 6: Espuma de Palma(a), Soja(b) e Linhaça (c) produzidas.

(a) (b) (c)

5.2.1 Dureza

A dureza é uma propriedade de resistência localizada à deformação, que envolve uma complexa combinação das propriedades mecânicas do material (CARVALHO & FROLLINI, 1999). É uma propriedade que depende de fatores estruturais do material, como o estado de agregação e o nível de interação molecular, presença ou não de ramificações e reticulações, grau de cristalinidade, entre outros (DIAS, 2007).

As medidas de dureza foram realizadas em cinco diferentes pontos das espumas e permitiram encontrar valores médios variando entre 8 e 26 Shore C (Tabela 4). Outros autores também utilizaram essa escala para medição de dureza em espumas de poliuretano (CHUAYJULJIT, *et al.*, 2010; SONG, *et al.*, 2021). A medição da dureza Shore C realizada em durômetro digital é um método prático e econômico, já utilizado por décadas (Çelik & Çobanoğlu, 2019). A medição vai de 0 a 100 e é possível relacionar as escalas de dureza Shore A, B, C, O, entre outras (ASTM D2240−15).

Tabela 4: Dureza Shore C das espumas de poliuretano produzidas com óleos de palma, soja e linhaça.

Espuma	**Dureza (Shore C)**
Palma	8
Soja	15
Linhaça	26

As propriedades mecânicas da matriz de poliuretanos dependem dos reagentes e de suas dosagens, resultando em espumas com diferentes características (SONG, *et al.*, 2021). Segundo Abdullah e colaboradores (2023), as propriedades mecânicas dos poliuretanos, incluindo resistência, dureza e viscoelástica, dependem da cadeia do poliol que reage com o isocianato (ABDULLAH & RAMTANI & YAGOUBI, 2023). Ou seja, póliois diferentes geram espumas com estruturas diferentes, o que corrobora com o fato de as três espumas terem apresentado valores distintos para dureza. A espuma de palma apresentou o valor mais baixo e a de linhaça o mais alto em escala Shore C.

Comparando-se com a literatura, os valores de dureza apresentados na Tabela 2 estão dentro do esperado para espumas flexíveis/semi-flexíveis de poliuretano. Petrovic e colaboradores (2007) produziram polióis a partir do ácido ricinoleico, ácido graxo obtido a partir do óleo de rícino para produção de espumas flexíveis de poliuretano e, de acordo com as características do poliól, obtiveram espumas com durezas que variaram de 27 a 67 Shore A (pela tabela de conversão, esses valores ficaram próximos a faixa de 9 a 34 Shore C) (PETROVIC, *et al.*, 2007). Segundo os autores, essses valores de dureza são considerados baixos e permitem recomendar as espumas para aplicações que precisam de materiais de amortecimento.

Mukherjee e colaboradores (2020) realizaram um estudo para otimização das propriedades de espumas de poliuretano biodegradável (MUKHERJEE, *et al*. 2020). Foram produzidas espumas a partir de poliól trifuncional biodegradável e TDI, através da metodologia "*one shot*". As espumas formuladas no trabalho apresentaram valores de dureza que variaram de 24 a 34.5 em escala Shore A (Cerca de 9 a 12 em Shore C).

As espumas flexíveis ou semi-flexíveis encontradas por Petrovic e colaboradores e Mukherjee e colaboradores apresentaram valores próximos aos encontrados para as espumas

de palma, soja e linhaça, indicando que podem ser consideradas adequadas para a aplicação como nos setores de calçados e de assentos para carros (PETROVIC, *et al.,* 2007; MUKHERJEE, *et al*. 2020; IZARRA, *et al*., 2021).

5.2.2 Densidade Aparente

A densidade aparente pode ser definida com base na razão entre as medidas de massa e volume das amostras e se relaciona com outras características das espumas flexíveis de PU, como retardamento de chama e degradação térmica (YANG, *et al*., 2019; WEIDLING, 2022).

A Tabela 5 apresenta os valores de densidade medidos para cada uma das espumas formuladas.

Tabela 5: Densidade aparente das espumas de poliuretano produzidas com óleo de palma, soja e linhaça.

Espuma	**Densidade aparente (Kg.m^{-3})**
Palma	40
Soja	44
Linhaça	46

Segundo Gurgel e colaboradores (2021), na produção de espumas flexíveis de poliuretano, a densidade aparente do material deve variar entre 14 e 55 Kg.m^{-3} (GURGEL, *etal*., 2021). De acordo com a literatura, as espumas de baixa densidade com as produzidas neste trabalho encontram aplicações em materiais para amortecimento, conforto, redução de ruído, sendo dominantes na indústria de móveis, colchões, tapetes e transporte (IZARRA, *et al*., 2021).

Segundo Shaik e colaboradores (2020), a densidade das espumas varia conforme o teor de agente reticulante na síntese, mas é importante observar que a densidade também pode variar com a proporção molar entre NCO e OH, sendo que, proporções mais altas significam menor densidade de espuma devido ao aumento da conversão de OH (SHAIK, *et al*., 2020). A proporção constante entre hidroxilas e agrupamentos NCOs na formulação, bem como a não alteração entre os teores de agente reticulante para as três espumas, poderiam, portanto, justificar a proximidade entre os valores de densidade encontrados.

Zimmermann e colaboradores (2021) desenvolveram uma espuma de poliuretano, revestida com organossilano, para tratamento de derramamentos de óleo por sorção (ZIMMERMANN, *et al*., 2021). Seis espumas de poliuretano de baixa densidade, variando de 9 a 37 Kg.m^{-3} , e três tipos de óleo com diferentes viscosidades foram investigados. Os autores comprovaram que a morfologia celular e a densidade da espuma afetam a capacidade de sorção das mesmas. Os resultados mostraram que, no geral, quanto maior a densidade da espuma de PU, menor tende a ser sua capacidade de sorção, em função da menor fração de vazios dentro da estrutura porosa da espuma. É preciso considerar também que as espumas de baixa densidade, geralmente, possuem células maiores, que podem facilitar processos de dessorção e uma coleta de óleo menor. O estudo discute a variação de eficiência conforme as características do adsorvente, mas comprova a capacidade de sorção de todas as espumas de baixa densidade testadas, o que evidencia o potencial das espumas de palma, soja e linhaça produzidas no presente trabalho no mesmo contexto de aplicação.

5.2.3 Análise térmogravimétrica

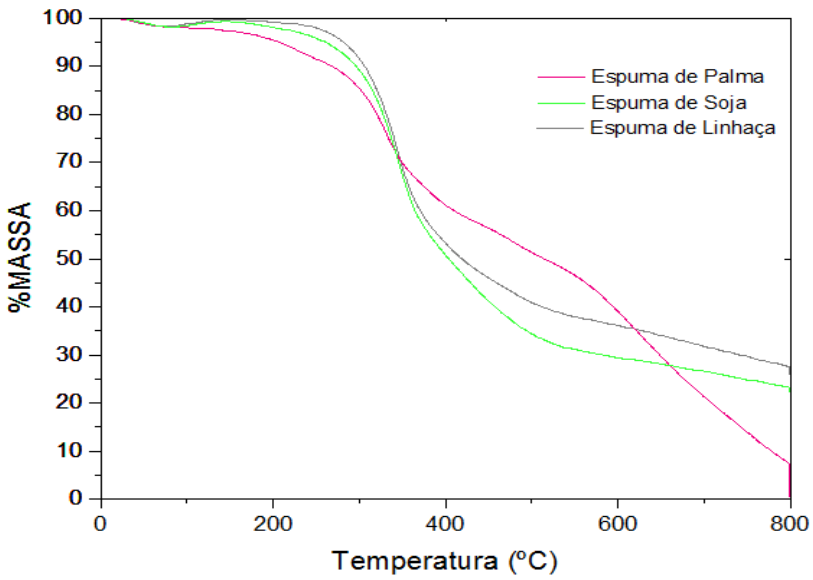
5.2.3.1 Termogravimetria

A análise térmogravimétrica foi utilizada para investigar a estabilidade térmicas das espumas de Palma, Soja e Linhaça (Figura 7) produzidas.

O termograma permite identificar a temperatura inicial de degradação do material (T*onset*), ou seja, a temperatura que corresponde ao início extrapolado do evento térmico. A T*onset* é obtida através da interseção de duas retas tangentes, obtidas considerando a curva inicial do processo degradativo e a temperatura do pico da primeira derivada de perda de massa (PEREIRA, 2013; ESCOCIO, *etal*., 2011). A T*onset* da espuma de palma é de 262 ºC, da espuma de soja de 279 ºC e 292 ºC para a espuma do óleo de linhaça.

A temperatura inicial de degradação dos PUs depende da densidade dos grupos uretano e de suas diferenças estruturais (ALTUNA, *et al*., 2022). O atraso no início de degradação das espumas se relaciona à maior estabilidade térmica das mesmas (ZHANG, 2022). A espuma de palma foi a termicamente menos estável e a de linhaça a de maior estabilidade térmica.

Figura 7: Termogramas das espumas de palma, soja e linhaça.

