



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"  
Faculdade de Engenharia e Ciências  
Câmpus de Rosana



Mateus Andrade Moraes

Da Biomassa ao Resíduo: Aplicação dos Princípios da Economia Circular na Valorização de  
Matérias-Primas Alternativas

Rosana/SP

2025

Mateus Andrade Moraes

Da Biomassa ao Resíduo: Aplicação dos Princípios da Economia Circular na Valorização de Matérias-Primas Alternativas

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia de Energia da Faculdade de Engenharia e Ciências - Câmpus de Rosana, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como parte dos requisitos para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia de Energia.

Orientador: Prof. Dr. Leandro Ferreira Pinto

Rosana/SP

2025

M827b	<p>Moraes, Mateus</p> <p>Da biomassa ao resíduo: aplicação dos princípios da economia circular na valorização de matérias-primas alternativas / Mateus Moraes. -- Rosana, 2025</p> <p>57 p.</p> <p>Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Engenharia de Energia) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de Engenharia e Ciências, Rosana</p> <p>Orientador: Leandro Pinto</p> <p>1. Economia Circular. 2. Bioeconomia. 3. Extração Supercrítica. 4. Adsorção. 5. Resíduos Poliméricos. I. Título.</p>
-------	---

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho de conclusão de curso à minha mãe (Cristina de Souza Andrade) e ao meu padrasto (Adriano Custódio Barbosa) por todo apoio e confiança depositados em mim, mesmo em momentos em que a positividade e a confiança no futuro eram extremamente incertos; meu amor por vocês chega a ser egoísmo.

À minha irmã (Caroline Andrade Barbosa), por ter sido minha luz em diversos momentos desafiadores. Espero que tenha a oportunidade de traçar uma linda trajetória, sabendo que seu irmão sempre fará o alcançável e o inalcançável para te ver brilhando.

Ao Centro Acadêmico de Engenharia de Energia (CAEE), organização estudantil que tive o privilégio de integrar durante três maravilhosos e desafiadores anos; digo com muito orgulho que foi o local onde eu comecei a enxergar propósito dentro da universidade, algo que desejo a todos os discentes.

Sinto saudades de descer a avenida Barrageiros em uma bicicleta sem freios durante a madrugada, saudades do cheiro de eucaliptos após a chuva, dos vaga-lumes e dos inúmeros pores do sol que nunca retornaram; agradeço pelo acolhimento, município de Rosana – SP.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a todas as incríveis oportunidades que a Universidade Estadual Paulista (UNESP) me proporcionou, como bolsas de iniciações científicas, extensão universitária, visitas técnicas e a vivência interpessoal que apenas a universidade pública pode proporcionar.

Agradeço ao meu professor orientador, Dr. Leandro Ferreira Pinto, o qual com confiança, entregou seu máximo apoio em projetos nos quais nem eu não enxergava potencial. Agradeço a parceria e espero tê-lo em outros momentos de minha trajetória acadêmica e pessoal.

Aos meus pais, pelo presente da vida e do amor incondicional. Sempre demonstrando que as conquistas de um trabalho honesto são mais valiosas que qualquer outro, obrigado por serem um exemplo de profissional e pessoa. Ao meu padrastrô, por em diversas situações depositar confiança e elevar meu potencial a níveis que, sozinho, possivelmente não conseguiria descobrir que era capaz.

Aos meus avós (Admir, Benedito, Claudenir e Jandira), por todo carinho e amor incondicional dado a mim; espero poder demonstrar toda essa forma de amar aos meus futuros netos; vocês foram, são e sempre serão, excepcionais.

Aos meus amigos com quem tive os caminhos cruzados na UNESP; principalmente a Beatriz Gonçalves, Denise Coelho e Mariana Kayasima – veteranas que demonstravam rispidez, mas que nos meus dias atuais, não consigo imaginar pessoas mais carinhosas, atenciosas e parceiras.

Ao Lucas Augusto Spis, amigo desde o início e o qual tive o privilégio de conviver durante alguns meses em Campinas-SP; saiba que você é uma das pessoas com o coração mais mole que conheço! Você tem um grande potencial, não deixe falarem o contrário ou te tratarem inferior a isso.

À Julia Pedrosa, minha fiel companheira de cama. Sinto orgulho de toda trajetória compartilhada com você, todas as histórias e experiências. Obrigado por ser você e nada mais.

Por último, à irmã que Deus colocou em meus caminhos, Maria Eduarda Lisboa Camargo. Quanta honra compartilhar um lar e uma vida com você! Assistir de perto sua evolução pessoal e profissional foi uma das experiências mais únicas e inesquecíveis durante esses anos; agradeço a confiança e parceria que, mesmo em momentos difíceis, nunca se quebrou.

## RESUMO

O modelo de economia linear gera esgotamento de recursos e acúmulo de resíduos, tornando urgente a transição para a Economia Circular (EC). Este trabalho objetivou avaliar a aplicação dos princípios da EC na valorização de matérias-primas alternativas, abordando os ciclos biológico e técnico. No ciclo biológico (Bioeconomia), investigou-se a extração de óleos das sementes de pequi (*Caryocar brasiliense*) e baru (*Dipteryx alata*) utilizando dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) supercrítico. No ciclo técnico, avaliou-se o reaproveitamento de resíduos de espuma de poliuretano (PU) como adsorvente de baixo custo para a remoção do corante Azul de Metileno (AM) em coluna de leito fixo, testando concentrações de 1,0 a 20,0 mg/L. Os resultados da extração demonstraram a viabilidade de ambas as biomassas, com rendimento máximo de 30,3% para o baru (60 °C, 250 bar) e 18,44% para o pequi (60 °C, 150 bar), evidenciando comportamentos termodinâmicos distintos para cada matriz. Nos ensaios de adsorção, o PU demonstrou elevada remoção inicial de cor (até 85,6% para 20 mg/L), atribuída à alta força motriz. Contudo, concentrações elevadas aceleraram a saturação do leito e intensificaram o fenômeno de *overshoot*. Conclui-se que a engenharia de processos oferece soluções viáveis para a EC, tanto na valorização de biomassa nativa com tecnologia limpa quanto na transformação de resíduos poliméricos em materiais para remediação ambiental.

**Palavras-chave:** Economia Circular. Bioeconomia. Extração Supercrítica. Adsorção. Resíduos Poliméricos.

## ABSTRACT

The current linear economy model generates resource depletion and waste accumulation, making the transition to a Circular Economy (CE) urgent. This work aimed to evaluate the application of CE principles in the valorization of alternative raw materials, addressing both biological and technical cycles. In the biological cycle (Bioeconomy), the extraction of oils from pequi (*Caryocar brasiliense*) and baru (*Dipteryx alata*) seeds using supercritical carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) was investigated. In the technical cycle, the reuse of polyurethane (PU) foam waste as a low-cost adsorbent for the removal of Methylene Blue (MB) dye in a fixed-bed column was assessed, testing concentrations from 1.0 to 20.0 mg/L. The extraction results demonstrated the viability of both biomasses, with a maximum yield of 30.3% for baru (60 °C, 250 bar) and 18.44% for pequi (60 °C, 150 bar), showing distinct thermodynamic behaviors for each matrix. In the adsorption tests, the PU showed high initial color removal (up to 85.6% for 20 mg/L), attributed to the high driving force. However, high concentrations accelerated bed saturation and intensified the overshoot phenomenon. It is concluded that process engineering offers viable solutions for CE, both in the valorization of native biomass with clean technology and in the transformation of polymeric waste into materials for environmental remediation.

**Keywords:** Circular Economy. Bioeconomy. Supercritical Extraction. Adsorption. Polymeric Wastes.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Diagrama de Sistema de Economia Circular .....	18
Figura 2. Esquema da unidade experimental de extração supercrítica. (1) Cilindro de CO <sub>2</sub> , (2) Bomba tipo seringa, (3) Banho termostaticado (Bomba), (4) Indicador de pressão, (5) Controlador/Indicador de temperatura, (6) Extrator, (7) Válvula, (8) Válvula .....	32
Figura 3. Esquema da unidade experimental de adsorção em leito fixo. (1) Reservatório de alimentação (solução de AM); (2) Bomba peristáltica; (3) Coluna de adsorção com leito fixo de PU; (4) Frasco para coleta do efluente tratado.....	35
Figura 4. Curva de remoção de cor para solução de 1,0 mg/L (C <sub>0</sub> = 18 PCU).....	42
Figura 5. Curva do percentual de remoção de cor para solução de 1,0 mg/L (C <sub>0</sub> = 18 PCU). 42	
Figura 6. Curva de remoção de cor para solução de 2,5 mg/L (C <sub>0</sub> = 20 PCU).....	44
Figura 7. Curva do percentual de remoção de cor para solução de 2,5 mg/L (C <sub>0</sub> = 20 PCU). 45	
Figura 8. Curva de remoção de cor para solução de 5,0 mg/L (C <sub>0</sub> = 22 PCU).....	47
Figura 9. Curva do percentual de remoção de cor para solução de 5,0 mg/L (C <sub>0</sub> = 22 PCU). 47	
Figura 10. Curva de remoção de Cor para solução de 10,0 mg/L (C <sub>0</sub> = 27 PCU).....	49
Figura 11. Curva do percentual de remoção de cor para solução de 10,0 mg/L (C <sub>0</sub> = 27 PCU). .....	49
Figura 12. Curva de remoção de cor para solução de 20,0 mg/L (C <sub>0</sub> = 59 PCU).....	51
Figura 13. Curva do percentual de remoção de cor para solução de 20,0 mg/L (C <sub>i</sub> = 59 PCU). .....	52

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Condições experimentais e rendimentos globais (Y) da extração supercrítica do óleo de pequi. ....	37
Tabela 2. Condições experimentais e rendimentos globais (Y) da extração supercrítica do óleo do baru.....	38
Tabela 3. Dados da curva de remoção de cor para solução de 1,0 mg/L ( $C_0 = 18$ PCU).....	41
Tabela 4. Dados da Curva de remoção de cor para solução de 2,5 mg/L ( $C_0 = 20$ PCU).....	43
Tabela 5. Dados da curva de remoção de cor para solução de 5 mg/L ( $C_0 = 22$ PCU). ....	46
Tabela 6. Dados da curva de remoção de cor para solução de 10 mg/L ( $C_0 = 27$ PCU).....	48
Tabela 7. Dados da curva de remoção de cor para solução de 20,0 mg/L ( $C_0 = 59$ PCU).....	51

