

REMOÇÃO DE Cr(III) POR ESPUMA DE POLIURETANO

THAYS FRANÇA AFONSO¹; GUILHERME PEREIRA SHOELER²; CAROLINA
FACCIO DEMARCO³; JOSIANE PINEHIRO FARIAS⁴; RAFAEL DE AVILA
DELUCIS⁵; ROBSON ANDREAZZA⁶

¹Universidade Federal de Pelotas, CDTEC, Ciências e Engenharia de Materiais –
thaysafonso@hotmail.com

²Universidade Federal de Pelotas, CENG, Ciências Ambientais – guilherme.schoeler@gmail.com

³Universidade Federal de Pelotas, CDTEC, Ciências e Engenharia de Materiais –
carol_demarco@hotmail.com

⁴Universidade Federal de Pelotas, CDTEC, Ciências e Engenharia de Materiais –
jo.anetst@yahoo.com.br

⁵Universidade Federal de Pelotas, CDTEC, Ciências e Engenharia de Materiais –
r.delucis@hotmail.com

⁶Universidade Federal de Pelotas, CDTEC, Ciências e Engenharia de Materiais –
robsonandreazza@yahoo.com.br

1. INTRODUÇÃO

Considerando o tratamento de águas e a aplicação de materiais cada vez mais complexos nesse processo é necessário desenvolver materiais reutilizáveis, com capacidade multifuncional para remover íons metálicos tóxicos desse ambiente.

Os metais pesados como cromo, ferro, zinco, níquel e cobalto são considerados poluentes ambientais devido a sua natureza não biodegradável e persistente. O cromo (Cr) tem vários estados de oxidação que variam de -2 a +6. O trivalente (Cr(III)) e o cromo hexavalente (Cr(VI)) são os estados mais comuns e estáveis e possuem efeitos diferentes, tanto no meio ambiente quanto na saúde humana, devido ao nível de toxicidade e mobilidade no ambiente (SAHA et al., 2011; LIANG et al., 2021).

Cr(III) é um micronutriente essencial para humanos e ajuda no transporte de glicose, enquanto Cr(VI) é altamente tóxico, portanto, prejudicial aos humanos, animais, plantas e microorganismos. As fontes de Cr(VI), seja na água ou nos solos, são de três origens principais: geogênicas; antrópicas (processos industriais; curtimento de couro; processamento de papel e madeira; produção de corantes) sendo lançados diretamente junto a águas industriais e/ou resíduos sólidos no meio ambiente; e da oxidação Cr (III), também de fontes geogênicas e antrópicas (TUMOLO et al., 2020; XIA et al., 2021). Como Cr(III) pode oxidar para o Cr(VI), sendo então, uma das fontes principais de contaminação de águas e solos em diversos países, exemplo, Estados Unidos e China (VENGOSH et al., 2016; DERMATAS et al., 2017; GUO et al., 2020). Assim, controlar os níveis de Cr(III) na água se faz necessário, de modo a, mitigar o risco de contaminação ambiental.

Nesse contexto, devido à versatilidade quanto sua aplicação, espumas de poliuretano podem ser desenvolvidas para essa finalidade.

Espumas de poliuretano podem ser produzidas a partir da polimerização em massa, que consiste na síntese do polímero, usando apenas monômeros, diisocianato (-NCO) e poliálcool (-OH) e um agente de expansão químico ou físico (REINERTE, KIRPLUKS, CABULIS, 2019). Os poliálcoois utilizados nas espumas são derivados principalmente de fontes não renováveis como o petróleo. Nesse sentido, pesquisas substituindo matérias-primas não renováveis por renováveis estão sendo desenvolvidas. Diversos trabalhos relatam a substituição de poliálcoois derivados de fontes petroquímicas por biopoliálcoois obtidos de óleos vegetais, como o

óleo de mamona, na síntese de poliuretano (HUO et al., 2019; GURGEL et al., 2021).

No óleo de mamona, praticamente 90% das cadeias de ácidos graxos são ácidos ricinoleico, contendo três grupos funcionais em sua estrutura molecular, tais como, grupos hidroxila, carboxila e uma insaturação em que pode ser modificada por reações de epoxidação ou hidrogenação (TROVATI et al., 2019).

Assim, as propriedades da espuma (presença de células fechadas ou abertas tamanho da célula, dispersão das células na matriz polimérica, e outras) estão relacionadas a sua estrutura e densidade (GURGEL et al., 2021) e implicações quanto a sua aplicação. Diferentes categorias de espumas (rígidas, flexíveis e semiflexíveis) podem ser produzidas dependendo das matérias-primas e suas concentrações utilizadas, bem como, as condições de polimerização (MAHMOOD et al., 2016).

Desse modo, o objetivo deste estudo foi investigar a aplicação de espumas de poliuretano, sintetizada com biopoliol (óleo de mamona) para remoção de Cr(III) presente em soluções aquosas sintéticas.