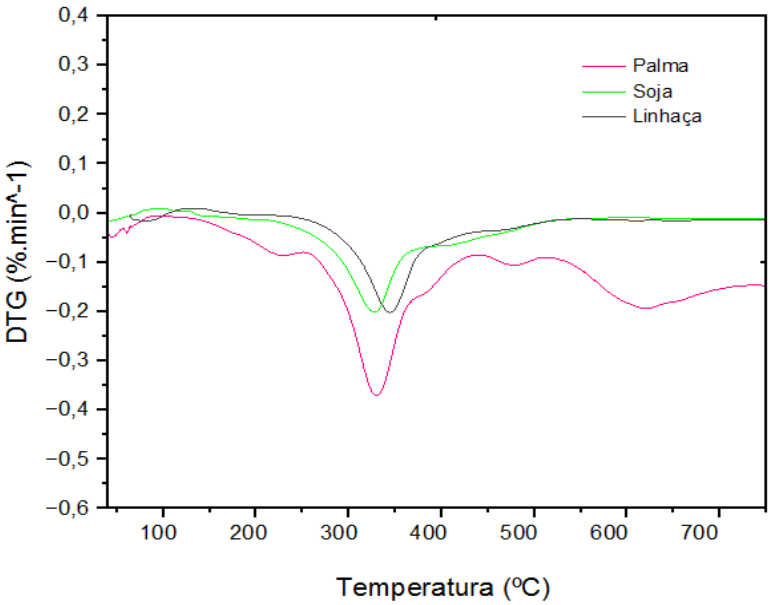


Chi e colaboradores (2023) estudaram as propriedades térmicas e de combustão de compósitos de espuma de poliuretano sintetizadas a partir de poliól à base de óleo de soja e de poliól contendo fósforo na sua formulação (CHI, *et al*. 2023). O estudo conseguiu desenvolver espumas que exibiram um bom retardamento de chama e menor transferência de oxigênio e calor entre a matriz e o ambiente, apresentando melhor resistência ao fogo para aplicações como na construção civil. A T*onset* das espumas variou de 249 ºC a 278 ºC. Segundo os autores, a primeira etapa de perda de massa observada foi devido à quebra de ligações de uretano, resultando na criação de CO_2, álcoois, aminas e aldeídos.

Altuna e colaboradores (2022) estudaram o efeito da estrutura química dos polióis de base biológica nas propriedades de poliuretanos de alto desempenho (ALTUNA, *et al*., 2022). A análise térmica permitiu comparar curvas de termogravimetria de poliuretanos produzidos a partir de diferentes polióis, com semelhanças às encontradas no presente trabalho. Os autores observaram diferenças nas porcentagens de perda de peso para os sistemas analisados. O poliuretano produzido a partir do poliol com maior IOH apresentou a menor perda de massa na segunda região de degradação (referente aos segmentos flexíveis do poliol em aproximadamente 480 ºC). O mesmo pode ser observado neste trabalho, uma vez que, nesta temperatura, verifica-se a degradação de cerca de 47 % da massa da amostra para espuma de palma, 64 % para espuma de óleo de soja residual e 58 % para a espuma do óleo de linhaça. Segundo os autores, essa relação pode estar associada à densidade de reticulação dos polióis.

A curva DTG (Derivative Thermogravimetric) é a derivada primeira da curva termogravimétrica (TG), que indica a temperatura necessária para a degradação do material (Figura 8).

Figura 8: Curvas DTG das espumas de Palma, Soja e Linhaça.



A intensidade dos picos das curvas DTG depende da velocidade de perda de peso da amostra (ECEIZA, *etal*. 2023). A temperatura de degradação térmica (Tabela 6) em torno de 330 ºC, resulta em um pico característico dos poliuretanos na curva DTG (Figura 8) e corresponde à decomposição das ligações uretânicas e dos segmentos rígidos da estrutura polimérica (GURGEL, 2021). Já em aproximadamente 480 °C a decomposição térmica do poliól é devido ao rompimento de ligações e à degradação dos grupos ésteres (CARVALHO, 2014).

O principal processo de degradação dos polióis ocorre entre 300 e 500 ºC com um pico DTG onde ocorre a intensidade máxima de degradação para cada amostra. As curvas DTG para espumas de palma, soja e linha (Figura 8) apresentaram perfis semelhantes e as temperaturas da região de perda de massa referente ao estágio de decomposição das ligações uretânicas foram, respectivamente, 331, 330 e 345 ºC para palma, soja e linhaça, variação que ocorre, provavelmente, devido a constituição diferente dos polímeros (MOGHA & KAUSHIK, 2020). O evento térmico principal que ocorre em cada faixa de temperatura pode ser verificado na Tabrela 6.

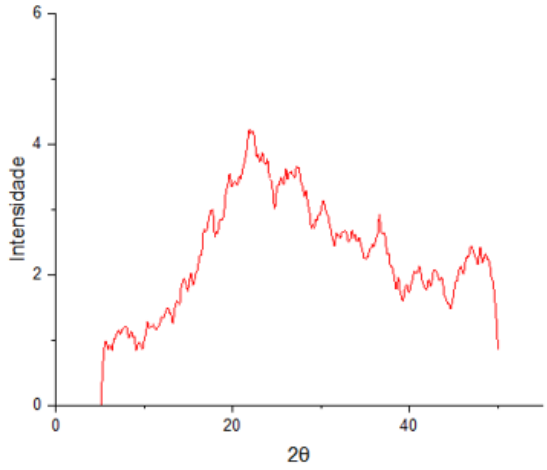
Tabela 6: Evento envolvido por faixa de temperatura para os PUs (GURGEL, *et al.* 2021).

Evento envolvido	**Faixa de temperatura (ºC)**
Volatilização de aditivos e perda de água	100 - 300
Cisão da ligação uretano	330 - 400
Cisão da ligação éster	400 - 550
Degradação de resíduos	Acima de 550

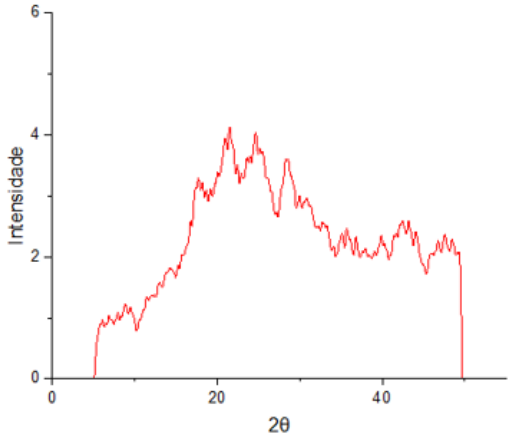
5.2.4 Difratrometria de Raio-X (DRX)

Os difratograsmas (Figura 9) são característicos de materiais amorfos pela presença de um pico largo na região de $2\theta = 20^{o}$ (OURIQUE, 2016). Os difratogramas apresentam semelhanças às encontradas na literatura para poliuretanos biodegradáveis (COSTA, *et al.*, 2020).

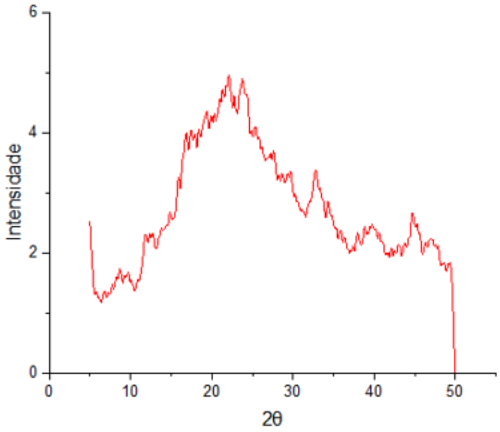
Figura 9: DRX espuma de palma (a), soja (b) e linhaça (c).



(a)



(b)



(c)

Gualberto e colaboradores (2022) desenvolveram um estudo de síntese e caracterização de espumas de poliuretano, produzida a partir do óleo de moringa, com baixo gasto energético. As espumas foram caracterizadas por difração de Raio-X e o difratograma mostrou um pico amplo entre 11 – 30° (2Θ), centrado em 2Θ=19,87° (GUALBERTO, *et al.*, 2022). Li e colaboradores (2023) também produziram espumas flexíveis de poliuretano, porém incorporadas com MXene para blindagem compressível contra interferência eletromagnética (LI, *et al.*, 2023). A análise de difratometria de Raio-x foi realizada e as espumas produzidas apresentaram um pico distinto na faixa de 14◦–29◦, centrado em 2θ = 20,2◦. Segundo os autores,

esse pico diz respeito ao cronograma regular de curto alcance de segmentos duros e moles nas cadeias moleculares do TPU e à estrutura desordenada da fase amorfa. Ambos os trabalhos corroboram com a curva de DRX encontrada para as espumas de palma, soja e linhaça, que também apresentaram um pico largo característico nessa mesma região.