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>15</b>
<b>1.1. Objetivos</b> .....	<b>16</b>
1.1.1. <i>Objetivo Geral</i> .....	16
1.1.2. <i>Objetivos Específicos</i> .....	16
<b>2. REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>17</b>
<b>2.1. A Transição para a Economia Circular e o Papel da Bioeconomia</b> .....	<b>17</b>
2.1.1. <i>O Esgotamento do Modelo Linear</i> .....	17
2.1.2. <i>A Economia Circular como Novo Paradigma</i> .....	18
2.1.3. <i>Bioeconomia Circular e Tecnologias de Valorização de Recursos</i> .....	20
2.1.4. <i>A Interseção: Bioeconomia Circular</i> .....	21
2.1.5. <i>Posicionamento do Trabalho nos Ciclos de EC</i> .....	22
<b>2.2. Estudo de Caso I: Valorização da Biomassa (Bioeconomia)</b> .....	<b>23</b>
2.2.1. <i>Potencial das Sementes do Cerrado: Pequi (Caryocar Brasiliense)</i> .....	23
2.2.2. <i>Resíduos Poliméricos: O Desafio do Poliuretano (PU)</i> .....	25
2.2.3. <i>Tecnologia de Extração Supercrítica (CO<sub>2</sub>) e Aplicação em Biodiesel</i> .....	26
<b>2.3. Estudo de Caso II: Valorização de resíduos</b> .....	<b>27</b>
2.3.1. <i>O Problema dos Efluentes Textéis e o Corante Azul de Metileno</i> .....	28
2.3.2. <i>Resíduos Poliméricos: O Desafio do Poliuretano (PU)</i> .....	28
2.3.3. <i>Adsorção em Leito Fixo como Processo de Tratamento</i> .....	30
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>32</b>
<b>3.1. Etapa I: Extração Supercrítica de Óleos (Bioeconomia)</b> .....	<b>32</b>
3.1.1. <i>Materiais e Preparo da Matéria-Prima (Biomassa)</i> .....	32
3.1.2. <i>Aparato Experimental de Extração</i> .....	32
3.1.3. <i>Procedimento Experimental de Extração</i> .....	33
<b>3.2. Etapas II: Adsorção em Leito Fixo</b> .....	<b>34</b>
3.2.1. <i>Materiais e Preparo da Matéria-Prima Adsorvente</i> .....	34
3.2.2. <i>Sistema de Adsorção e Procedimento Experimental</i> .....	35
3.2.3. <i>Análise Fotométrica e Parâmetros de Avaliação</i> .....	36
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>37</b>

<b>4.1. Valorização da Biomassa: Extração de Óleos (Bioeconomia).....</b>	<b>37</b>
4.1.1. <i>Rendimento da Extração do Óleo de Pequi (Efeito P e T) .....</i>	37
4.1.2. <i>Rendimento da Extração do Óleo de Baru (Efeito P e T).....</i>	38
4.1.3. <i>Análise Comparativa dos Processos de Extração.....</i>	39
<b>4.2. Valorização do Resíduo: Adsorção com PU .....</b>	<b>40</b>
4.2.1. <i>Análise de Remoção para Concentração de 1mg/L.....</i>	41
4.2.2. <i>Análise de Remoção para Concentração de 2,5 mg/L.....</i>	43
4.2.3. <i>Análise de Remoção para Concentração de 5 mg/L.....</i>	46
4.2.4. <i>Análise de Remoção para Concentração de 10 mg/L.....</i>	48
4.2.5. <i>Análise de Remoção para Concentração de 20 mg/L.....</i>	50
4.2.6. <i>Análise Comparativa do Processo Adsorvido e Efeito da Concentração ..</i>	53
<b>4.2. Discussão Integrada: A Engenharia dos Ciclos Biológicos e Técnicos ..</b>	<b>54</b>
<b>5. CONCLUSÕES .....</b>	<b>55</b>
<b>6. REFERÊNCIAS.....</b>	<b>57</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A sociedade contemporânea enfrenta um desafio crítico imposto pelo modelo econômico linear, fundamentado na lógica de "extrair, produzir, usar e descartar". Este modelo, que impulsionou o desenvolvimento industrial, revela-se insustentável a longo prazo, levando ao esgotamento de recursos naturais finitos, à degradação de ecossistemas e a um aumento exponencial na geração de resíduos industriais e pós-consumo (Stahel, 2016). Em resposta a esta crise, emerge o paradigma da Economia Circular (EC), que propõe uma reestruturação profunda dos sistemas de produção e consumo. A EC busca dissociar o crescimento econômico do uso de recursos virgens, promovendo um sistema regenerativo onde o conceito de "resíduo" é abolido e os materiais são mantidos em ciclos de alto valor pelo maior tempo possível (Ellen Macarthur Foundation, 2013).

A transição para este modelo circular se manifesta principalmente através de dois grandes ciclos: o ciclo biológico e o ciclo técnico. O ciclo biológico foca na gestão sustentável dos recursos renováveis, onde os materiais podem ser decompostos e devolvidos com segurança à biosfera. Este conceito está intrinsecamente ligado à Bioeconomia, que utiliza recursos biológicos (biomassa) de forma inteligente e sustentável para gerar bioprodutos, biocombustíveis e bioenergia, substituindo insumos de origem fóssil (Stegmann; Londo; Junginger, 2020).

É nesta vertente da bioeconomia que se insere o primeiro pilar deste trabalho. O Brasil, detentor de uma biodiversidade vasta, possui um potencial imenso em biomassas nativas ainda subutilizadas, como as sementes do pequi (*Caryocar brasiliense camb.*) e do baru (*Dipteryx alata vog.*), frutos típicos do Cerrado. Estas sementes possuem alto teor de lipídios, apresentando-se como matérias-primas alternativas e promissoras para a produção de biodiesel (Batista *et al.*, 2012). No entanto, a viabilidade de seu uso depende de tecnologias de processamento eficientes e ambientalmente corretas. A extração com CO<sub>2</sub> supercrítico surge como uma "tecnologia limpa", capaz de obter óleos de alta qualidade sem o uso de solventes orgânicos tóxicos, alinhando a valorização da biomassa regional aos princípios da química verde (Brunner, 2005).

Paralelamente, o ciclo técnico da Economia Circular aborda os materiais sintéticos e finitos, como polímeros e metais, que devem ser projetados para reuso, reparo, remanufatura e, em última instância, reciclagem de alta qualidade. Um dos maiores desafios atuais reside na gestão dos resíduos de poliuretano (PU), um polímero versátil largamente utilizado em isolamentos, estofados e componentes eletroeletrônicos (REEE). Quando descartado em

aterros, o PU ocupa grande volume e possui um tempo de degradação extremamente longo, constituindo um passivo ambiental significativo (B-Ali; Thabet; Be-Ali, 2021).

Ao mesmo tempo, outro setor industrial, o têxtil, é responsável por uma severa contaminação hídrica. Estima-se que até 20% dos corantes utilizados no processo de tingimento sejam perdidos para os efluentes, que são frequentemente descartados em corpos d'água sem o tratamento adequado. Corantes como o Azul de Metileno (AM), além do impacto visual, reduzem a penetração de luz na água, afetando a fotossíntese, e podem ser tóxicos para a vida aquática (Kunz *et al.*, 2002).

É na interseção destes dois problemas que se encontra o segundo pilar deste estudo: a aplicação do princípio "waste-to-resource" (resíduo como recurso). Propõe-se aqui utilizar o resíduo de espuma de poliuretano, um problema técnico de descarte, como uma solução de baixo custo para outro problema ambiental: a adsorção de corantes de efluentes têxteis.

Este trabalho de conclusão de curso, intitulado "Da Biomassa ao Resíduo", conecta essas duas frentes de atuação da Engenharia de Energia. Ele investiga a aplicação prática dos princípios da Economia Circular na valorização de matérias-primas alternativas, analisando experimentalmente tanto a otimização de um processo de bioeconomia (extração de óleos de biomassa) quanto a viabilidade de um processo de ciclo técnico (reuso de resíduo polimérico para tratamento de efluentes).

## **1.1. Objetivos**

### *1.1.1. Objetivo Geral*

O objetivo geral deste trabalho é avaliar a aplicação dos princípios da economia circular na valorização de matérias-primas alternativas, através de dois estudos de caso: a extração sustentável de óleos de biomassa do Cerrado e o reaproveitamento de resíduos de poliuretano como adsorventes de contaminantes aquosos.

### *1.1.2. Objetivos Específicos*

- Avaliar o rendimento global da extração de óleo das sementes de pequi e baru utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico, determinando as condições de temperatura e pressão que maximizam a obtenção do produto.
- Avaliar a viabilidade técnica da utilização de resíduos de espuma de poliuretano (PU) como material adsorvente de baixo custo para a remoção do corante Azul de Metileno em coluna de leito fixo.

- Analisar como ambos os processos contribuem para a mitigação de impactos ambientais e para a promoção da sustentabilidade industrial.

## **2. REFERENCIAL TEÓRICO**

### **2.1. A Transição para a Economia Circular e o Papel da Bioeconomia**

#### *2.1.1. O Esgotamento do Modelo Linear*

O modelo econômico que tem predominado globalmente desde a Revolução Industrial é o linear, frequentemente resumido pela sequência "extrair, produzir, consumir, descartar" (Kirchherr; Reike; Hekkert, 2017). Este sistema foi construído sobre a premissa, hoje comprovadamente falsa, de que os recursos naturais são infinitos e que a capacidade do planeta de absorver resíduos (os chamados "sumidouros") é ilimitada. Por décadas, o sucesso econômico foi medido quase exclusivamente pelo crescimento do Produto Interno Bruto (PIB), que está diretamente atrelado ao volume de materiais processados e consumidos, incentivando a produção em massa e, conseqüentemente, o descarte em massa (Stahel, 2016).

O esgotamento deste modelo manifesta-se em múltiplas frentes. Primeiramente, há a crescente pressão sobre os recursos primários não renováveis. A dependência de matérias-primas fósseis, não apenas para energia (como carvão e petróleo), mas também para a produção de materiais onipresentes como os polímeros plásticos, cria volatilidade econômica e severos riscos geopolíticos (Lacy; Rutqvist, 2016). A extração de minérios e metais, essenciais para a indústria eletroeletrônica, também se torna progressivamente mais cara e ambientalmente destrutiva à medida que os depósitos de fácil acesso se exaurem.

Em segundo lugar, a ponta final do modelo linear—o descarte—tornou-se um dos problemas ambientais mais visíveis da atualidade. A geração de Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) e industriais ultrapassou a capacidade de gerenciamento da maioria das nações. A destinação predominante em aterros sanitários ou, pior, em lixões, representa uma perda irreversível de materiais valiosos, além de ser fonte de contaminação do solo, da água (pela geração de chorume) e do ar (pelas emissões de metano, um potente gás de efeito estufa). O acúmulo de resíduos plásticos nos oceanos e a disseminação de microplásticos na cadeia alimentar são sintomas agudos desta falha sistêmica (Georgallis; Beddoe, 2020). Neste contexto, resíduos específicos como as espumas de poliuretano (PU), provenientes de bens de consumo, da construção civil e de resíduos eletroeletrônicos (REEE), representam um desafio particular devido ao seu grande volume, baixa densidade e extrema dificuldade de degradação e reciclagem pelos métodos convencionais (B-Ali; Thabet; Be-Ali, 2021).

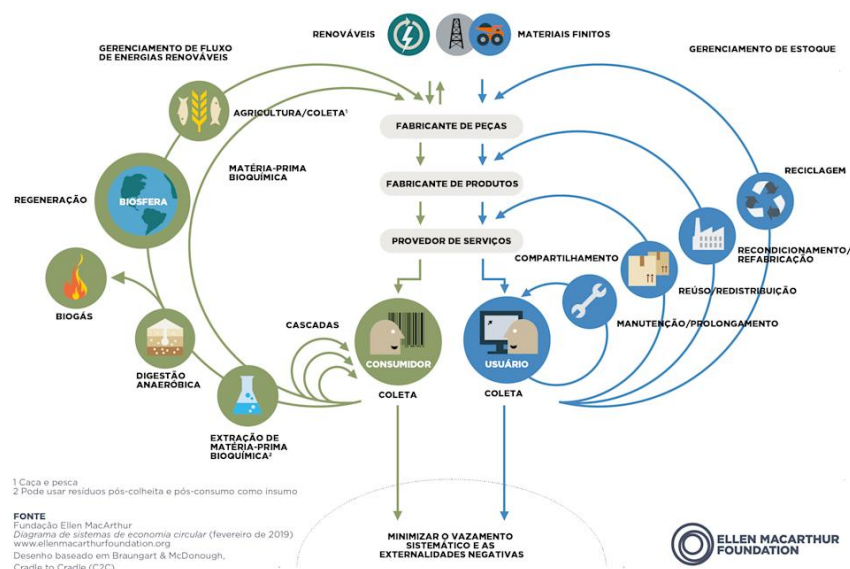
Finalmente, os processos de produção e tratamento de resíduos dentro do modelo linear são altamente impactantes. A indústria têxtil, por exemplo, é uma das maiores consumidoras de água e geradoras de efluentes líquidos complexos. A descarga de corantes sintéticos, como o Azul de Metileno, em corpos hídricos sem tratamento adequado causa danos diretos aos ecossistemas aquáticos ao bloquear a luz solar e reduzir a fotossíntese, além de apresentar potenciais riscos toxicológicos (Singh, R. L.; Singh, P. K.; Singh, R. P, 2017).