2. METODOLOGIA

A síntese das PU ocorrerá por um método de etapa única, a partir de um sistema de dois componentes (A e B) (Figura 1) com uma razão NCO/OH de 1,1 conforme a metodologia descrita por Delucis (2018).

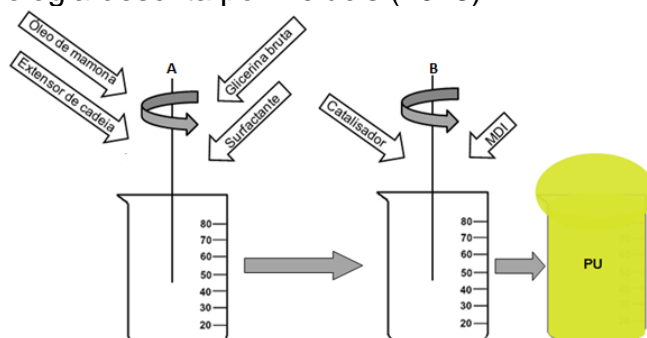


Figura 1 - Esquema da síntese da espuma de poliuretano (PU).

A espuma será testada quanto a adsorção de Cr(III) em diferentes concentrações (10, 30 e 50 mg/L), pH's (4, 5 e 6), temperaturas (10, 25 e 50 °C) e tempos (5min até 24h). Para o cálculo do percentual de remoção do metal, pelos materiais, será utilizada a Equação 1.

$$R\% = [(C_0 - C_t) / C_0] 100\% \quad (1)$$

Onde, R% é o percentual de remoção, C_0 e C_t são as concentrações inicial e no tempo (t) em (mg/L).

Para determinação da capacidade de adsorção (q) em relação à massa de adsorvente por massa adsorvida (mg/g) foi empregada a Equação do balanço de massas (2):

$$q = ((C_0 - C_e) V) / W \quad (2)$$

Onde: q = capacidade de adsorção (mg/g); C_0 = concentração inicial no soluto (mg.L⁻¹); C_e = concentração de equilíbrio no soluto (mg/L); V = volume de solução (L); W = massa do sólido adsorvente (g).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados parciais mostram que foi possível sintetizar as espumas de poliuretano (PU) a partir do biopoliol (Figura 2A). Os estudos de adsorção utilizando o PU para remoção de Cr(III) ainda estão em andamento. No entanto, os resultados iniciais mostraram que em pH 6 o PU obteve o maior percentual de remoção de Cr(III) (Tabela 1), sendo então, selecionado para a avaliação dos próximos parâmetros (tempo, concentração e temperatura).

Quanto a capacidade de adsorção do metal pelo PU, ela dobrou quanto atingiu o equilíbrio (12 h) (Figura 2B).

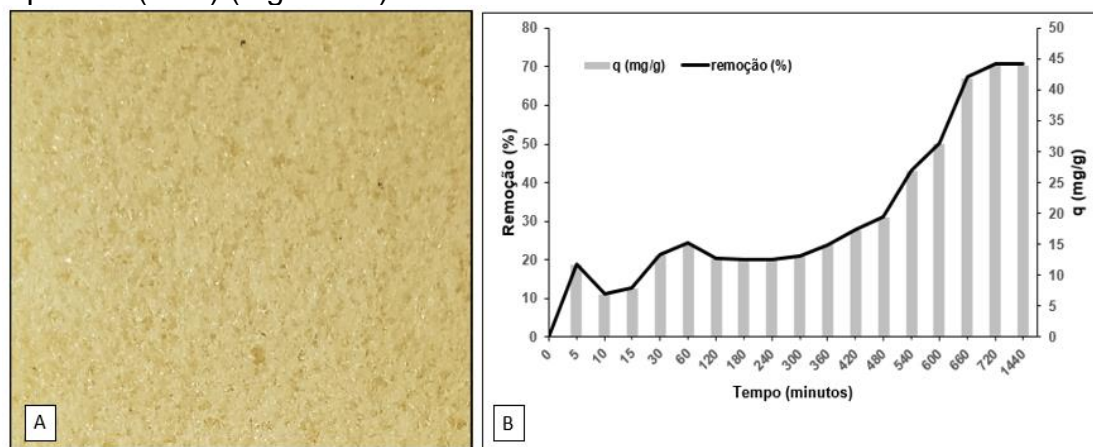


Figura 2 — A — Espuma de Poliuretano (PU); B — Capacidade de adsorção e remoção de Cr(III) por PU. Condições experimentais: pH 6; concentração Cr(III): 50 mg/L; rotação: 200 rpm; massa de adsorvente: 0,3 g/L; temperatura: 25 °C.

Tabela 1 – Remoção do Cr(III) por PU em diferentes pH's

| pH | Concentração Cr(III) mg/L | Massa do adsorvente (g/L) | Remoção (%) |
|----|------------------------------|------------------------------|-------------|
| 6 | 50 | 0,3 | 70 |
| 5 | 50 | 0,3 | 30 |
| 4 | 50 | 0,3 | 03 |

Ossman e Abdelfattah (2018), utilizando espumas de poliuretano, mostraram percentuais de remoção de Cd próximo a 20% em pH 6, percentuais inferiores aos encontrados aqui. Além disso, as variações de pH (2-8) aplicadas no estudo pelos autores alterou o percentual de remoção do Cd, assim como, o que ocorreu aqui (Tabela 1).