5.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

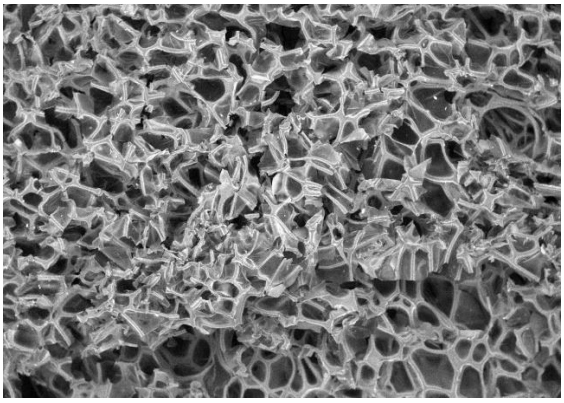
As espumas de poliuretano podem apresentar células abertas ou fechadas de acordo com a formulação utilizada na sua síntese. A reação de formação das espumas resulta, em uma primeira etapa, na formação de bolhas de gás carbônico, que deformam umas as outras por contato, formando finas paredes (arestas) nesta região, que encapsulam a bolha e originam a estrutura celular (DELUCIS, 2018), quando as arestas e faces colapsam, formam-se cavidades com poros abertos interconectados, característica típica de espumas flexíveis (GWON, *et al.*, 2016).

As células abertas fornecem características específicas, pois facilitam o fluxo de ar e a permeabilidade à umidade, conferem menor densidade aparente e maior condutividade térmica (maior tendência ao desenvolvimento de chama) (KURANSKA, *et al*., 2020). Normalmente, as espumas de células abertas convencionais tem uma estrutura de célula poliédrica, porque as bolhas esféricas formadas são comprimidas entre si e contra o recipiente de expansão, adquirindo esse formato (DUNCAN, 2018). A estrutura celular pode desempenhar um papel crucial no controle de propriedades da espuma, como nas propriedades térmicas, mecânicas e acústicas (TIUC, *et al*., 2022; GWON & KIM & KIM, *et al*., 2016).

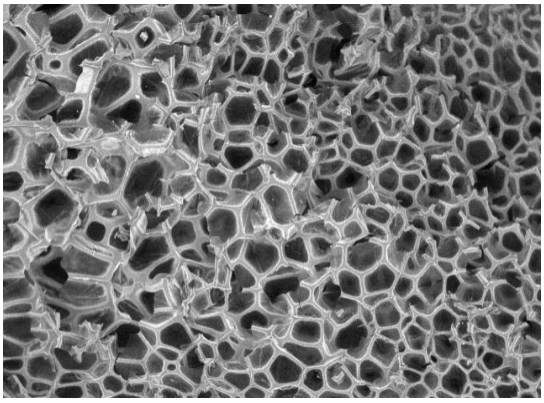
A estrutura das espumas de PU pode variar de acordo com o tipo e proporção dos reagentes (GWON, *et al*., 2016; KURASKA, *et al*., 2020; GUNDUZ, *et al*., 2021). As propriedades químicas do poliol são fatores que podem afetar a forma como os poros das espumas se apresentam, pois alteram a reatividade do sistema e, consequentemente, afetam o processo de formação das células (MARCOVICH, *et al*., 2017; KURASKA, *et al*., 2020).

A micrografias da espuma de Palma (Figura 10.a), de Soja (Figura 10.b) e de Linhaça (Figura 10.c) mostraram células abertas e fechadas e estrutura celular reticulada clássica em formato que, segundo a literatura, assemelha-se a um favo de mel (DUNCAN, e*t al*., 2018).

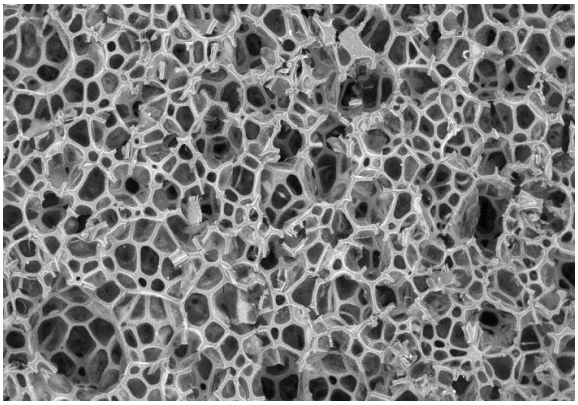
Figura 10: MEV das espumas de palma (a), soja (b) e linhaça (C).



(a)



(b)



(c)

A substituição de um poliol petroquímico por compostos biológicos pode levar à produção de espumas menos homogêneas, com maior irregularidade no formato e na distribuição das células, o que pode ser reflexo da menor reatividade dos polióis, uma vez que possuem, no geral, hidroxilas menos reativas do que os polióis petroquímicos (que possuem, por exemplo, maior quantidade de hidroxilas terminais (MARCOVICH, *et al*., 2017)). As espumas apresentaram estrutura porosa, com presença de paredes celulares incompletas e quebradas. Espumas com essas características apresentam boa capacidade de ventilação (LI, *et al*., 2022).

A espuma de linhaça apresentou tamanho médio de células menor e é a espuma na qual se percebe a maior densidade celular, ou seja, maior número de células por área. Na literatura,

podem ser encontradas referências de autores que produziram espumas de poliuretano com tamanho de células similar aos encontrados para as espumas neste trabalho. (FAWZI, *et al*., 2021; CZLONKA, *et al*., 2018).

Estudo desenvolvido por Gurgel e colaboradores (2021) verificou que propriedades das espumas poliméricas, como tamanho de células, presença de células abertas e fechadas e a forma como estão dispersas na matriz polimérica, relacionam-se às propriedades da espuma, como densidade (GURGEL, *etal*., 2021). O aumento da massa específica tende a ocorrer com a diminuição do tamanho e, paralelamente, ao aumento na quantidade de células das espumas (KOWALSKA, *et at*., 2023; CARRIÇO, 2017; FENNER 2017). Relação que pode ser verificada para as espumas de palma, soja e linhaça sintetizadas neste trabalho.

A dureza da matriz de espumas de PU também pode ser relacionada à propriedades das espumas como área dos poros (ABDULLAH & RAMTANI & YAGOUBI, 2023; SONG, *et al*., 2021). As variáveis: tamanho médio de células, massa específica e propriedade mecânica (dureza) se mostraram relacionadas no presente trabalho, conforme esperado com base em estudos apresentados na literatura. Os resultados mostraram que a espuma de linhaça apresentou tamanho de células inferior e densidade e dureza superiores às demais, ao contrário da espuma de palma. A espuma de soja se manteve com resultados intermediários.

5.2.6 Teste de imersão da espuma

O estudo foi complementado por um teste se imersão visando avaliar a capacidade de adsorção do material. A espuma que foi mergulhada em água mostrou uma sorção de 0,66 g de água, enquanto em óleo a sorção foi de 1,82 g (Tabela 7). Considerando-se a densidade dos líquidos, a sorção de óleo foi substancialmente maior, levando a concluir que a espuma apresenta maior afinidade por compostos hidrofóbicos.

Tabela 7: Resultados do teste de imersão da espuma de linhaça em água e óleo.

Meio de imersão	Peso espuma antes (g)	Peso espuma depois (g)
Óleo	0,2853	2,1051
Água	0,3627	1,0253

A capacidade de sorção experimental é uma característica da espuma obtida por meio do ensaio de sorção estático em meio homogêneo e pode ser calculada pela Equação 6.

$$\text{Capacidade de sorção} = \frac{(m1 - m0)}{m0} \quad (6)$$

Para a espuma de linhaça testada, a capacidade de sorção de óleo foi de 6,52 g/g, o que corresponde à 652% em porcentagem de remoção considerando a quantidade sorvida em relação a 1g de espuma. Amorim e colaboradores (2020) produziram espumas de poliuretano a partir do óleo de mamona e, para a espuma sem funcionalização, as capacidades de sorção para outros compostos hidrofóbicos como querosene, óleo de motor e óleo diesel variou entre 100 e 180% (AMORIM, *et al*., 2020). O resultado de capacidade de sorção da espuma de linhaça foi superior ao estudo citado e indica o seu potencial de uso como adsorvente.

A estrutura porosa tridimensional típica das espumas de poliuretano produzidas, bem como a alta porosidade, fazem com que possam ser considerados um bom substrato de adsorção (ZHOU, *et al*., 2022). Segundo Santos e colaboradores (2016), a extração de contaminantes com espumas de PU não é apenas um fenômeno de superfície, uma vez que a adsorção também pode ocorrer nos poros, no interior da espuma (SANTOS, *et al*., 2016).

As espumas de poliuretano podem ser aplicadas para a retenção de moléculas livres com alta polarizabilidade, como compostos aromáticos e grandes ânions (BALDEZ & ROBAINA & CASSELA, 2008). No caso da adsorção de íons, estudos desenvolvidos com espumas de poliuretano mostraram que o pH do meio também pode ser um fator determinante (NETA *et al*., 2011; MANGALESHWARAN *et al*., 2015). A estrutura dos PUs conta com grupos químicos que podem sofrer alteração superficial de carga em meios ácidos ou básicos e, assim, favorecer o processo de adsorção de compostos com carga livre. Porém, segundo a literatura,

outros compostos não podem ser eficientemente adsorvidos pelas espumas sem que elas passem por complexação prévia ou outras transformações (LEMOS, *et al*., 2007).