Fica evidente, portanto, que o modelo linear não é apenas ambientalmente destrutivo, mas também economicamente ineficiente, pois descarta materiais que ainda possuem valor intrínseco. Esta constatação é o motor para a busca de um novo paradigma, onde o "fim de vida" de um produto seja o "início de vida" de outro.

### 2.1.2. A Economia Circular como Novo Paradigma

Em resposta direta à insustentabilidade do modelo linear, a Economia Circular (EC) estabelece-se como um sistema industrial restaurativo e regenerativo por design. Ao contrário da percepção comum, a EC não se limita apenas à gestão de resíduos ou à reciclagem; ela propõe uma mudança sistêmica que visa redefinir o crescimento, focando em benefícios positivos para toda a sociedade. O conceito baseia-se em três princípios fundamentais, conforme delineado pela Ellen MacArthur Foundation (2013): (i) eliminar resíduos e poluição desde o princípio (design out waste); (ii) manter produtos e materiais em uso no seu mais alto nível de utilidade e valor; e (iii) regenerar sistemas naturais.

Figura 1. Diagrama de Sistema de Economia Circular



Fonte: Fundação Ellen MacArthur (2013)

A operacionalização destes princípios é frequentemente visualizada através do "Diagrama Borboleta", que distingue dois fluxos de materiais principais: o ciclo técnico e o ciclo biológico. Esta distinção é crucial para entender como diferentes tipos de materiais—como a biomassa do Cerrado e os polímeros sintéticos—devem ser gerenciados de forma distinta, mas complementar.

O Ciclo Técnico abrange a gestão de estoques de materiais finitos, como metais, minerais e polímeros sintéticos derivados de petróleo. Neste ciclo, o objetivo é maximizar o tempo de retenção da energia e do trabalho investidos nos materiais. As estratégias circulares são hierarquizadas em "loops": os loops internos, como manutenção, reuso e redistribuição, são priorizados pois preservam a integridade do produto e demandam menos energia. Seguem-se a remanufatura e o acondicionamento e, como última opção para reter valor, a reciclagem (Webster, 2017). No contexto deste trabalho, a utilização de resíduos de espuma de poliuretano (PU) não como lixo, mas como matéria-prima para adsorção, exemplifica uma estratégia de valorização técnica (*upcycling*), onde um material que perdeu sua função original é reintroduzido na cadeia econômica com uma nova utilidade ambiental.

O Ciclo Biológico compreende os fluxos de materiais renováveis, como alimentos, madeira e fibras vegetais. Aqui, o foco não é apenas a manutenção do estoque, mas a gestão dos fluxos renováveis. O princípio orientador é o consumo regenerativo: os materiais biológicos devem ser utilizados em cascata para extrair valor adicional (por exemplo, extração de químicos finos antes da queima para energia) e, ao final de sua vida útil, devem retornar à biosfera de forma segura (compostagem ou digestão anaeróbia), nutrindo o solo e permitindo a regeneração de nova biomassa (Stegmann *et al.*, 2020). A extração de óleos de sementes nativas (pequi e baru) utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico insere-se neste ciclo. Ao valorizar a biodiversidade local através de processos limpos, incentiva-se a preservação dos ecossistemas (floresta em pé) e promove-se uma bioeconomia que regenera o capital natural ao invés de exauri-lo.

A Economia Circular, portanto, oferece a base teórica unificadora para este estudo. Ela provê a justificativa para integrar processos aparentemente distintos: a tecnologia de fluidos supercríticos atua na otimização do ciclo biológico, garantindo pureza e sustentabilidade na obtenção de bioprodutos; enquanto a adsorção com resíduos poliméricos atua no ciclo técnico, fechando o ciclo de um material sintético e mitigando a poluição industrial. Ambas as abordagens convergem para o objetivo comum de dissociar a atividade econômica do consumo de recursos virgens e da geração de passivos ambientais (Ghisellini; Cialani; Ulgiati, 2016).

### 2.1.3. Bioeconomia Circular e Tecnologias de Valorização de Recursos

A implementação prática do ciclo biológico da Economia Circular depende diretamente do desenvolvimento e consolidação da Bioeconomia. Definida pela Comissão Europeia (2018) como a "produção de recursos biológicos renováveis e a conversão desses recursos e fluxos de resíduos em produtos com valor acrescentado", a bioeconomia representa a transição necessária de uma base industrial dependente de carbono fóssil (geológico) para uma base renovável de carbono biológico. No entanto, para que essa transição seja genuinamente sustentável e não apenas uma substituição de insumos, ela deve ser regida pelos princípios da circularidade, configurando o que se denomina Bioeconomia Circular.

A Bioeconomia Circular rejeita a visão simplista de apenas queimar biomassa para energia. Em vez disso, ela adota o conceito de Biorrefinaria, uma plataforma industrial análoga à refinaria de petróleo, mas projetada para processar biomassa de forma integrada e eficiente. A operação de uma biorrefinaria deve obedecer estritamente à "hierarquia de valor" ou "uso em cascata" (*cascading use*) (McCormick; Kautto, 2013). Nesta lógica, a biomassa bruta — como as sementes de pequi e baru do Cerrado — é fracionada para extrair primeiramente seus componentes mais nobres e de maior valor agregado, como fitofármacos, nutracêuticos, antioxidantes e químicos finos. Somente após a recuperação dessas frações valiosas é que os resíduos remanescentes devem ser destinados à produção de commodities (como biodiesel), rações animais ou, em última instância, à recuperação energética. Esta abordagem maximiza a eficiência econômica e o retorno ambiental de cada hectare de terra cultivada ou manejada.

Para viabilizar essa extração seletiva de compostos de alto valor sem degradar suas propriedades funcionais, a engenharia de processos deve alinhar-se aos princípios da Química Verde. Tradicionalmente, a extração de óleos vegetais e compostos ativos utiliza solventes orgânicos voláteis, como o n-hexano, que são derivados do petróleo, inflamáveis, tóxicos para os operadores e deixam resíduos no produto final, limitando sua aplicação em setores regulados como o farmacêutico e o alimentício. A sustentabilidade da matéria-prima (biomassa) é, assim, comprometida pela insustentabilidade do processo de transformação.

Neste contexto, a Tecnologia de Fluidos Supercríticos (EFS) destaca-se como a solução tecnológica habilitadora da bioeconomia circular de alto desempenho. Um fluido supercrítico é qualquer substância submetida a condições de temperatura e pressão acima do seu ponto crítico, estado no qual coexistem propriedades de líquido (alta densidade e poder de solvatação) e de gás (baixa viscosidade e alta difusividade) (Brunner, 2005). O dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) é o solvente supercrítico por excelência para aplicações em produtos naturais.

Com um ponto crítico acessível (31,1 °C e 73,8 bar), o CO<sub>2</sub> permite a extração em baixas temperaturas, preservando compostos termolábeis e bioativos que seriam destruídos pelo calor de processos convencionais. Além disso, o CO<sub>2</sub> é inerte, não inflamável, barato e facilmente separável do extrato por simples despressurização, garantindo um produto final 100% livre de solventes e pronto para aplicações nobres (Zougagh; Valcárcel; Ríos, 2004).

Portanto, a aplicação da extração supercrítica para a valorização de frutos nativos do Cerrado, como proposto neste estudo, não é apenas uma escolha técnica, mas uma estratégia de bioeconomia circular. Ela permite transformar a biodiversidade em bioprodutos de alta pureza, fechando o ciclo de produção com uma tecnologia limpa e eficiente. Simultaneamente, a integração dessa visão com o ciclo técnico — através do reaproveitamento de resíduos de poliuretano para tratamento de efluentes — demonstra a capacidade da engenharia de conectar a valorização de recursos naturais à remediação de passivos industriais, consolidando uma abordagem holística para a sustentabilidade.

#### 2.1.4. A Interseção: Bioeconomia Circular

Embora a Bioeconomia represente um avanço significativo em relação à economia fóssil, a simples substituição de matérias-primas não é, por si só, garantia de sustentabilidade. O cultivo intensivo de biomassa para fins industriais ou energéticos pode, se mal gerido, replicar os problemas do modelo linear: degradação do solo, consumo excessivo de água, perda de biodiversidade e competição por terras aráveis com a produção de alimentos (o dilema *food vs. fuel*). Para mitigar estes riscos e assegurar um desenvolvimento verdadeiramente regenerativo, é imperativo integrar os princípios da circularidade à gestão dos recursos biológicos, consolidando o conceito de Bioeconomia Circular (BEC) (Stegmann *et al.*, 2020).

A Bioeconomia Circular distingue-se por tratar a biomassa não como um combustível descartável, mas como um fluxo de materiais valiosos que deve ser mantido em circulação pelo maior tempo possível. Diferente do ciclo técnico, onde os materiais (metais e polímeros) são reciclados para manter suas propriedades originais, o ciclo biológico na BEC opera através de processos de cascata e regeneração. Isso implica em duas diretrizes fundamentais para a engenharia de processos:

**Minimização de Resíduos e Valorização de Subprodutos:** Em uma cadeia de BEC, o resíduo de um processo deve tornar-se inevitavelmente o insumo de outro. Por exemplo, na extração de óleo de sementes, a torta residual (massa sólida desengordurada) não é um descarte, mas uma fonte rica em proteínas e fibras que pode ser destinada à alimentação animal ou humana. Se não for apta para consumo, pode ainda ser convertida em biogás através da digestão

anaeróbia, gerando energia para o próprio processo de extração e biofertilizante para o campo. Desta forma, fecha-se o ciclo de nutrientes (Korhonen; Honkasalo; Seppälä, 2018).

**Regeneração do Capital Natural:** O objetivo final do ciclo biológico não é apenas evitar danos, mas restaurar a saúde dos ecossistemas. Ao valorizar produtos florestais não madeireiros (como o pequi e o baru) através de tecnologias que agregam alto valor econômico, cria-se um incentivo financeiro direto para a conservação da vegetação nativa ("floresta em pé") e para a adoção de sistemas agroflorestais. Isso contrasta com modelos extrativistas predatórios ou monoculturas, promovendo uma bioeconomia que regenera o solo e sequestra carbono.

Neste trabalho, a extração de óleos do Cerrado utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico exemplifica a aplicação prática da BEC. Ao utilizar uma tecnologia limpa que não gera resíduos tóxicos, preserva-se a integralidade da biomassa para usos subsequentes (cascata), garantindo que o processamento industrial contribua para a sustentabilidade do bioma, e não para a sua degradação.