O pH da solução desempenha um papel importante no processo de adsorção e particularmente na capacidade de adsorção. Assim, esses resultados indicam que a adsorção é menor em condições ácidas do que em condições neutras ou alcalinas. Em condições ácidas, a superfície do adsorvente é carregada positivamente devido à alta concentração de H⁺ e do íon Cr que também tem carga positiva, então, reduz o efeito eletrostático. Adsorção de íon Cr sob condição alcalina, é provavelmente devido à presença de íons OH⁻ na superfície do adsorvente atraído com o adsorvato (íon Cr(III)) para os sítios de adsorção. Porém, deve ser considerado que o íon Cr pode ser precipitado em condições alcalinas.

4. CONCLUSÕES

Embora os estudos estejam em andamento, o PU demonstrou ser um material promissor para remoção de Cr(III) em soluções aquosas.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- DELUCIS, R. V. **Efeito da incorporação de resíduos de base florestal em propriedades de bioespumas rígidas de poliuretano**. 2018. 102f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Escola de Engenharias, UFRGS.
- DERMATAS, D., PANAGIOTAKIS, I., MPOURAS, T., TETTAS, K. The origin of hexavalent chromium as a critical parameter for remediation of contaminated aquifers. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v.98, n.3, p. 331-337, 2017.
- GUO, H., CHEN, Y., HU, H., ZHAO, K., LI, H., YAN, S., XIU, W., COYTE, R., VENGOSH, A. High hexavalent chromium concentration in groundwater from a deep aquifer in the Baiyangdian Basin of the North China Plain. **Environmental Science and Technology**, v.54, n. 2020, p. 10068-10077, 2020.
- GURGEL, D., BRESOLIN, D., SAYER, C., CARDOZO-FILHO, L., ARAÚJO, P. H. H. Flexible polyurethane foams produced from industrial residues and castor oil. **Industrial Crops and Products**, v.164, p.113377, 2021.
- HUO, S., JIN, C., LIU, G., CHEN, J., WU, G., KONG, Z. Preparation and properties of biobased autocatalytic polyols and their polyurethane foams. **Polymer Degradation and Stability**, v.159, p. 62-69, 2019.
- LIANG, J., H, X., YAN., LI, Y., ZHAO, Z., LIU, Y., YE, J., WEI, Y. A review of the formation of Cr(VI) via Cr(III) oxidation in soils and groundwater. **Science of The Total Environment**, v.774, p. 145762.
- MAHMOOD, N., YUAN, Z., SCHMIDT, J., XU, C. C. Depolymerization of lignins and their applications for the preparation of polyols and rigid polyurethane foams: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.60, p. 317-329, 2016.
- OSSMAN, M. E.; ABDELFAH, M. Polyurethane composites for dye and heavy metal removal: (adsorption kinetics and isotherms studies). In: **INTERNATIONAL CONFERENCE ON AGRICULTURAL, CHEMICAL, BIOLOGICAL AND ENVIRONMENTAL SCIENCES**, 13, 2018. **Anais ... Paris**, 2018, p. 60-65.
- REINERTE, S., KIRPLUKS, M., CABULIS, U. Thermal degradation of highly crosslinked rigid PU-PIR foams based on high functionality tall oil polyol. **Polymer Degradation and Stability**, v.167, p. 50-57, 2019.
- SAHA, R., NANDI, R., SAHA, B. Sources and toxicity of hexavalent chromium. **Journal of Coordination Chemistry**, v.64, n.10, p. 1782-1806, 2011.
- TROVATI, G., SUMAN, M. V. N., SANCHES, E. A., CAMPELO, P. H., BESSAN- NETO, R., CLARO-NETO, S., TROVATI, L. R. Production and characterization of polyurethane castor oil (*Ricinus communis*) foam for nautical fender. **Polymer Testing**, v.73, p. 87-93, 2019.
- TUMOLO, M., ANCONA, V., DE PAOLA, D., LOSACCO, D., CAMPANALE, C., MASSARELLI, C., URICCHIO, V. F. Chromium pollution in European water, sources, health risk, and remediation strategies: an overview. **International Journal of Environmental Research Public Health**, v.17, n.15, p. 5438, 2020.
- VENGOSH, A., COYTE, R., KARR, J., HARKNESS, J. S., KONDASH, A. J., RUHL, L. S., MEROLA, R. S., DYWER, G. S. Origin of hexavalent chromium in drinking water wells from the Piedmont Aquifers of North Carolina. **Environmental Science Technology Letters**, v.3, n.12, p. 409-414, 2016.
- XIA, X., WU, S., ZHOU, Z., WANG, G. Microbial Cd(II) and Cr(VI) resistance mechanisms and application in bioremediation. **Journal of Hazardous Materials**, v.401, p. 143685, 2021