O poliuretano é um material poroso, com uma matriz polimérica hidrofóbica, mas que tem grupos funcionais polares em sua estrutura (COSTA & MONTICELLI & MULINARI, 2020; ZIMMERMANN, 2021). Para maximizar a eficiência da espuma de PU como sorvente, é possível modificar quimicamente sua superfície polimérica. A funcionalização introduz grupos funcionais em uma superfície, facilitando subsequentes interações com materiais de interesse e, de acordo com o grupo ancorado, é possível alterar as características da superfície, como adesão, biocompatibilidade e hidrofobicidade (ASSIS & PATERNO, 2011). Nesse sentido, muitos autores estudaram a modificação química de PUs para remoção de contaminantes, através de técnicas de funcionalização variadas. Alguns dos principais exemplos encontram-se na Tabela 8.

Tabela 8: Revestimentos em espumas de poliuretano para otimização de suas características adsorventes.

REVESTIMENTO DA ESPUMA DE PU	CARACTERÍSTICA DO PU REVESTIDO	MATERIAL ADSORVIDO	REFERÊNCIA
Formas alotrópicas do carbono	Hidrofóbico/oleofílico	Óleo em meio aquoso	FENNER, 2017.
Biomassa (celulose de bambu) pós decomposição térmica	Super-hidrofóbico	Óleo em meio aquoso	REN, et al., 2019.
Biocompósitos de fibras de Coroa de Abacaxi	Hidrofóbico	Óleo	COSTA, et al.,2020.
Resíduos de malte e/ou acerola	Super-hidrofóbico	Óleo e solventes orgânicos em meio aquoso	AMORIM, et al.,2021.
Alumina	Hidrofílico	Compostos cancerígenos da fumaça do tabaco	VERDOLOTTI, et al.,2012.
Dodecilsulfato de sódio	Contra-íon	Herbicidas diquat e difenzoquat em meio aquoso	VINHAL, et al.,2017.
Quitosana	Hidrofílico	Corante alimentício	SCHIO, et al.,2019b
Argila (zeólita, bentonita)	Hidrofílico	Metal pesado (Pb2+)	IQHRAMMULLAH, et al.,2020
Sepiolite (silicato de magnésio hidratado)	Hidrofílico	Nitratos como contaminantes de águas	SOLARES, et al., 2020

As imagens obtidas pela técnica de microscopia (Figuras 7 e 8) detectaram poros que conferem grande área de superfície específica às espumas. Porém, tamanhos menores ou maiores de célula também são fatores que devem ser considerados na formulação, visando promover maior eficiência de adsorção, a depender do adsorbato em questão (SELVASEMBIAN, *et al*., 2021).

A Tabela 9 apresenta trabalhos com tamanho de célula, densidade e dureza similares aos das espumas produzidas no presente trabalho, que, após sofrerem funcionalização, foram usadas com sucesso para adsorção de contaminantes.

Tabela 9: Trabalhos que produzem espumas de poliuretano com tamanho de células, densidade e dureza similares aos das espumas produzidas no presente trabalho.

REFERÊNCIA	**FUNCIONALIZAÇÃO**	**PROPRIEDADE SIMILAR**
SOLARES, *et al*., 2020	Sepiolite (silicato de magnésio hidratado)	Tamanho médio de células = 0,15 mm
COSTA, *et al*., 2020	Biocompósitos de fibras de Coroa de Abacaxi	Densidade = 44 kg.m-3
KIRSCHLING, *et al*, 2021	Quitosana	Dureza= 13 Shore C

Estudos presentes na literatura mostraram a eficiência de remoção de contaminantes a partir de espumas com características similares às de palma, soja e linhaça, comprovando o potencial uso desses compostos no contexto de adsorção.

CONCLUSÕES

As três espumas de poliuretano foram obtidas pela metodologia "*one shot*" a partir de polióis de origem 100% vegetal produzidos com os óleos de palma, soja e linhaça. Os polióis foram produzidos a partir da metodologia per ácido *in situ* e se mostraram pré-polímeros promissores na síntese de espumas de poliuretanos.

A partir da comparação dos índices físico-químicos antes e após a hidroxilação, bem como da análise dos resultados dos espectros FTIR, foi possível verificar que os óleos de palma, soja e linhaça foram funcionalizados. A análise dos índices físico-químicos também permitiu concluir que não há aumento proporcional do índice de hidroxila no poliol em relação ao índice de iodo do óleo vegetal. Isso se deve ao fato de que óleos vegetais diferentes apresentam composição e disposição dos ácidos graxos diferentes e as características químicas e estrtuturais da molécula também apresentaram influência na conversão desses óleos em póliois, devido a fatores como impedimento esférico e ressonância.

As espumas produzidas apresentaram valores de densidade iguais a 40, 44 e 46 kg.m^{-3}, característicos de espumas flexíveis. A dureza e as características térmicas das espumas também variaram conforme o óleo. Valores baixos de densidade e dureza e sua estabilidade térmica em temperaturas amenas permitem identificar a potencialidade das espumas produzidas para serem usadas em aplicações de amortecimento, como no setor de calçados e estofados.

A análise de microscopia permitiu o estudo da morfologia das espumas. Todas as espumas apresentaram células fechadas e abertas, com presença de grande nuúmero de células abertas, características de espumas flexíveis. Foi possível concluir também que há relação entre morfologia e outras características da espuma. A espuma de linhaça apresentou células menores, e, consequentemente maior densidade celular, condizentes com os valores de densidade superior encontrados. Alguns autores relacionam essas características também com propriedades mecânicas, como dureza. Foi observado neste trabalho que a espuma com maior densidade celular apresentou também a maior dureza.

Os testes realizados indicaram a potencialidade das espumas para serem usadas em aplicações no contexto de materiais amortecedores. Além disso, o estudo da potencialidade das espumas como materiais sorventes permitiu concluir que elas apresentam capacidade de sorção, com maior afinidade por compostos hidrofóbicos. Alterações em sua formulação e métodos de

funcionalização química variados podem ser indicados para otimizar essa capacidade. A estrutura porosa das três espumas poliuetânicas e a potencialidade de sua produção com óleos de origem 100% vegetais, tornam essas espumas uma alternativa econômica e promissora no contexto de produção de poliuretanos.

6. SUGESTÕES PARA CONTINUIDADE DO TRABALHO

Para dar continuidade e complementar os estudos dispostos nesta dissertação, sugere-se:

- Avaliação das espumas formuladas com testes complementares quanto à outras propriedades mecânicas, como resistência à compressão;
- Avaliação da área superficial das espumas por Análise BET
- Avaliação das espumas por Teste de Ângulo de contato;
- Formulação de espumas modificadas e testes desses materiais como adsorventes em meios aquosos contendo contaminantes.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDULLAH, M.; *et al*. Mechanical Properties of Polyurethane Foam for Potential Application in the Prevention and Treatment of Pressure Ulcers. *Results in Engineering*, v. 19, 2023. DOI: 10.1016/j.rineng.2023.101237.

ACCIOLY, M. G. (2008). *Adsorção do Corante Luganil Azul por Espuma de Poliuretano*. Universidade Estadual Paulista.

ACIK, G.; *et al*. Synthesis and Properties of Soybean Oil-Based Biodegradable Polyurethane Films. *Progress in Organic Coatings*, v. 123, p. 261–266, 2018. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2018.07.020.

AHMAD, A.; *et al*. Green Flexible Polyurethane Foam as a Potent Support for Fe-Si Adsorbent. *Polymers*, v. 11, n. 12, 2019. DOI: 10.3390/polym11122011.

AKINDOYO, J. O.; *et al*. Polyurethane Types, Synthesis and Applications – a Review. *RSC Advances*, v. 6, n. 115, 2016, p. 114453–82. DOI: 10.1039/C6RA14525F.

ALAQARBEH, M. Adsorption Phenomena: Definition, Mechanisms, and Adsorption Types: Short Review. *RHAZES: Green and Applied Chemistry*, 2021, p. 43-51. DOI: 10.48419/IMIST.PRSM/RHAZES-V13.28283.

ALBUQUERQUE, C. G. *Avaliação da capacidade de retenção da espuma de poliuretano e da fibra da Paina (Chorisia speciosa) aplicado na limpeza de derramamento de óleo diesel*. 2019. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química – Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2017.

ALI, S.; HASSANIN, H. A. Adsorptive Removal of Vitamin B 6 and Ciprofloxacin Using Polyurethane Foam in Pure and Pharmaceutical Preparations: Kinetic and Equilibrium Studies. *Journal of the Chinese Chemical Society*, v. 68, n. 5, 2021, p. 878–887. DOI: 10.1002/jccs.202000364.

ALMEIDA, E. W. C. *et al*. Estudo teórico e experimental de espectros infravermelho de ésteres de ácido graxo presentes na composição do biodiesel de soja. *Quim. Nova*, v. 35, n. 9, 2012, p. 1752-1757.

ALTUNA, O. E.; *et al*. Effect of the Biobased Polyols Chemical Structure on High Performance Thermoset Polyurethane Properties. *Polymer*, v. 263, 2022. DOI: 10.1016/j.polymer.2022.125515.