#### *2.1.5. Posicionamento do Trabalho nos Ciclos de EC*

A transição efetiva para a Economia Circular não ocorre de forma isolada; ela exige a integração de múltiplas disciplinas e tecnologias para abordar simultaneamente os desafios dos ciclos biológico e técnico. Este Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) foi estruturado para demonstrar essa integração na prática, posicionando-se na intersecção entre a Engenharia de Biosistemas, a Ciência dos Materiais e a Engenharia Química. A pesquisa divide-se em dois eixos experimentais complementares, cada um endereçando um aspecto crítico da circularidade:

#### **Eixo 1: Valorização no Ciclo Biológico (Estudo de Caso 1 - Capítulo 4.1)**

Este eixo foca na Bioeconomia Circular. O objeto de estudo é a biodiversidade nativa do Cerrado brasileiro, especificamente as sementes de pequi (*Caryocar brasiliense*) e baru (*Dipteryx alata*). Embora ricas em lipídios e compostos bioativos, essas matrizes são frequentemente subutilizadas ou exploradas de forma rudimentar. O trabalho propõe a aplicação da Extração com Fluidos Supercríticos (EFS) como tecnologia habilitadora. Ao utilizar CO<sub>2</sub> supercrítico, um solvente verde e inerte, o processo garante a obtenção de óleos de alta pureza sem gerar efluentes tóxicos, preservando a qualidade da biomassa residual para usos futuros. Este estudo valida a premissa de que recursos biológicos podem ser processados industrialmente de forma a gerar bioprodutos de alto valor agregado, incentivando economicamente a conservação ambiental e substituindo insumos de origem fóssil.

## **Eixo 2: Valorização no Ciclo Técnico (Estudo de Caso 2 - Capítulo 4.2)**

Este eixo foca na estratégia *Waste-to-Resource* (Resíduo como Recurso) dentro do ciclo técnico. O objeto de estudo é um resíduo polimérico problemático: a espuma de poliuretano (PU), gerada em grandes volumes pela indústria e pelo descarte de bens de consumo. Em vez de seguir o destino linear (aterro sanitário), este material é revalorizado como um insumo técnico para a engenharia ambiental. O trabalho investiga a viabilidade de utilizar o resíduo de PU moído como meio adsorvente em colunas de leito fixo para a remoção do corante Azul de Metileno de efluentes aquosos. Esta abordagem exemplifica o conceito de *upcycling* industrial, onde um passivo ambiental é transformado em uma ferramenta de remediação, fechando o ciclo do material polimérico e contribuindo para a proteção dos recursos hídricos.

Em síntese, este trabalho não apenas avalia tecnologias isoladas, mas propõe uma visão sistêmica onde a engenharia atua como catalisadora da sustentabilidade. Ao conectar a extração limpa de recursos naturais (Eixo 1) com a remediação eficiente de resíduos industriais (Eixo 2), o estudo oferece uma contribuição concreta para o avanço dos princípios da Economia Circular no contexto brasileiro.

### **2.2. Estudo de Caso I: Valorização da Biomassa (Bioeconomia)**

A valorização da biodiversidade brasileira é um dos pilares estratégicos para o desenvolvimento de uma bioeconomia nacional robusta. O bioma Cerrado, frequentemente denominado como a "savana brasileira", destaca-se por sua vasta extensão territorial e riqueza biológica, abrigando diversas espécies vegetais com elevado potencial agroindustrial ainda pouco explorado. Dentre estas, destacam-se espécies frutíferas oleaginosas que, além de sua importância ecológica e cultural, apresentam propriedades físico-químicas promissoras para a produção de biocombustíveis e bioprodutos. Este estudo foca em duas destas espécies: o pequi e o baru.

#### *2.2.1. Potencial das Sementes do Cerrado: Pequi (Caryocar Brasiliense)*

O *Caryocar brasiliense* Camb., popularmente conhecido como pequi, é uma espécie arbórea nativa e símbolo do Cerrado brasileiro, sendo amplamente distribuído em toda a extensão deste bioma (Silva *et al.*, 2014; Lima *et al.*, 2007). O pequizeiro é caracterizado como uma árvore de porte médio e copa frondosa, podendo atingir até 10 metros de altura. Sua morfologia apresenta troncos retorcidos e folhas largas, traços típicos da vegetação de savana adaptada a climas sazonais (Alves *et al.*, 2014).

O fruto do pequi possui uma estrutura complexa e rica em biomassa. Ele é constituído por um epicarpo (casca externa) de coloração esverdeada, um mesocarpo externo (polpa comestível) de cor amarelada intensa, um endocarpo espinhoso rígido de cor marrom e, em seu interior, uma amêndoa ou castanha de cor esbranquiçada (Alves *et al.*, 2014). Do ponto de vista nutricional e industrial, o pequi é considerado uma matriz vegetal completa. Estudos de caracterização indicam a presença significativa de proteínas, fibras alimentares, carboidratos e uma ampla gama de micronutrientes, incluindo vitaminas, carotenoides e compostos fenólicos, que conferem ao fruto propriedades antioxidantes relevantes (Magalhães *et al.*, 2019; Nascimento-Silva; Naves, 2019; Ferreira *et al.*, 2019).

No contexto da bioeconomia e da produção de energia, o principal atrativo do pequi reside no elevado teor lipídico de sua amêndoa. Análises bromatológicas demonstram que a amêndoa do pequi pode apresentar teores de óleo na ordem de 50% em base seca, um rendimento comparável ou superior a muitas oleaginosas comerciais tradicionais (Lima *et al.*, 2007; Cardoso; Zavarize; Vieira, 2019). Este alto teor de óleo qualifica a espécie como uma matéria-prima promissora para a produção de biodiesel, além de aplicações nas indústrias de alimentos, cosméticos e química fina.

A composição química do óleo de pequi é outro fator determinante para sua valorização. O óleo é rico em ácidos graxos insaturados, compostos que desempenham papel crucial tanto na estabilidade oxidativa quanto nas propriedades de fluxo (viscosidade e ponto de entupimento) de biocombustíveis dele derivados (Malacrida *et al.*, 2018). Além do perfil de ácidos graxos, Rabbers *et al.* (2019) destacam que o óleo de pequi apresenta propriedades funcionais notáveis, incluindo atividades antifúngica, antibacteriana, anti-inflamatória, cicatrizante e antitumoral. Estas características sugerem que, em uma abordagem de biorrefinaria, o óleo extraído poderia ser fracionado para atender primeiramente mercados de alto valor (como o farmacêutico) antes de ser destinado à conversão energética, maximizando o retorno econômico da exploração sustentável do Cerrado.

Portanto, o estudo da extração deste óleo, especialmente através de métodos que preservem seus compostos bioativos — como a extração supercrítica — é fundamental para validar o pequi não apenas como um fruto regional, mas como um recurso estratégico para a bioeconomia circular brasileira.

### 2.2.2. Resíduos Poliméricos: O Desafio do Poliuretano (PU)

Juntamente com o pequi, o baru (*Dipteryx alata* Vog.) destaca-se como uma das espécies mais promissoras do Cerrado para a exploração agroindustrial sustentável. Pertencente à família das leguminosas (Fabaceae), o baruzeiro é uma árvore imponente de copa frondosa, capaz de atingir até 10 metros de altura ou mais, dependendo das condições edafoclimáticas. Assim como outras espécies nativas deste bioma, apresenta características morfológicas adaptativas, como troncos de tamanho médio e retorcidos, além de folhas compostas (Oliveira-Alves *et al.*, 2020; Paulo *et al.*, 2023).

O fruto do baru, popularmente conhecido como castanha-de-baru ou cumbaru, é um legume drupáceo de casca rígida. Ele é composto por um epicarpo fino de tonalidade esverdeada a marrom, uma polpa (mesocarpo) adocicada e comestível de coloração amarelada, e um endocarpo lenhoso extremamente duro que protege a semente (amêndoa) de cor marrom-escura e interior esbranquiçado (Batista *et al.*, 2012). A dificuldade de extração manual da amêndoa, devido à dureza do endocarpo, tem sido historicamente um gargalo para sua utilização, mas o desenvolvimento de tecnologias de processamento tem ampliado o acesso a este recurso valioso.

A amêndoa de baru é reconhecida por seu excepcional perfil nutricional, sendo considerada um "superalimento" do Cerrado. Análises de composição centesimal revelam que a semente é uma fonte concentrada de proteínas de alto valor biológico, fibras alimentares, carboidratos e uma diversidade de minerais, com destaque para ferro e zinco. Além dos macronutrientes, a matriz do baru é rica em compostos bioativos, incluindo vitaminas (especialmente tocoferóis), carotenoides e compostos fenólicos, que conferem à semente e ao seu óleo uma elevada capacidade antioxidante e potencial antiproliferativo (Oliveira-Alves *et al.*, 2020).

Do ponto de vista energético e industrial, o grande atrativo do baru é o seu teor de lipídios, que gira em torno de 40% a 50% da massa da amêndoa. O óleo extraído do baru apresenta características físico-químicas de alta qualidade, sendo composto majoritariamente por ácidos graxos insaturados, como os ácidos oleico e linoleico. Esta composição confere ao óleo uma excelente estabilidade térmica e oxidativa, atributos essenciais tanto para aplicações alimentícias quanto para a formulação de biocombustíveis (Paulo *et al.*, 2023).

Estudos específicos sobre a aplicação energética indicam que o óleo de baru possui grande aptidão para a síntese de biodiesel. A presença de cadeias insaturadas favorece a fluidez do biocombustível em baixas temperaturas, enquanto a estabilidade natural do óleo reduz a necessidade de aditivos antioxidantes. Batista *et al.* (2012) demonstraram que o biodiesel obtido

a partir do óleo de baru atende a rigorosos parâmetros de qualidade, posicionando esta espécie nativa como uma alternativa viável e sustentável para diversificar a matriz de matérias-primas do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), reduzindo a dependência da soja e fortalecendo a economia regional do Centro-Oeste brasileiro.

Assim, a investigação de métodos eficientes para a extração deste óleo, como o uso de fluidos supercríticos, não visa apenas obter um insumo energético, mas valorizar integralmente uma espécie chave para a conservação do Cerrado, integrando-a em cadeias produtivas de alto valor tecnológico.

### *2.2.3. Tecnologia de Extração Supercrítica (CO<sub>2</sub>) e Aplicação em Biodiesel*

A extração de compostos bioativos e óleos vegetais a partir de matrizes sólidas é uma etapa crítica no processamento de biomassa. Tradicionalmente, métodos convencionais como a extração por prensagem mecânica ou o uso de solventes orgânicos (como hexano e metanol) são amplamente empregados. No entanto, essas técnicas apresentam limitações significativas: a prensagem possui baixo rendimento de extração, enquanto os solventes orgânicos, apesar de eficientes, são frequentemente tóxicos, inflamáveis e podem deixar resíduos no extrato, além de exigirem etapas onerosas de purificação subsequente (Sihvonen, 1999).

Em resposta a essas limitações e alinhada aos preceitos da Química Verde, a Extração com Fluidos Supercríticos (EFS) consolidou-se como uma tecnologia de separação avançada e sustentável. Um fluido supercrítico é definido como qualquer substância que se encontra em condições de temperatura e pressão superiores ao seu ponto crítico termodinâmico. Neste estado, o fluido não se comporta nem estritamente como um gás nem como um líquido, mas exibe propriedades híbridas de ambos: possui a densidade e o poder de solvatação de um líquido, o que permite dissolver os solutos de interesse; e apresenta a baixa viscosidade e alta difusividade de um gás, o que facilita a penetração na matriz sólida e a transferência de massa (Brunner, 2005; Zougagh; Valcárcel; Ríos, 2004).

O dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) é o solvente mais utilizado em processos de EFS, devido às suas características favoráveis: possui um ponto crítico relativamente baixo ( $T_c = 31,1 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $P_c = 73,8 \text{ bar}$ ), o que permite a operação em temperaturas brandas, evitando a degradação térmica de compostos sensíveis (termolábeis) presentes nos óleos vegetais, como antioxidantes e ácidos graxos poli-insaturados. Além disso, o CO<sub>2</sub> é inerte, não inflamável, atóxico, de baixo custo e facilmente disponível com alta pureza. Uma vantagem operacional decisiva é que, ao final do processo, a separação entre o soluto (óleo) e o solvente (CO<sub>2</sub>) ocorre espontaneamente pela simples despressurização do sistema, resultando em um extrato livre de resíduos de

solvente e permitindo a recirculação do gás no processo (Garcia *et al.*, 2012; Lemos *et al.*, 2012).

No contexto da produção de biodiesel, a qualidade da matéria-prima é determinante para as propriedades do combustível final. O biodiesel é quimicamente definido como uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos, obtido tipicamente pela reação de transesterificação de triglicerídeos com um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol) na presença de um catalisador (Encinar; González; Rodríguez-Reinares, 2007). A extração supercrítica oferece óleos de qualidade superior para esta reação, pois minimiza a presença de contaminantes (como fosfolipídios e gomas) que frequentemente exigem etapas complexas de refino (degomagem e neutralização) quando o óleo é obtido por prensagem ou solventes convencionais (Silva *et al.*, 2014).

A aplicação da EFS para a obtenção de óleos de pequi e baru visa, portanto, otimizar a etapa inicial da cadeia produtiva do biodiesel. Estudos indicam que as condições operacionais de extração, especificamente a pressão e a temperatura, influenciam diretamente a densidade do CO<sub>2</sub> e, conseqüentemente, sua capacidade de solubilizar os diferentes componentes lipídicos. O ajuste fino desses parâmetros permite não apenas maximizar o rendimento global de extração, mas também modular o perfil de ácidos graxos do óleo extraído, potencializando suas características para a conversão em biocombustível (Johner *et al.*, 2018; Batista *et al.*, 2012).

Desta forma, a tecnologia supercrítica atua como um elo de valorização na bioeconomia, transformando a biomassa bruta do Cerrado em um insumo energético de alta pureza e desempenho, pronto para a síntese de um biodiesel que atenda aos mais rigorosos padrões de qualidade e sustentabilidade.

### **2.3. Estudo de Caso II: Valorização de resíduos**

Enquanto o ciclo biológico se concentra na gestão sustentável de recursos renováveis, o ciclo técnico da Economia Circular aborda o desafio dos materiais finitos e sintéticos. A premissa é que o "lixo" é um erro de design, e que materiais como polímeros, metais e minerais devem ser mantidos em ciclos fechados de reuso, remanufatura ou reciclagem. Este estudo foca em duas vertentes críticas deste ciclo: o efluente industrial líquido, que representa uma forma de poluição e perda de recursos, e o resíduo sólido polimérico, um desafio de gestão pós-consumo.

### 2.3.1. O Problema dos Efluentes Textéis e o Corante Azul de Metileno

A indústria têxtil é um dos pilares da economia global, mas também uma das maiores fontes de poluição hídrica. Estima-se que este setor seja responsável por até 20% da poluição industrial da água em todo o mundo (Singh; Singh; Singh, 2017). O processo de tingimento, em particular, é altamente intensivo no uso de água e produtos químicos. Durante esta etapa, uma fração significativa dos corantes sintéticos aplicados—frequentemente estimada entre 10% e 20%—não se fixa adequadamente às fibras têxteis e é, portanto, perdida no efluente, sendo descartada como água residual (Wang *et al.*, 2010).

O descarte inadequado desses efluentes em corpos hídricos receptores acarreta múltiplos e severos impactos ambientais. O primeiro e mais visível é o impacto estético; a presença de corantes, mesmo em concentrações muito baixas (inferiores a 1 mg/L), confere uma coloração intensa à água, o que é socialmente inaceitável e prejudica o uso recreativo (Vandevivere; Bianchi; Verstraete, 1998). Mais grave, no entanto, é o impacto ecotoxicológico. A coloração impede a penetração da luz solar na coluna de água, o que inibe drasticamente a atividade fotossintética de plantas aquáticas e microalgas. Esta interrupção na fotossíntese reduz a oxigenação da água, criando zonas anóxicas e prejudicando toda a cadeia trófica dependente desses produtores primários (Singh; Singh; Singh, 2017). Além disso, muitos corantes sintéticos são recalcitrantes, ou seja, resistem à degradação biológica e química natural, persistindo no ambiente. Suas estruturas moleculares complexas, muitas vezes contendo anéis aromáticos e metais pesados, podem ser tóxicas, mutagênicas e carcinogênicas para organismos aquáticos e, por bioacumulação, para a saúde humana (Kunz *et al.*, 2002).

Dada a complexidade química dessa classe de poluentes, o tratamento de efluentes têxteis é um desafio considerável, exigindo métodos robustos. Em estudos de tratabilidade e desenvolvimento de novos materiais para remediação, o Azul de Metileno (AM) é frequentemente selecionado como um corante modelo padrão. O AM é um corante catiônico (básico) amplamente utilizado, e sua popularidade em pesquisas de laboratório deve-se à sua estabilidade química, forte absorção no espectro visível (facilitando a análise espectrofotométrica) e estrutura molecular bem definida. A sua remoção eficaz é, portanto, um indicador robusto da capacidade de um material em tratar efluentes contendo corantes catiônicos, que são uma classe comum de poluentes têxteis (Anastopoulos *et al.*, 2018).

### 2.3.2. Resíduos Poliméricos: O Desafio do Poliuretano (PU)

Paralelamente ao desafio dos efluentes líquidos, o modelo linear gera enormes passivos na forma de resíduos sólidos. Dentre eles, os resíduos poliméricos, popularmente conhecidos

como plásticos, representam uma das frações mais problemáticas devido ao seu volume, durabilidade e onipresença na sociedade moderna. A gestão inadequada desses materiais é uma das principais falhas do ciclo técnico da economia linear (Korhonen; Honkasalo; Seppälä, 2018).

Nesse contexto, as Espumas de Poliuretano (PU) emergem como um resíduo de gestão particularmente complexa. O poliuretano é um polímero extremamente versátil, formado pela reação de poliadição entre um poli-isocianato e um polioliol. Dependendo dos reagentes e aditivos, o PU pode ser fabricado na forma de espumas rígidas (utilizadas como isolantes térmicos e acústicos na construção civil e em refrigeradores), espumas flexíveis (usadas em estofados, colchões e assentos automotivos) ou elastômeros (aplicados em solados e componentes industriais) (B-Ali; Thabet; Be-Ali, 2021).

Essa versatilidade tornou o PU um dos plásticos mais consumidos no mundo. Contudo, essa mesma característica o torna um resíduo de difícil tratamento. As espumas de PU possuem baixa densidade e ocupam grande volume em aterros sanitários. Além disso, por serem polímeros termorrígidos (ou termoestáveis), elas não podem ser facilmente derretidas e remoldadas como os termoplásticos (ex: PET, PEAD), tornando a reciclagem mecânica convencional inviável ou de baixa qualidade. A reciclagem química (como a glicólise ou hidrólise) existe, mas ainda é tecnologicamente complexa e de alto custo energético.

Uma fonte significativa e crescente de resíduos de PU provém dos Resíduos de Equipamentos Eletroeletrônicos (REEE), também conhecidos como "lixo eletrônico". Computadores, geladeiras, televisores e outros aparelhos contêm grandes quantidades de espumas rígidas de PU como isolamento. O descarte inadequado dos REEE libera não apenas o PU, mas também os gases de expansão (antigamente CFCs, hoje hidrocarbonetos) contidos em suas células, contribuindo para o efeito estufa e a destruição da camada de ozônio (Kidd; James, 1991).

Diante deste cenário, a Economia Circular exige rotas alternativas de valorização para o PU que evitem sua destinação final em aterro. A busca por aplicações *waste-to-resource* (resíduo como recurso) é fundamental para fechar o ciclo técnico deste material. Pesquisas recentes, incluindo a explorada neste trabalho, têm investigado o potencial do resíduo de PU como um adsorvente de baixo custo. A estrutura celular macroporosa das espumas, que lhes confere alta área superficial e baixa densidade, é uma característica física intrinsecamente favorável aos processos de adsorção. Além disso, a química da cadeia polimérica do PU contém grupos funcionais como uretano e éter, que podem apresentar afinidade química e estabelecer

interações (como pontes de hidrogênio ou interações dipolo-dipolo) com moléculas orgânicas, como os corantes presentes em efluentes (B-Ali; Thabet; Be-Ali, 2021).

A proposta de utilizar um resíduo polimérico (PU) para tratar um efluente industrial (contaminado com corantes) configura, portanto, uma solução de simbiose industrial alinhada à Economia Circular. Resolve-se simultaneamente dois problemas ambientais: reduz-se o volume de resíduos poliméricos destinados a aterros e oferece-se um material de baixo custo para o tratamento de águas contaminadas.

### 2.3.3. Adsorção em Leito Fixo como Processo de Tratamento

Para que a valorização de um resíduo como o PU seja viável, é necessário aplicá-lo em um processo de engenharia eficiente para a remoção de contaminantes. Dentre as diversas tecnologias de separação disponíveis para o tratamento de efluentes líquidos, a adsorção destaca-se como uma das mais eficazes e robustas, sendo amplamente adotada em escala industrial (Priya *et al.*, 2022).

A adsorção é um fenômeno de superfície, um processo de transferência de massa onde moléculas de uma substância presente na fase fluida (o adsorbato, neste caso, o corante Azul de Metileno) se acumulam e aderem à superfície de um material sólido (o adsorvente, neste caso, a espuma de PU) (Kumpanenko *et al.*, 2015). Esta técnica é particularmente vantajosa por sua relativa simplicidade operacional, alta eficiência na remoção de uma vasta gama de poluentes orgânicos e inorgânicos (mesmo em baixas concentrações) e grande versatilidade de aplicação (Ahmad *et al.*, 2005; Almeida *et al.*, 2004).

A eficácia de um processo adsorativo é determinada primariamente pelas características físico-químicas do material adsorvente, notadamente sua área superficial específica, a distribuição e o volume de seus poros, e a presença de grupos funcionais em sua superfície que possam interagir quimicamente com o adsorbato (Williams; Choppin, 1950). Historicamente, o carvão ativado é considerado o adsorvente universal e mais eficiente em escala industrial, devido à sua estrutura microporosa altamente desenvolvida (Ruthven, 1984). Contudo, seu alto custo de produção e, principalmente, de regeneração térmica (que é intensiva em energia), representa uma barreira econômica significativa, limitando sua aplicação em larga escala, especialmente em países em desenvolvimento (Priya *et al.*, 2022).

Essa limitação econômica do carvão ativado impulsiona a pesquisa por adsorventes alternativos, de baixo custo e sustentáveis, foco principal da Economia Circular, como os resíduos de PU já discutidos.

Para avaliar o desempenho desses materiais em um contexto prático, os ensaios em coluna de leito fixo (também chamados de estudos dinâmicos ou de fluxo contínuo) são essenciais. Enquanto os testes em batelada (*batch*) são úteis para determinar o equilíbrio e a cinética em um sistema fechado, os ensaios em coluna simulam de forma mais realista as operações industriais, onde o efluente flui continuamente através de um leito estático do adsorvente (Zachar-Maor; Semiat; Shemer, 2011).