AMORIN, F. V.; *et al*. Development of Hydrophobic Polyurethane/Castor Oil Biocomposites with Agroindustrial Residues for Sorption of Oils and Organic Solvents. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 581, 2021, p. 442–454. DOI: 10.1016/j.jcis.2020.07.091.

ANDRADE, T. P. S. Reciclagem do resíduo do biodiesel junto do óleo de fritura na preparação de poliuretanos, a fim de conter desastres ambientais causados por óleos. *28º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*. Rio de Janeiro, 2010.

ARRAIS, P. S. D.; *et al*. Prevalence of self-medication in Brazil and associated factors. *Revista de Saúde Pública*, v. 50, n. 2, 2016. DOI: 10.1590/s1518-8787.2016050006117.

ASSIS, O.B.G.; PATERNO, L.G. Funcionalização de superfícies vítreas por plasma de SiCl4 para a retenção de compostos orgânicos. *Cerâmica*, v.57, 2011, p.422-427.

BALAMURUGAN, S.; *et al*. Application of Grey Relational Analysis in Biodiesel Production from Linseed Oil Using Novel Eggshell Catalyst. *Materials Today: Proceedings*, v. 45, 2021, p. 1962–1969. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.09.255.

BALDEZ, E. E.; *et al*. Employment of Polyurethane Foam for the Adsorption of Methylene Blue in Aqueous Medium. *Journal of Hazardous Materials*, v. 159, n. 2–3, 2008, p. 580–586. DOI:10.1016/j.jhazmat.2008.02.055.

BENTO, J. A.; *et al*. Avaliação das Metodologias de Prensagem a Frio, Soxhlet e Bligh Dyer, na Extração do Óleo de Pinhão Manso. *Revista Processos Químicos*, v. 11, n. 21, 2017, p. 47-50.

BHATIA, S. Natural Polymers vs Synthetic Polymer. *Natural Polymer Drug Delivery Systems*, 2016, p. 95–118. DOI: 10.1007/978-3-319-41129-3_3.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. *Química Nova*, v. 26, n. 4, 2003.

BISOGNIN, R. P.; *et al*. Revisão sobre fármacos no ambiente. *Revista DAE*, v. 66, n. 210, 2018, p. 78–95. DOI: 10.4322/dae.2018.009.

BISWAS, A.; *et al*. Soybean Oil as a Renewable Feedstock for Nitrogen-Containing Derivatives. *Energy & Environmental Science*, v. 1, n. 6, 2008. DOI: 10.1039/b809215j.

BORGES, R.; *et al*. Estudo teórico e experimental de estrutura e reatividade relacionado ao metabolismo e toxicidade do paracetamol. *Química Nova*, v. 45, n. 9, 2022, p. 1160-1166. DOI: 10.21577/0100-4042.20170927.

BOROWICZ, M.; *et al*. Synthesis and Application of New Bio-Polyols Based on Mustard Oil for the Production of Selected Polyurethane Materials. *Industrial Crops and Products*, v. 155, 2020. DOI: 10.1016/j.indcrop.2020.112831.

BOUZIDI, Mohamed; *et al*. A Comprehensive Study on Paracetamol and Ibuprofen Adsorption onto Biomass-Derived Activated Carbon through Experimental and Theoretical Assessments. *Journal of Molecular Liquids*, v. 376, 2023. DOI: 10.1016/j.molliq.2023.121457.

CALLISTER JR., W. D.; RETHWISCH, D. G. *Ciência e Engenharia dos Materiais*: uma introdução. LTC Editora, 8° Edição, 2012.

CALVO-CORREAS, T.; *et al*. Linseed Oil-Based Polyurethane Rigid Foams: Synthesis and Characterization. *Journal of Renewable Materials*, v. 3, n. 1, 2015, p. 3–13. DOI: 10.7569/JRM.2014.634132.

CALVO-CORREAS, T.; *et al*. Residues from Rigid Foams and Graphene for the Synthesis of Hybrid Polyurethane Flexible Foams Composites. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 12, 2021, p. 2128–2137. DOI: 10.1016/j.jmrt.2021.04.022.

CANESIN, A.; *et al*. Characterization of residual oils for biodiesel production. *Electronic Journal of Biotechnology*, v. 17, n. 1, 2014, p. 39–45.

CAPANIDIS, D. The influence of hardness of polyurethane on its abrasive wear resistance. *Tribologia*, v. 268, n. 4, 2016, p. 29-39. DOI: 10.5604/01.3001.0010.6975.

CARRIÇO, C. S. *Obtenção de espumas de poliuretano a partir de coprodutos da cadeia dos biocombustíveis e resíduos agroindustriais*. Tese de doutorado. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2017.

CARVALHO, G.; FROLLINI, E. *Lignina em Espumas Fenólicas. Polímeros*: Ciência e Tecnologia, 1999.

CARVALHO, J. E. *Caracterização do poliuretano derivado de óleo vegetal para confecção de dispositivo de assistência ventricular*. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo. 2014

CAVALCANTE, G. H. R.; *et al.* Estudo viscosimétrico de polióis a base do óleo de andiroba (Carapa guianensis Aubl.). *Revista Virtual de Química*, v. 8, n. 3, 2016, p. 926-944. DOI: 10.5935/1984-6835.20160067.

CEBIN, C. F. S.; *et al*. Esterificação heterogênea de ácidos graxos livres em óleos residuais de fritura. Ambiência. *Revista do Setor de Ciências Agrárias e Ambientais*, v. 8, n. 3, 2012, p. 901 - 908.

ÇELIK, S. B.; ÇOBANOGLU, İ. Comparative Investigation of Shore, Schmidt, and Leeb Hardness Tests in the Characterization of Rock Materials. *Environmental Earth Sciences*, v. 78, n. 18, 2019. DOI: 1007/s12665-019-8567-7.

CHENG, M. H.; ROSENTRATER, K. A. Economic Feasibility Analysis of Soybean Oil Production by Hexane Extraction. *Industrial Crops and Products*, v. 108, 2017, p. 775–785. DOI:10.1016/j.indcrop.2017.07.036.

CHUAYJULJIT, S.; *et al*. Preparation and Properties of Palm Oil-Based Rigid Polyurethane Nanocomposite Foams. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, v. 29, n. 2, 2010. DOI:10.1177/0731684408096949

CHUAYJULJIT, S.; *et al*. Processing and properties of palm oil-based rigid polyurethane foam. *J Met Mater Miner*, v. 17, n. 1, 2007.

CIFARELLI, A.; *et al*. Flexible Polyurethane Foams from Epoxidized Vegetable Oils and a Bio-Based Diisocyanate. *Polymers*, v. 13, n. 4, 2021. DOI: 10.3390/polym13040612.

CLEMENTE, M.; *et al*. Desenvolvimento de tecnologia de pré-polímeros na síntese de poliuretanos empregados em combustíveis sólidos. *Química Nova*, v. 37, n. 6, 2014, p. 982–988. DOI: 10.5935/0100-4042.20140154.

COSTA, A. P. O. *Preparação e caracterização de compósitos de poliuretana elastoméricas rígidas obtidas a partir de fontes renováveis*. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

COSTA, E. L.; *et al*. Análise da qualidade de óleo utilizado para fritura em comércio informal. Tecnologia de Alimentos: Tópicos Físicos, *Químicos e Biológicos*, v. 3, Editora Científica Digital, 2020, p. 72–83. DOI: 10.37885/201001766.

COSTA, I. L. M.; *et al*. Polyurethane Foam Reinforced with Fibers Pineaplle Crown Biocomposites for Sorption of Vegetable Oil. *Fibers and Polymers*, v. 21, n. 8, 2020, p. 1832–1840. DOI: 10.1007/s12221-020-9979-4.

CZLONKA, S.; *et al*. Linseed oil as a natural modifier of rigid polyurethane foams. *Industrial Crops and Products*, v. 115, 2018, p. 40–51. DOI: 10.1016/j.indcrop.2018.02.019.

DAS, A.; MAHANWAR, P. A Brief Discussion on Advances in Polyurethane Applications. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, v. 3, n. 3, 2020, p. 93–101. DOI: 10.1016/j.aiepr.2020.07.002.

DELUCIS, R. Á. *Efeito da incorporação de resíduos de base florestal em propriedades de bioespumas rígidas de poliuretano*. Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018.

DIAS, D. B. *Estudo da caracterização de espumas de polietileno reticulado pelo processo de irradiação com feixe de elétrons*. Dissertação de Mestrado. IPEN, São Paulo. 2007.

DULDNER, M.; *et al*. Nano-composite semi- flexible polyurethane foams containing montmorillonite intercalated/exfoliated in situ during the synthesis of the intermediate polyester-polyols obtained from PET wastes. *European Polymer Journal*, 2023. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2023.112280.

DUNCAN, O.; *et al*. Effects of Heat Exposure and Volumetric Compression on Poisson's Ratios, Young's Moduli, and Polymeric Composition During Thermo-Mechanical Conversion of Auxetic Open Cell Polyurethane Foam. *Physica Status Solidi B*, v. 256, n. 1, 2019. DOI: 10.1002/pssb.201800393.

ELING, B.; *et al*. Current and Future Trends in Polyurethanes: An Industrial Perspective. *Macromolecular Chemistry and Physics*, v. 221, n. 14, 2020. DOI: 10.1002/macp.202000114.

ELING, B.; TOMOVIC, Ž.; SCHADLER, V. Current and future trends in polyurethanes: An industrial perspective. Macromol. *Chem. Phys*., v. 221, 2020.

ENGELS, H. W.; *et al*. *Polyurethanes*: Versatile Materials and Sustainable Problem Solvers for Today's Challenges. Angew. Chem. Int. Ed. 52, 2013, p. 2 – 22.

ESCÓCIO, V. A.; *et al*. Caracterização térmica e dinâmico-mecânica de compósitos TPU/mica preparados em reômetro de torque. *Polímeros*, v. 21, n. 3, 2011, p. 240-245. DOI: 10.1590/S0104-14282011005000033.

FAWZI, T. *et al.* Sodium hydrogen bicarbonate and water as blowing agent in palm kernel oil based polyol polyurethane foam. *Materials Today: Proceedings*, Volume 39, Part 2, 2021. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.04.595.

FENNER, B. R. *Desenvolvimento de espumas de poliuretano revestidas com formas alotrópicas de carbono para utilização como sorvente de petróleo e outras substâncias orgânicas*. Dissertação de mestrado. Universidade de Caxias do Sul. Caxias do Sul, 2017.

FERRARO, L. G. *Avaliação das propriedades de inflamabilidade e mecânica de espumas rígidas de poliuretano obtidas a partir de óleo residual de fritura*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Itajubá, 2017.

FERREIRA, R.C. *Mecanismo de adsorção de paracetamol em carvões nacionais*. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Maringá, 2015.

FRIDRIHSONE, A.; *et al*. Life Cycle Assessment of vegetable oil based polyols for polyurethane production. *Journal of Cleaner Production*, v.266, 2020. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.121403.

GALHETAS, M.; *et al*. Carbon-Based Materials Prepared from Pine Gasification Residues for Acetaminophen Adsorption. *Chemical Engineering Journal*, v. 240, 2014, p. 344–351. DOI: 10.1016/j.cej.2013.11.067.

GAMA, N. V., FERREIRA A., BARROS-TIMMONS A. Polyurethane Foams: Past, Present, and Future. *Materials (Basel)*. 27;11(10):1841, 2018. doi:10.3390/ma11101841. GHEYDARI, M.; *et al*. Preparation of open-cell polyurethane nanocomposite foam with Ag3PO4 and GO: antibacterial and adsorption characteristics. *Journal of Polymer Research*, 2021.

GHOLAMI, H.; YEGANEH, H. Soybean oil-derived non-isocyanate polyurethanes containing azetidinium groups as antibacterial wound dressing membranes. *European Polymer Journal*, v. 142, 2021. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2020.110142.

GLINKA, C.; NUNES, C.; RIBEIRO, M. O papel do paracetamol na hepatite medicamentosa. *Revista Eletrônica Biociências, Biotecnologia e Saúde*, n. 21, 2018.

GUALBERTO, M. S. *Síntese e caracterização de espumas de poliuretano a partir da mistura de polióis provenientes dos óleos de soja residual e moringa*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de São João Del-Rei, 2021.

GUALBERTO, *et al*., Synthesis and characterization of polyurethane foam based on vegetable oil, *International Journal of Development Research*, Vol. 12, Issue, 06, p. 57076-57081, 2022.

GUNASHEKAR, S.; ZAHRA, N. A. Characterization of Functionalized Polyurethane Foam for Lead Ion Removal from Water. *International Journal of Polymer Science*, v. 2014, 2014, p. 1–7. DOI: 10.1155/2014/570309.

GÜNDÜZ, S.; *et al*. Synthesis of Semiflexible Polyurethane Foams for Sandwich Panels. *6th International Mediterranean Science and Engineering Congress* (IMSEC 2021), Alanya, 2021, p. 1-6.

GURGEL, D.; *et al*. Flexible polyurethane foams produced from industrial residues and castor oil. *Industrial Crops & Products*, v. 164, 2021. DOI: 10.1016/j.indcrop.2021.113377.

GWON, J. G.; *et al*. Sound Absorption Behavior of Flexible Polyurethane Foams with Distinct Cellular Structures. *Materials & Design*, v. 89, 2016, p. 448–454. DOI: 10.1016/j.matdes.2015.10.017.

HE, W.; *et al*. Flow Reactor Synthesis of Bio-Based Polyol from Soybean Oil for the Production of Rigid Polyurethane Foam. *Ind. Eng. Chem. Res*., v. 59, n. 39, 2020, p.17513–17519. DOI: 10.1021/acs.iecr.0c01175

HOANG, T. T.; KIM, I. Epoxidation and Ring-Opening of Palm Oil to Produce High Functionality Polyols. *Aust J Basic Appl Sci*., v. 9, 2015, p. 89-93.

HOKKANEN, S.; BHATNAGAR, A.; SILLANPAA, M. A review on modification methods to cellulose-based adsorbents to improve adsorption capacity. *Water Research*, 2016. DOI: 10.1016/j.watres.2016.01.008.

IQHRAMMULLAH, M.; *et al*. Filler-Modified Castor Oil-Based Polyurethane Foam for the Removal of Aqueous Heavy Metals Detected Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) Technique. *Polymers*, v. 12, n. 4, 2020, p. 1-17. DOI: 10.3390/polym12040903.

ISHAK, N. A.; *et al*. Comparative analysis of statistical tools for oil palm phytochemical research. *Heliyon*, v. 7, n. 2, 2021. DOI: 10.1016/j.heliyon.2021.e06048.

IZARRA, I.; *et al*. Comparison of Flexible Polyurethane Foams Properties from Different Polymer Polyether Polyols. *Polymer Testing*, v. 100, 2021. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2021.107268.

JIA, F.; *et al*. Soybean supply chain management and sustainability: A systematic literature review. *Journal of Cleaner Production*, v. 255, 2020. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.120254.

JIAO, L.; *et al*. Thermal degradation characteristics of rigid polyurethane foam and the volatile products analysis with TGFTIR-MS. *Polymer Degradation and Stability*, v. 98, 2013, p. 2687-2696.

JUÁREZ, M. C.; *et al*. Oxidation of N-Acetyl-Para-Aminophenol (Acetaminophen) by a Galvanic Fenton and Solar Galvanic Fenton Processes. *Solar Energy*, v. 199, 2020, p. 731–741. DOI: 10.1016/j.solener.2020.02.070.

KAIKADE, D. S.; SABNIS, A. S. Polyurethane Foams from Vegetable Oil-Based Polyols: A Review. *Polymer Bulletin*, v. 80, n. 3, 2023 p. 2239–2261. DOI: 10.1007/s00289-022-04155-9.

KAUR, R.; *et al*. Assessment of Bio-Based Polyurethanes: Perspective on Applications and Bio-Degradation. *Macromol*, v. 2, n. 3, 2022, p. 284–314. DOI: 10.3390/macromol2030019.

KERKHOFF, C. M.; *et al*. Adsorption of Ketoprofen and Paracetamol and Treatment of a Synthetic Mixture by Novel Porous Carbon Derived from Butia Capitata Endocarp. *Journal of Molecular Liquids*, v. 339, 2021. DOI:10.1016/j.molliq.2021.117184.

KOBORI, C. N.; JORGE, N. Caracterização dos óleos de kobori, c. n. & jorge, n. algumas sementes de frutas como aproveitamento de resíduos industriais. *Ciênc. agrotec. Lavras*, v. 29, n. 5, 2005, p. 1008-101.

KOWALSKA, B. Z.; *et al*. Polyurethane Foams Reinforced with Microspheres - Assessment of the Application in Construction as a Thermal Insulation Material. *Thermochimica Acta*, v. 726, 2023. DOI: 10.1016/j.tca.2023.179556.

KUPETA, A. J. K.; *et al*. Kinetics and Equilibrium Study of 2-Nitrophenol Adsorption onto Polyurethane Cross-Linked Pine Cone Biomass. *Journal of Cleaner Production*, v. 179, 2018, p. 191–209. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.01.034.

KURAŃSKA, Maria; *et al*. Development and Characterization of 'Green Open-Cell Polyurethane Foams' with Reduced Flammability. *Materials*, v. 13, n. 23, 2020, p. 54-59. DOI: 10.3390/ma13235459.

KIRSCHLING, A.; *et al.* Application of Shrimp Waste for the Synthesis of Polyurethane–Chitosan Materials with Potential Use in Sorption of Oil Micro-Spills in Water Treatment. *Sustainability* 13, **2021.** https://doi.org/10.3390/su13095098.

LEMOS, V. A.; *et al*. Application of polyurethane foam as a sorbent for trace metal pre-concentration — A review, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 62, n. 1, 2007, p. 4-12. DOI: 10.1016/j.sab.2006.12.006.

LI, C.; *et al*. Fabrication and Properties of Antimicrobial Flexible Nanocomposite Polyurethane Foams with in Situ Generated Copper Nanoparticles. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 19, 2022, p. 3603–3615. DOI: 10.1016/j.jmrt.2022.06.115.