Neste sistema, o efluente contaminado é introduzido (geralmente em fluxo ascendente ou descendente) em uma coluna preenchida com o material adsorvente. À medida que o fluido atravessa o leito, o contaminante é retido nas partículas do adsorvente, formando uma "Zona de Transferência de Massa" (ZTM) que se move ao longo da coluna. O desempenho do processo é avaliado através da construção da curva de ruptura (*breakthrough curve*). Esta curva é um gráfico que plota a concentração do contaminante na saída da coluna ( $C_t$ ) em relação à sua concentração inicial na entrada ( $C_0$ ), em função do tempo ou do volume de efluente tratado (Meng *et al.*, 2013).

A análise da forma da curva de ruptura fornece parâmetros cruciais para o projeto e a viabilidade econômica do processo em escala real. Ela permite determinar o "tempo de ruptura" (momento em que a concentração na saída atinge o limite máximo permitido para descarte) e o "tempo de exaustão" (quando o leito está completamente saturado e a concentração de saída se iguala à de entrada,  $C_t = C_0$ ). Estes dados são usados para calcular a capacidade máxima de adsorção do leito e a altura da zona de transferência de massa, informações indispensáveis para o dimensionamento de equipamentos industriais. Além disso, a operação em coluna é fundamental para estudar a regeneração do material, através de ciclos subsequentes de sorção e dessorção, determinando a vida útil real do adsorvente (Kavianinia *et al.*, 2012).

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Etapa I: Extração Supercrítica de Óleos (Bioeconomia)

##### 3.1.1. Materiais e Preparo da Matéria-Prima (Biomassa)

As matérias-primas biológicas, sementes de pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) e sementes de baru (*Dipteryx alata* Vog.), foram adquiridas no comércio local de produtos naturais na cidade de Rio Verde, Goiás (GO).

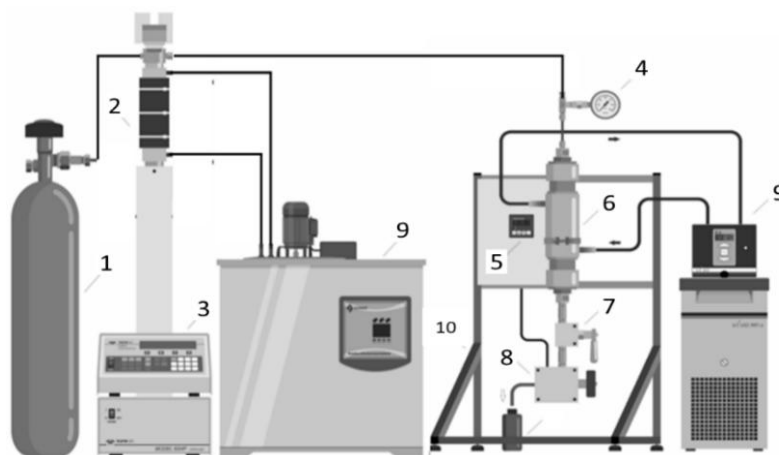
O preparo pré-extração das amostras foi realizado em etapas. Primeiramente, as sementes brutas foram submetidas a um processo de secagem em estufa com circulação de ar, operando a uma temperatura controlada de 60 °C por um período de 72 horas, visando a redução da umidade residual e a padronização das amostras para os ensaios de extração. Após a secagem, o material foi triturado em um liquidificador doméstico para aumentar a área superficial de contato. Por fim, o material triturado foi submetido a peneiramento para obtenção de uma granulometria homogênea, fator essencial para garantir a reprodutibilidade e a eficiência da percolação do solvente pelo leito.

O solvente utilizado em todos os ensaios de extração foi o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) com grau de pureza de 99,9% (grau industrial), fornecido pela empresa Air Liquide S.A. (Brasil) em cilindro de alta pressão com pescador (fase líquida).

##### 3.1.2. Aparato Experimental de Extração

Os ensaios experimentais de extração supercrítica foram conduzidos em uma unidade de bancada, cujo fluxograma é apresentado esquematicamente na Figura 2.

Figura 2. Esquema da unidade experimental de extração supercrítica. (1) Cilindro de CO<sub>2</sub>, (2) Bomba tipo seringa, (3) Banho termostatizado (Bomba), (4) Indicador de pressão, (5) Controlador/Indicador de temperatura, (6) Extrator, (7) Válvula, (8) Válvula



Fonte: Elaborado pelo Autor (2025)

O sistema é composto por um cilindro de CO<sub>2</sub> (1), que alimenta o solvente em fase líquida para uma bomba seringa de alta pressão (Modelo Isco 260D) (2), responsável por pressurizar e controlar a vazão de CO<sub>2</sub> para o sistema. A bomba opera em modo de pressão constante e é resfriada por um banho termostatizado (3) para garantir que o CO<sub>2</sub> permaneça em estado líquido antes da pressurização no extrator (6). O extrator consiste em um vaso de aço inoxidável 304, encamisado para permitir o controle de temperatura através da circulação de um fluido térmico proveniente de um banho termostatizado (9). A temperatura e a pressão do sistema são monitoradas, respectivamente, por um controlador/indicador de temperatura (5) e um transdutor de pressão absoluta (Smar LD301, Brasil) (4).

Após o CO<sub>2</sub> supercrítico percolar pelo leito de biomassa no extrator, a mistura (solvente + óleo extraído) passa por uma válvula de expansão micrométrica (válvula agulha, Parker Autoclave Engineers, EUA) (8). Esta válvula é aquecida por uma camisa de alumínio (mantida a 90 °C) para evitar o congelamento do CO<sub>2</sub> e o consequente entupimento da linha durante a expansão (efeito Joule-Thomson). Ao ser despressurizado, o CO<sub>2</sub> retorna ao estado gasoso, perdendo seu poder de solvatação e precipitando o óleo extraído, que é coletado em frascos de vidro.

### *3.1.3. Procedimento Experimental de Extração*

Para a condução de cada ensaio experimental, o vaso extrator foi carregado com uma massa pré-determinada de 10 g da amostra de semente (pequi ou baru), previamente seca e triturada, conforme descrito na seção 3.1.1. O material foi acondicionado no extrator de maneira uniforme, e os espaços vazios restantes no interior do vaso foram preenchidos com esferas de vidro. Este procedimento teve como finalidade compor um leito inerte, garantindo uma distribuição homogênea do fluxo do solvente e evitando a formação de caminhos preferenciais (canalização).

Após o fechamento e vedação do sistema, o CO<sub>2</sub> foi bombeado pela bomba seringa (2) até que a pressão de operação desejada, definida pelo planejamento experimental, fosse atingida. Simultaneamente, o sistema de aquecimento encamisado foi acionado para elevar o conjunto (extrator e leito) até a temperatura de operação especificada.

Uma vez que as condições de pressão e temperatura do ensaio foram atingidas e estabilizadas, o sistema foi mantido em repouso (modo estático, sem fluxo) por um período de 30 minutos. Este tempo de equilíbrio foi adotado para permitir que o CO<sub>2</sub> supercrítico permeasse completamente o leito de biomassa, garantindo a saturação do solvente com os solutos (óleos) no início da fase de extração dinâmica. Após o período de equilíbrio, a extração

dinâmica foi iniciada através da abertura controlada da válvula micrométrica. A vazão de CO<sub>2</sub> foi mantida constante em 2,0 mL.min<sup>-1</sup> durante todo o processo. O extrato (óleo) dissolvido no CO<sub>2</sub> supercrítico precipitava no frasco coletor de vidro após a expansão e retorno do CO<sub>2</sub> à fase gasosa.

O processo de coleta foi monitorado gravimetricamente por um período total de 80 minutos. A massa de extrato foi aferida em balança analítica em intervalos fracionados: a cada 5 minutos durante os primeiros 30 minutos de operação (totalizando 6 ciclos de coleta), e subsequentemente a cada 10 minutos durante os 50 minutos restantes (totalizando 5 ciclos de coleta).

## **3.2. Etapas II: Adsorção em Leito Fixo**

### *3.2.1. Materiais e Preparo da Matéria-Prima Adsorvente*

O material adsorvente utilizado foi uma espuma de poliuretano (PU) do tipo expansiva, adquirida comercialmente (marca Tytan, 500 mL) em loja de materiais de construção, simulando um resíduo pós-consumo ou sobras industriais. Para a preparação do adsorvente, o produto foi aplicado em uma superfície lisa e deixado em repouso à temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C) até sua completa expansão e cura, conforme as especificações do fabricante.

Após a cura completa, a espuma solidificada, caracterizada por uma estrutura macroporosa e rígida, foi fragmentada manualmente. Em seguida, o material fragmentado foi submetido a um processo de trituração em um liquidificador doméstico de alta rotação, com o objetivo de reduzir a granulometria e aumentar a área superficial de contato.

O material particulado resultante foi então classificado por peneiramento em um conjunto de peneiras granulométricas padrão (série ASTM). Para os ensaios de adsorção em coluna, foi selecionada a fração retida entre as malhas de 8 mesh e 9 mesh, garantindo uma distribuição granulométrica homogênea para o empacotamento do leito.

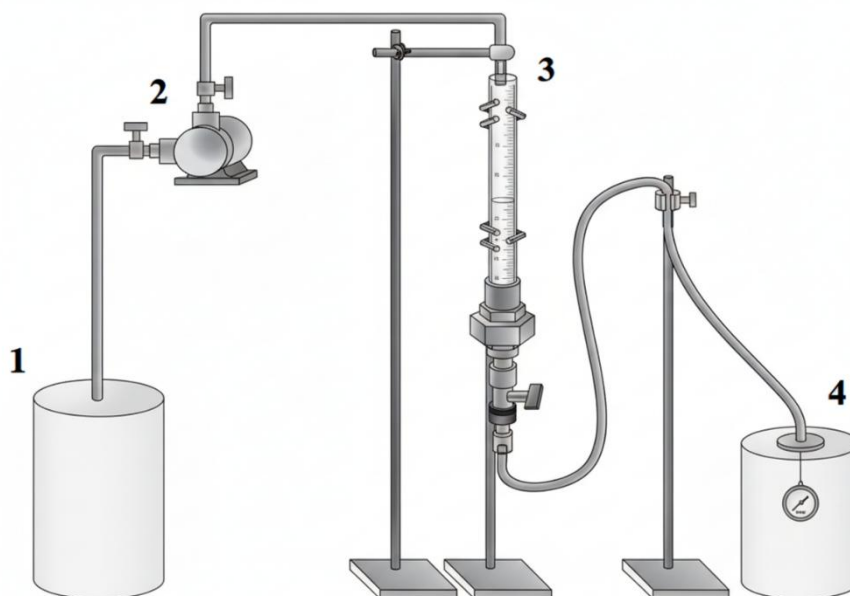
Como adsorvente modelo, utilizou-se o corante Azul de Metileno Hidratado (AM), Grau P.A. (C.I. 52015), adquirido da marca NEON. Inicialmente, preparou-se uma solução estoque concentrada de AM. A partir desta solução mãe, foram preparadas, por diluição sucessiva, as soluções de trabalho nas concentrações de interesse para os ensaios: 1,0 mg/L; 2,5 mg/L; 5,0 mg/L; 10,0 mg/L e 20,0 mg/L. Todas as diluições foram realizadas utilizando água deionizada como solvente. A completa dissolução e homogeneidade das soluções foram garantidas com o uso de um agitador magnético. As soluções prontas foram armazenadas em frascos âmbar,

protegidas da luz para evitar qualquer degradação fotoquímica do corante, e mantidas em temperatura ambiente até o momento de sua utilização nos experimentos.