LI, H.; *et al*. Highly efficient liquefaction of wheat straw for the production of bio-polyols and bio-based polyurethane foams. *Industrial Crops and Products*, v. 109, 2017, p.426-433. DOI: 10.1016/j.indcrop.2017.08.060.

LIMA, A. C. *Produção de espumas flexíveis de poliuretana*. Instituto Municipal de Educação Superior de Assis, 2011.

LIN, A. Y. C.; *et al*. Potential for Biodegradation and Sorption of Acetaminophen, Caffeine, Propranolol and Acebutolol in Lab-Scale Aqueous Environments. *Journal of Hazardous Materials*, v. 183, n. 1–3, 2010, p. 242–250. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.07.017.

LLIGADAS, G.; *et al*. Plant oils as platform chemicals for polyurethane synthesis: Current state-of-the-art. *Biomacromolecules*, v. 11, n. 11, 2010, p. 2825–2835. DOI: 10.1021/bm100839x.

LORPHENSRI, O.; *et al*. Sorption of Acetaminophen, 17α-Ethynyl Estradiol, Nalidixic Acid, and Norfloxacin to Silica, Alumina, and a Hydrophobic Medium. *Water Research*, v. 40, n. 7, 2006, p. 1481–1491. DOI: 10.1016/j.watres.2006.02.003.

LUCENA, G. L.; *et al*. Cinética de adsorção de cobre (II) utilizando bioadsorventes. *Scientia Plena*, v. 8, n. 9, 2013.

LUO, X.; *et al*. Development of high-performance biodegradable rigid polyurethane foams using all bioresource-based polyols: Lignin and soy oil-derived polyols. *Int J Biol Macromol*, 2018, p. 786-791. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2018.04.126.

MACEDO, V.; *et al*. Flexible polyurethane foams filled with Pinnus elliotti cellulose. *Polimeros*, v. 27, 2017, p. 27–34.

MANGALESHWARAN, L.; *et al*. Batch and fixed bed column studies on nickel (II) adsorption from aqueous solution by treated polyurethane foam. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 55, 2015, p. 112–118. DOI: 10.1016/j.jtice.2015.03.034.

MOGHA, A & KAUSHIK, A. Studies on the effect of hard segment cross-linking on the polyurethane propertie. *Journal of Physics: Conference Series*, 2020. 1706. 012174. doi:10.1088/1742-6596/1706/1/012174

MARCOVICH, N. E.; *et al*. The Effect of Different Palm Oil-Based Bio-Polyols on Foaming Process and Selected Properties of Porous Polyurethanes: Effect of Bio-Polyols on Foaming and Properties of Polyurethanes. *Polymer International*, v. 66, n. 11, 2017, p. 1522–1529. DOI: 10.1002/pi.5408.

MARSALEK, R.; ŠVIDRNOCH, M. The adsorption of amitriptyline and nortriptyline on activated carbon, diosmectite and titanium dioxide. *Environmental Challenges*, v. 1, 2020. DOI: 10.1016/j.envc.2020.100005.

MCCRAE, J. C.; *et al*. Long-term adverse effects of Paracetamol – a review. *British Journal of Clinical Pharmacology*, v. 84, n. 10, 2018, p. 2218–2230. DOI:10.1111/bcp.13656.

MELOUN, M.; *et al*. The Thermodynamic Dissociation Constants of Losartan, Paracetamol, Phenylephrine and Quinine by the Regression Analysis of Spectrophotometric Data. *Analytica Chimica Acta*, v. 533, n. 1, p. 97–110, 2005. DOI: 10.1016/j.aca.2004.11.007.

MERILLAS, B. A.; *et al*. Polyurethane foam scaffold for silica aerogels: effect of cell size on the mechanical properties and thermal insulation. *Materials Today Chemistry*, v. 26, 2022. DOI: 10.1016/j.mtchem.2022.101257.

MOHAMMAD A. G., DA'NNA, D. A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *Journal of Hazardous Materials*, v. 393, 2020. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.122383.

MOKHTARI, C.; *et al*. New Biobased Polyurethane Materials from Modified Vegetable Oil. *Journal of Renewable Materials*, v. 9, n. 7, 2021, p. 1213–1223.

MONTEAVARO, L. L; *et al*. Polyurethane Networks from Formiated Soy Polyols: Synthesis and Mechanical Characterization. *J Am Oil Chem Soc*., v. 82, 2005, p. 365–371.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. *Análise Térmica de Materiais*. Editora Artliber. 2009.

MUKHERJEE, M.; *et al*. Biodegradable Polyurethane Foam as Shoe Insole to Reduce Footwear Waste: Optimization by Morphological Physicochemical and Mechanical Properties. *Applied Surface Science*, v. 499, 2020. DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.143966.

NASCIMENTO FILHO, W. B.; *et al*. Espectroscopia no Infravermelho FT-IR e Difratometria de Raios X Aplicada no Acompanhamento do Processo de Polimerização do Óleo de Andiroba. *Revista Virtual de Química*, v. 11, n. 3, 2019, p. 922-936.

NASCIMENTO, B. Z.; COSTA, A. P. O. Hidroxilação dos óleos de girassol, milho e crambe e caracterização química dos polióis vegetais obtidos. *Matéria (Rio J.)*, v. 25, n. 3, 2020. DOI: 10.1590/s1517-707620200003.1087.

NETA, J.; *et al*. Use of polyurethane foams for the removal of the Direct Red 80 and Reactive Blue 21 dyes in aqueous medium. *Desalination*, v. 281, n. 1, 2011, p. 55–60. DOI: 10.1016/j.desal.2011.07.041.

NUNES, C.; VIANI, A.; ŠEVCIK, R. Microstructural analysis of lime paste with the addition of linseed oil, stand oil, and rapeseed oil. *Construction and Building Materials*, v. 238, 2020. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.117780.

ODIA, O. J.; OFORI, S.; MADUKA, O. Palm oil and the heart: A review. *World Journal of Cardiology*, v. 7 n. 3, 2015, p. 144–149.

ORLOVA, Y.; *et al*. Review of the kinetics and simulations of linseed oil autoxidation. *Progress in Organic Coatings*, v. 151, 2021. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2020.106041.

OURIQUE, P. A. *Preparação e caracterização de revestimentos híbridos de poliuretano-ureia a partir de fontes renováveis*. Tese de doutorado. Universidade Caxias do Sul Programa, 2016.

PARCHETA, P.; DATTA, J. Environmental impact and industrial development of biorenewable resources for polyurethanes. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol*, 2017, p. 1-31.

PARDIEU, E.; *et al*. Polydopamine-Coated Open Cell Polyurethane Foams as an Inexpensive, Flexible yet Robust Catalyst Support: A Proof of Concept. *Chemical Communications*, v. 52, n. 25, 2016, p. 4691–4693. DOI: 10.1039/C6CC00847J.

PATIL, C. K.; *et al*. Chemical transformation of renewable algae oil to polyetheramide polyols for polyurethane coatings. *Progress in Organic Coatings*, v. 151, 2021. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2020.106084.

PAVIA, D. L; *et al*. *Introdução à Espectroscopia*. Editora Cengage Learning.

PAWLIK, H.; PROCIAK, A. Influence of Palm Oil-Based Polyol on the Properties of Flexible Polyurethane Foams. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 20, n. 2, 2012, p. 438–445. DOI: 10.1007/s10924-011-0393-2.

PETROVIĆ, Z. S.; *et al*. Polyester Polyols and Polyurethanes from Ricinoleic Acid. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 108, n. 2, 2007, p. 1184–1190. DOI: 10.1002/app.27783.

PETROVIC, *et al.* Polyurethane networks from polyols obtained by hydroformylation of soybean oil. *Polym Int 5, 2008. p.275–281*.

POLACZEK, K., *et al*. Open-cell polyurethane foams of very low density modified with various palm oil-based bio-polyols in accordance with cleaner production, *Journal of Cleaner Production*, Volume 290, 2021.

PROCIAK, A. *et al*. Flexible polyurethane foams synthesized with palm oil-based bio-polyols obtained with the use of different oxirane ring opener,Industrial Crops and Products,Volume 115,2018. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.02.008.

RASHID, R., *et al*. A state-of-the-art review on wastewater treatment techniques: the effectiveness of adsorption method. *Environ Sci Pollut Res*, v. 28, 2021, p. 9050–9066. DOI: 10.1007/s11356-021-12395-x.

REN, L.; *et al*. Preparation of Biomass Carbon/Polyurethane Foams for Selective Oil/Water Absorption. *Journal of Dispersion Science and Technology*, v. 41, n. 12, p. 1872–1878, 2020. DOI: 10.1080/01932691.2019.1637756.

ROCHA, R. J.; *et al*. Síntese de poliuretanos modificados por óleo de mamona empregados em materiais energéticos. *Quim. Nova*, v. 36, n. 6, 2013, p. 793-799.

RODRIGUES, A. V. *Estudo da imobilização do ácido tânico (AT) em espumas de poliuretano de origem vegetal (PU) para adsorção de íons Cu2+ e Zn2+ em meio aquoso*. Dissertação de Mestrado em Química - Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, 2016.

ROMERO, M. L. S. *Produccion de espuma flexible de poliuretano com celda grande y aberta*. Universidad de Los Andes, Bogotá, 2007.

SAHOO, S. K., KHANDELWAL, V., MANIK, G. Development of completely bio-based epoxy networks derived from epoxidized linseed and castor oil cured with citric acid. *Polym Adv Technol*. 2018; 29: 2080–2090. https://doi.org/10.1002/pat.4316

SALEHI, A. M.; MOUSSAVI, G. Removal of Acetaminophen from the Contaminated Water Using Adsorption onto Carbon Activated with NH4 Cl. *Desalination and Water Treatment*, v. 57, n. 27, 2015, p. 1481-1491. DOI: 10.1080/19443994.2015.1051588.

SANTOS, A. M.; NETO, S. C. Influência das razões de OH/NCO na biodegrabilidade do poliuretano derivado de óleo vegetal por análise térmica. Braz. J. *Therm. Anal*. v. 4, n. 3, 2015, p. 21 – 25. DOI: 10.18362/bjta.v4.i3.226.

SANTOS, O. S. H.; *et al*. Polyurethane Foam Impregnated with Lignin as a Filler for the Removal of Crude Oil from Contaminated Water. *Journal of Hazardous Materials*, v. 324, 2017, p. 406–413. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2016.11.004.

SCHIO, R. R.; *et al*. Fixed-Bed Adsorption of Allura Red Dye on Chitosan/Polyurethane Foam. *Chemical Engineering & Technology*, v. 42, n. 11, 2019, p. 2434–2442. DOI: 10.1002/ceat.201800749.

SELVASEMBIAN, R.; *et al*. Recent Advances in the Polyurethane-Based Adsorbents for the Decontamination of Hazardous Wastewater Pollutants. *Journal of Hazardous Materials*, v. 417, 2021. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.125960.

SHAIK, A. H.; *et al*. Reinstating Structural Stability of Castor Oil Based Flexible Polyurethane Foam Using Glycerol. *ChemistrySelect*, v. 5, n. 13, 2020, p. 3959–3964. DOI: 10.1002/slct.202000784.

SILVA, N. S. Artificial intelligence application for classification and selection of fish gelatin packaging film produced with incorporation of palm oil and plant essential oils. *Food Packaging and Shelf Life*, v. 27. 2021. DOI: 10.1016/j.fpsl.2020.100611

SILVA, N. K; *et al*. Obtenção e caracterização de óleo de semente de romã (Punica granatum) por prensagem a frio. *XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, Rio de Janeiro, 2012.

SILVA, S. A. *Síntese e caracterização de poliuretanos - espumas flexíveis puras e compósitos a partir de polióis à base de óleo de milho*: e adesivos à base de derivados de óleo de rícino. Tese de Doutorado - Universidade Federal do Paraná, 2014.

SOLARES, S. B.; *et al*. Enhanced Nitrates-Polluted Water Remediation by Polyurethane/Sepiolite Cellular Nanocomposites. *Journal of Cleaner Production*, v. 254 2020. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.120038.

SONG, X.; *et al*. Preparation of Polyurethane Foam Fine Polishing Wheel for Stainless Steel Surface. Journal of Applied *Polymer Science*, v. 138, n. 36, 2021. DOI: 10.1002/app.50912.

SOUZA, A. M.; POPPI, R. J. Experimento didático de quimiometria para análise exploratória de óleos vegetais comestíveis por espectroscopia no infravermelho médio e análise de componentes principais: um tutorial, PARTE I. *Quim. Nova*, v. 35, n. 1, 2012, p. 223-229.

SOUZA, V. H. R. *Síntese, caracterização e avaliação de revestimentos de base uretânica a partir de polióis obtidos de óleo vegetal modificado*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal Do Paraná, 2011.

SPESSATO, L.; *et al*. KOH-Super Activated Carbon from Biomass Waste: Insights into the Paracetamol Adsorption Mechanism and Thermal Regeneration Cycles. *Journal of Hazardous Materials*, v. 371, 2019, p. 499–505. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.02.102.

STRANKOWSKI, M.; *et al*. Morphology, Mechanical and Thermal Properties of Thermoplastic Polyurethane Containing Reduced Graphene Oxide and Graphene Nanoplatelets. *Materials (Basel)*, v.11, n. 1, 2018. DOI: 10.3390/ma11010082. PMID: 29316638; PMCID: PMC5793580.

SU, Y.; *et al*. One-step synthesis of novel renewable multi-functional linseed oil-based acrylate prepolymers and its application in UV-curable coatings. *Progress in Organic Coatings*, v. 148, 2020. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2020.105820.

TANAKA, R., HIROSE, S., HATAKEYAMA, H. Preparation and characterization of polyurethane foams using a palm oil-based polyol. *Bioresource Technology* 99, 2008. P. 3810–3816.

TANOBE, V. O. A. D*esenvolvimento de sorventes à base de espumas de poliuretanos flexíveis para o setor do petróleo*. Tese de doutorado. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2007.

TIUC, A. E.; *et al*. New Composite Materials Made from Rigid/Flexible Polyurethane Foams with Fir Sawdust: Acoustic and Thermal Behavior. *Polymers*, v. 14, n. 17, 2022. DOI: 10.3390/polym14173643.

TROVATI, G.; *et al*. Production and characterization of polyurethane castor oil (ricinus communis) foam for nautical fender. *Polym. test*., v. 73, 2019, p. 87–93.

ULIANA, F. E*studo teórico e experimental da despolimerização de poliuretanos: uma nova visão para reciclagem química*, 2012. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Espirito Santo.

VERAS, T. B.; *et al*. INVESTIGAÇÃO DA PRESENÇA DE PARACETAMOL EM ÁGUAS SUPERFICIAS: ESTUDO DE CASO DO RIO BEBERIBE-PE. *XX Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos*, Florianópolis, 2017.

VERDOLOTTI, L.; *et al*. A Novel Hybrid PU-Alumina Flexible Foam with Superior Hydrophilicity and Adsorption of Carcinogenic Compounds from Tobacco Smoke. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 151, 2012, p. 79–87. DOI: 10.1016/j.micromeso.2011.11.010.

VERONESE, V. B. *Relação estrutura propriedade de espumas rígidas de poliuretano à base de óleos vegetais*. Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.

VILAR, W. D. *Química e Tecnologia de Poliuretanos*, 2005.

VINHAL, J. O.; *et al*. Adsorption of the herbicides diquat and difenzoquat on polyurethane foam: Kinetic, equilibrium and computational studies. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 145, 2017, p. 597–604. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2017.08.005.

VISHAKHA, K.; KISHOR, B.; SUDHA, R. Natural Polymers-A Comprehensive Review. *International Journal of Research in Pharmaceutical and Biomedical Sciences*, v. 3, n. 4, 2012.

WANG, H.; ZHOU, Qixin. Evaluation and Failure Analysis of Linseed Oil Encapsulated Self-Healing Anticorrosive Coating. *Progress in Organic Coatings*, v. 118, 2018, p. 108–115. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2018.01.024.

WEIDLING, M.; *et al*. Recommendations for Standardised Screw Pull-out from Polyurethane Foam - The Influence of Density Variations of the Test Foam and the Insertion Method. *Medical Engineering & Physics*, v. 100, 2022. DOI: 10.1016/j.medengphy.2022.103750.

WU, Y.; *et al*. Novel Hydrophobic Cotton Fibers Adsorbent for the Removal of Nitrobenzene in Aqueous Solution. *Carbohydrate Polymers*, v. 155, 2017, p. 294–302. DOI: 10.1016/j.carbpol.2016.08.088.

XIAOHUA, K.; *et al*. Preparation and characterization of high-solid polyurethane coating systems based on vegetable oil derived polyols. *Progress in Organic Coatings*, v. 76, 2013.

YANG, H.; *et al*. Density Effect on Flame Retardancy, Thermal Degradation, and Combustibility of Rigid Polyurethane Foam Modified by Expandable Graphite or Ammonium Polyphosphate. *Polymers*, v. 11, n. 4, 2019. DOI: 10.3390/polym11040668.

ZHANG, D.; CHEN, S. The study of palm-oil-based bio-polyol on the morphological, acoustic and mechanical properties of flexible polyurethane foams. *Polymer International*, v. 69, n. 3, 2020, p. 257–264. DOI: 10.1002/pi.5941.

ZHOU, M.; *et al*. Flexible Polyurethane Foams Surface-Modified with FeOOH for Improved Oil-Water Separation and Flame Retardancy. *Materials Chemistry and Physics*, v. 276, 2022. DOI:10.1016/j.matchemphys.2021.125408.

ZIMMERMANN, M. V. G.; *et al*. Sorbent System Based on Organosilane-Coated Polyurethane Foam for Oil Spill Clean Up. *Polymer Bulletin*, v. 78, n. 3, 2021, p. 1423–1440. DOI:10.1007/s00289-020-03169-5.

ZUCCATO, E.; *et al*. Presence of therapeutic drugs in the environment. *Lancet*, v. 2020, p. 1789-1790.