### 3.2.2. Sistema de Adsorção e Procedimento Experimental

Os ensaios de adsorção em regime dinâmico foram realizados em um sistema de coluna de leito fixo, montado em bancada de laboratório, conforme ilustrado esquematicamente na Figura 3.

*Figura 3. Esquema da unidade experimental de adsorção em leito fixo. (1) Reservatório de alimentação (solução de AM); (2) Bomba peristáltica; (3) Coluna de adsorção com leito fixo de PU; (4) Frasco para coleta do efluente tratado.*



*Fonte: Elaborado pelo Autor (2025)*

O sistema consiste em um reservatório de alimentação (1), contendo a solução de corante Azul de Metileno na concentração pré-determinada ( $C_0$ ). Para garantir a homogeneidade da solução durante todo o experimento, este reservatório foi mantido sob agitação contínua em um agitador magnético.

Uma bomba peristáltica (2) foi utilizada para recalcar a solução do reservatório para a coluna de adsorção, garantindo um fluxo ascendente e controlado. A coluna de adsorção (3) é composta por um tubo de vidro com 1 cm de diâmetro interno e 28 cm de altura útil, utilizada como reator de leito fixo. Por fim, o efluente tratado ( $C_t$ ) era direcionado da saída superior da coluna para um frasco coletor (4).

Para a montagem do leito, a coluna de vidro (3) foi inicialmente preenchida em sua base com uma pequena camada de esferas de vidro, atuando como suporte e garantindo a distribuição uniforme do fluxo de entrada. Em seguida, a coluna foi preenchida com o adsorvente de PU particulado (fração 8-9 mesh) até atingir a altura de leito designada de 28 cm. O empacotamento foi realizado cuidadosamente para evitar a formação de canais preferenciais (caminhos de menor resistência ao fluxo) e a compactação excessiva do material. Uma segunda camada de esferas de vidro foi adicionada ao topo do leito para estabilização e para prevenir a elutrição (arraste) do adsorvente.

Para cada experimento, a alimentação da solução de corante foi iniciada em fluxo ascendente com uma vazão constante de 3,0 mL/min, controlada pela bomba peristáltica. Os ensaios foram conduzidos por um período total de 120 minutos. Amostras do efluente na saída da coluna foram coletadas em intervalos de tempo pré-definidos: 10, 20, 30, 40, 50, 60, 90 e 120 minutos.

### 3.2.3. Análise Fotométrica e Parâmetros de Avaliação

A quantificação da remoção do corante Azul de Metileno foi realizada por meio da medição da cor residual no efluente. Imediatamente após a coleta de cada amostra nos tempos pré-determinados, a análise foi efetuada utilizando um fotômetro de bancada (Hanna Instruments, modelo HI 83200).

O equipamento foi calibrado e configurado para medir a cor na escala Platina-Cobalto (PCU), um método padrão para quantificar a intensidade de cor em amostras de água. Para cada ensaio, foi registrada a leitura de cor inicial da solução de alimentação ( $C_0$ , em PCU) e as leituras de cor do efluente tratado na saída da coluna em cada intervalo de tempo ( $C_t$ , em PCU). Com base nestes dados, a eficiência do processo foi avaliada através do cálculo do percentual de remoção de cor, conforme a Equação 1:

$$\text{Remoção de Cor (\%)} = \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) \times 100 \quad \text{Equação (1)}$$

Onde,  $C_0$  = Leitura de cor da solução de alimentação inicial (efluente) (PCU);  $C_t$  = Leitura de cor da amostra de saída da coluna no tempo  $t$  (PCU)

Os dados de  $C_t/C_0$  em função do tempo ( $t$ ) foram utilizados para construir as curvas de ruptura (*breakthrough curves*), e os dados de "Remoção de Cor (%)" foram usados para plotar as curvas de desempenho do adsorvente ao longo do tempo.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta os resultados experimentais obtidos nos dois eixos de pesquisa que compõem este trabalho, alinhados aos objetivos específicos. Primeiramente, são detalhados os rendimentos da extração de óleo de biomassa do Cerrado (pequi e baru) via CO<sub>2</sub> supercrítico. Na seção 4.2 são apresentados os resultados do estudo de remoção do corante Azul de Metileno utilizando o resíduo de espuma de poliuretano como adsorvente. Ao final, a Seção 4.3 promove uma discussão integrada, conectando ambos os estudos aos princípios da Economia Circular e Bioeconomia discutidos no referencial teórico.

### 4.1. Valorização da Biomassa: Extração de Óleos (Bioeconomia)

Conforme descrito na metodologia (Seção 3.1), os experimentos de extração supercrítica foram conduzidos em uma unidade de bancada por um tempo total de 80 minutos, com vazão de CO<sub>2</sub> controlada em 2,0 mL.min<sup>-1</sup>, pressão de 250 bar e temperaturas de 30 e 60 °C.

#### 4.1.1. Rendimento da Extração do Óleo de Pequi (Efeito P e T)

Os resultados obtidos para a extração do óleo da amêndoa de pequi (*Caryocar brasiliense*) estão compilados na Tabela 1, que apresenta o rendimento de óleo (em percentual mássico, base seca) para cada condição de temperatura e pressão testada.

*Tabela 1. Condições experimentais e rendimentos globais (Y) da extração supercrítica do óleo de pequi.*

Experimento	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Tempo (min)	Rendimento de óleo (%)
1	30	150	80	6,95
2	30	250	80	1,43
3	60	150	80	18,44
4	60	250	80	16,03

Fonte: Elaborado pelo Autor (2025)

A análise dos dados da Tabela 1 revela que o rendimento máximo de extração (Y = 18,44%) foi alcançado na condição do Experimento 3, operando a 60 °C e 150 bar. O rendimento mínimo (Y = 1,43%) foi observado no Experimento 2, a 30 °C e 250 bar.

O efeito das variáveis de processo na extração supercrítica é complexo, pois envolve um balanço entre dois fenômenos concorrentes: a densidade do solvente (CO<sub>2</sub>) e a pressão de vapor do soluto (óleo). A densidade do CO<sub>2</sub> é favorecida por pressões mais altas e temperaturas mais baixas, aumentando o poder de solvatação. Contudo, a pressão de vapor do óleo (sua tendência

a passar da matriz sólida para a fase fluida) é fortemente favorecida pelo aumento da temperatura.

Observando os resultados do pequi, o efeito da temperatura mostrou-se dominante e positivo. Ao comparar os ensaios em baixa pressão (150 bar), um aumento da temperatura de 30 °C (Exp. 1) para 60 °C (Exp. 3) elevou o rendimento de 6,95% para 18,44%, um aumento de mais de 160%. O mesmo comportamento foi visto em alta pressão (250 bar): ao passar de 30 °C (Exp. 2, 1,43%) para 60 °C (Exp. 4, 16,03%), o rendimento aumentou mais de 11 vezes. Isso indica fortemente que, para os componentes do óleo de pequi, o aumento da pressão de vapor do soluto com a temperatura é muito mais significativo do que a perda de densidade do CO<sub>2</sub>.

O efeito da pressão mostrou-se negativo neste sistema. Em ambas as temperaturas testadas (30 °C e 60 °C), o aumento da pressão de 150 bar para 250 bar resultou em uma redução no rendimento do óleo. Esse comportamento, conhecido como efeito retrógrado ou "cruzamento de isotermas", sugere que, embora o aumento da pressão eleve a densidade do solvente, ele pode, em alguns casos, diminuir a solubilidade específica do óleo de pequi no CO<sub>2</sub> ou indicar que a condição de 150 bar já era suficiente para solubilizar os compostos extraíveis naquela temperatura. A pior condição (1,43% a 30 °C e 250 bar) reforça que a alta densidade do solvente, por si só, não é suficiente se a temperatura for muito baixa para garantir a volatilidade do óleo.

Conclui-se, para o pequi, que a temperatura é a variável de maior impacto positivo, e a melhor condição operacional encontrada foi a 60 °C e 150 bar.

#### 4.1.2. Rendimento da Extração do Óleo de Baru (Efeito P e T)

De forma análoga, os ensaios de extração supercrítica foram realizados com a amêndoa de baru (*Dipteryx alata*), seguindo as mesmas condições operacionais. Os rendimentos globais obtidos são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Condições experimentais e rendimentos globais (Y) da extração supercrítica do óleo do baru.

Experimento	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Tempo (min)	Rendimento de óleo (%)
1	30	150	80	16,4
2	30	250	80	25,3
3	60	150	80	27,7
4	60	250	80	30,3

Fonte: Elaborado pelo Autor (2025)

A extração do óleo de baru apresentou um comportamento termodinâmico distintamente diferente do observado para o pequi. O rendimento máximo de extração ( $Y = 30,3\%$ ) foi obtido na condição de maior temperatura e maior pressão testada (Exp. 4: 60 °C e 250 bar). O rendimento mínimo ( $Y = 16,4\%$ ) ocorreu na condição oposta, de menor temperatura e menor pressão (Exp. 1: 30 °C e 150 bar).

Ao contrário do pequi, o efeito da pressão no rendimento do óleo de baru foi consistentemente positivo. Mantendo a temperatura constante em 30 °C, a elevação da pressão de 150 bar (Exp. 1, 16,4%) para 250 bar (Exp. 2, 25,3%) resultou em um aumento de aproximadamente 54% no rendimento. O mesmo efeito foi observado a 60 °C, onde o aumento da pressão de 150 bar (Exp. 3, 27,7%) para 250 bar (Exp. 4, 30,3%) também levou a um maior rendimento. Este comportamento sugere que, para o óleo de baru, o aumento da densidade do CO<sub>2</sub> (provocado pela maior pressão) tem um impacto direto e positivo na sua capacidade de solvatação.

O efeito da temperatura também se mostrou positivo em todas as faixas de pressão. Na pressão de 150 bar, elevar a temperatura de 30 °C (Exp. 1, 16,4%) para 60 °C (Exp. 3, 27,7%) aumentou o rendimento em quase 70%. Na pressão de 250 bar, o aumento de 30 °C (Exp. 2, 25,3%) para 60 °C (Exp. 4, 30,3%) também demonstrou um ganho.

Isso indica que, para a extração do baru, os dois efeitos atuam sinergicamente: o aumento da temperatura eleva a pressão de vapor (volatilidade) dos lipídios, enquanto o aumento da pressão eleva a densidade do solvente (CO<sub>2</sub>). A combinação de ambos (alta T e alta P) resulta na condição de maior solubilidade e, conseqüentemente, no maior rendimento global, atingindo 30,3%.

Os rendimentos obtidos para o baru, superando 30%, são significativamente maiores que os do pequi (máximo de 18,4%) nas mesmas condições, confirmando o elevado potencial da amêndoa de baru como fonte de óleo vegetal para fins de bioeconomia.

#### 4.1.3. Análise Comparativa dos Processos de Extração

A comparação direta entre os resultados obtidos para as amêndoas de pequi (Tabela 1) e baru (Tabela 2), sob o mesmo planejamento experimental, revela *insights* cruciais sobre a complexidade da extração supercrítica e a especificidade de cada matéria-prima.

O primeiro ponto de destaque é a diferença no rendimento global máximo. A amêndoa de baru apresentou um potencial oleaginoso substancialmente maior ( $Y = 30,3\%$ ) em 80 minutos de extração, em comparação com o pequi ( $Y = 18,44\%$ ). Este resultado indica que, em termos de produtividade mássica, o baru se apresenta como uma fonte de óleo mais concentrada.

No entanto, a observação mais relevante do ponto de vista do processo é a resposta termodinâmica distinta de cada biomassa às variáveis de operação (pressão e temperatura). O comportamento do baru seguiu uma lógica mais convencional da EFS: o rendimento foi maximizado na condição de maior energia do sistema (60 °C e 250 bar). Isso indica que tanto o aumento da pressão de vapor do soluto (efeito da temperatura) quanto o aumento da densidade do solvente (efeito da pressão) atuaram de forma sinérgica para aumentar a solubilidade do óleo de baru no CO<sub>2</sub>. Em suma, para o baru, mais pressão e mais temperatura (dentro da faixa estudada) significaram maior extração.

O pequi, em contrapartida, exibiu um comportamento mais complexo. O rendimento máximo (18,44%) ocorreu na maior temperatura (60 °C), mas na menor pressão (150 bar). Mais notavelmente, ao aumentar a pressão de 150 bar para 250 bar (mantendo a temperatura em 60 °C), o rendimento caiu de 18,44% (Exp. 3) para 16,03% (Exp. 4). Este fenômeno, onde um aumento de pressão em temperatura constante resulta em uma diminuição da solubilidade, é conhecido na termodinâmica de fluidos supercríticos como comportamento retrógrado ou "cruzamento de isoterma".

Isso sugere que, para o pequi, a extração é dominada pelo efeito da pressão de vapor dos seus componentes lipídicos (que aumenta com a temperatura), e que o aumento da densidade do CO<sub>2</sub> (pelo aumento da pressão para 250 bar) pode ter diminuído a seletividade ou a afinidade específica com o óleo, prejudicando a extração.

Esta análise comparativa é fundamental para a engenharia de processos, pois demonstra que não existe uma "receita única" para a extração supercrítica. Embora ambas sejam sementes oleaginosas do mesmo bioma, suas composições químicas distintas (perfis de ácidos graxos, triglicerídeos e compostos menores) interagem de maneira única com o solvente (CO<sub>2</sub>) em diferentes estados de densidade. Portanto, a otimização de um processo de biorrefinaria para valorização da biomassa exige uma investigação experimental específica para cada matriz, como a realizada neste trabalho, a fim de determinar as condições ótimas que equilibram rendimento, custo energético (pressão) e qualidade do produto.

#### **4.2. Valorização do Resíduo: Adsorção com PU**

A segunda etapa experimental deste trabalho aborda a vertente do ciclo técnico da Economia Circular, avaliando a viabilidade de transformar um resíduo polimérico (espuma de poliuretano - PU) em um material adsorvente de baixo custo. Conforme detalhado na Metodologia (Seção 3.2), foram realizados ensaios em coluna de leito fixo para avaliar a

remoção do corante Azul de Metileno (AM) de soluções aquosas sintéticas, simulando um efluente têxtil.

Os ensaios foram conduzidos em fluxo ascendente (Vazão  $Q = 3$  mL/min) através de um leito de 28 cm de altura de PU triturado (fração 8-9 mesh). O desempenho do adsorvente foi avaliado em cinco níveis de concentração inicial do corante (1,0; 2,5; 5,0; 10,0 e 20,0 mg/L) ao longo de 120 minutos, com a eficiência monitorada por fotometria (PCU). Os resultados são apresentados e discutidos individualmente a seguir.

#### 4.2.1. Análise de Remoção para Concentração de 1mg/L

O primeiro ensaio foi realizado com a solução de menor concentração, 1,0 mg/L de AM, que correspondeu a uma leitura de cor inicial ( $C_0$ ) de 18 PCU. Os dados de cor na saída da coluna ( $C_t$ ) e a eficiência de remoção ao longo do tempo estão sumarizados na Tabela 3.

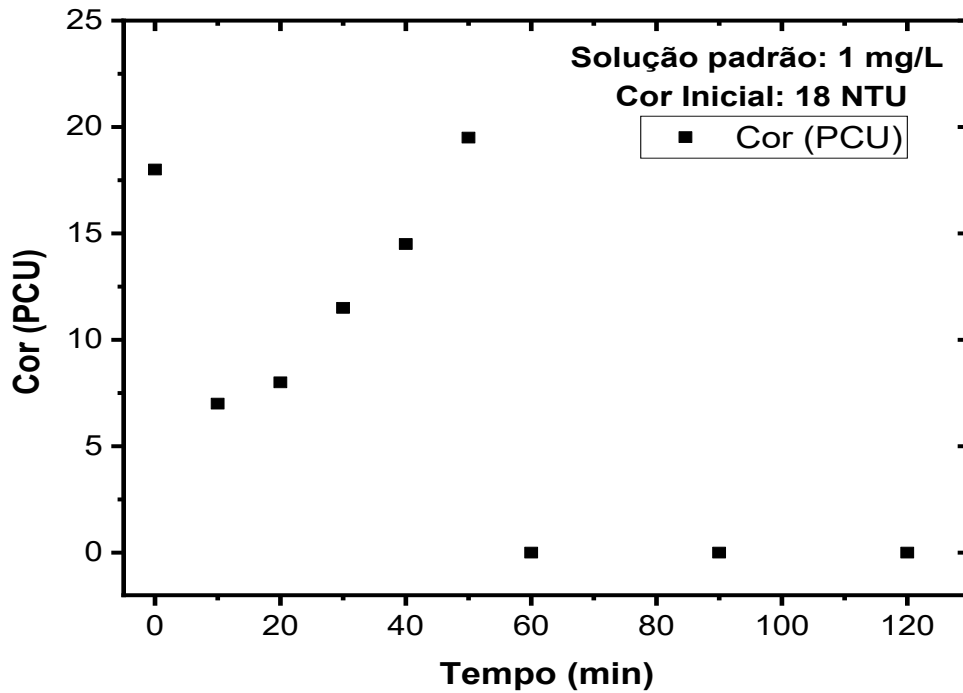
*Tabela 3. Dados da curva de remoção de cor para solução de 1,0 mg/L ( $C_0 = 18$  PCU).*

<b>Tempo (min)</b>	<b><math>C_t</math> (cor na saída em PCU)</b>	<b>Remoção de Cor (%)</b>
10	7	61.1
20	8	55.6
30	11.5	36.1
40	14.5	19.4
50	19.5	0
60	28	0
90	12	0
120	9.5	0

Fonte: Elaborado pelo Autor (2025)

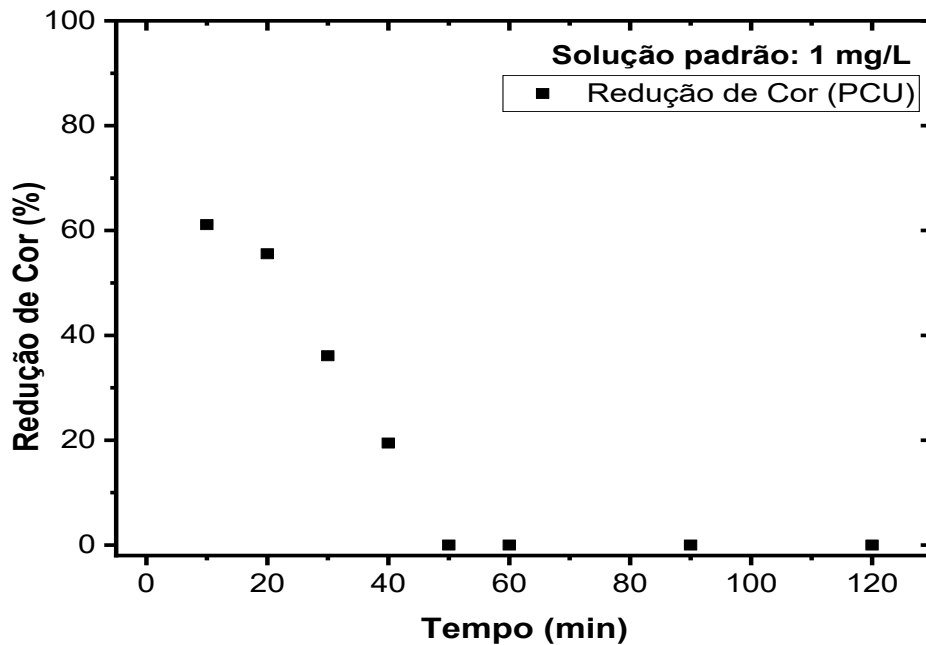
Nos 10 primeiros minutos de operação, o adsorvente de PU demonstrou uma elevada eficiência, removendo 61,1% da cor de entrada ( $C_t = 7,0$  PCU). Este desempenho inicial é atribuído à alta disponibilidade de sítios adsorptivos virgens na superfície da espuma, combinada com um gradiente de concentração favorável que impulsiona a transferência de massa do corante da fase líquida para a fase sólida.

Figura 4. Curva de remoção de cor para solução de 1,0 mg/L ( $C_0 = 18$  PCU).



Fonte: Elaborado pelo Autor (2025)

Figura 5. Curva do percentual de remoção de cor para solução de 1,0 mg/L ( $C_0 = 18$  PCU).



Fonte: Elaborado pelo Autor (2025)

Conforme observado nas Figuras 4 e 5, ocorre uma queda progressiva e rápida na eficiência após o período inicial. A remoção cai para 55,6% (em 20 min) e depois para 36,1%

(em 30 min), indicando que a zona de transferência de massa (ZTM) está se movendo rapidamente pela coluna. Aos 40 minutos, o leito remove apenas 19,4% da cor, e o ponto de ruptura (*breakthrough*), que pode ser definido como o momento em que a eficiência se torna nula, ocorre entre 40 e 50 minutos.

Um fenômeno notável, claramente visível na Figura 3, é o *overshoot* (ultrapassagem) observado aos 60 minutos. Neste ponto, a cor na saída ( $C_t = 28$  PCU) é significativamente maior que a cor na entrada ( $C_0 = 18$  PCU), resultando em uma razão  $C_t/C_0$  de 1,56. Este efeito, comum em leitos fixos que utilizam materiais macroporosos ou compressíveis como o PU, é indesejado em processos de tratamento. Ele pode ser atribuído a uma combinação de fatores: (i) saturação dos sítios de maior energia de adsorção, levando à (ii) dessorção (liberação) de moléculas de corante que estavam mais fracamente ligadas, à medida que a frente de concentração principal avança pela coluna; ou (iii) fenômenos hidrodinâmicos, como a formação de canais preferenciais (*by-pass*) ou a compactação do leito, que podem "espremer" bolsões de corante previamente retido.

Após este pico de *overshoot*, as leituras de cor na saída (90 e 120 min) diminuem, mas permanecem em níveis que indicam a exaustão total do leito para esta condição operacional. Conclui-se que, para concentrações muito baixas (1,0 mg/L), o PU possui uma capacidade de polimento inicial eficaz, mas sua vida útil operacional é curta, limitada a aproximadamente 40 minutos.

#### 4.2.2. Análise de Remoção para Concentração de 2,5 mg/L

No segundo ensaio, a concentração de alimentação de Azul de Metileno foi aumentada para 2,5 mg/L, correspondendo a uma cor inicial ( $C_0$ ) de 20 PCU. Os resultados do monitoramento da cor na saída ( $C_t$ ) e a eficiência de remoção ao longo dos 120 minutos são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Dados da Curva de remoção de cor para solução de 2,5 mg/L ( $C_0 = 20$  PCU).

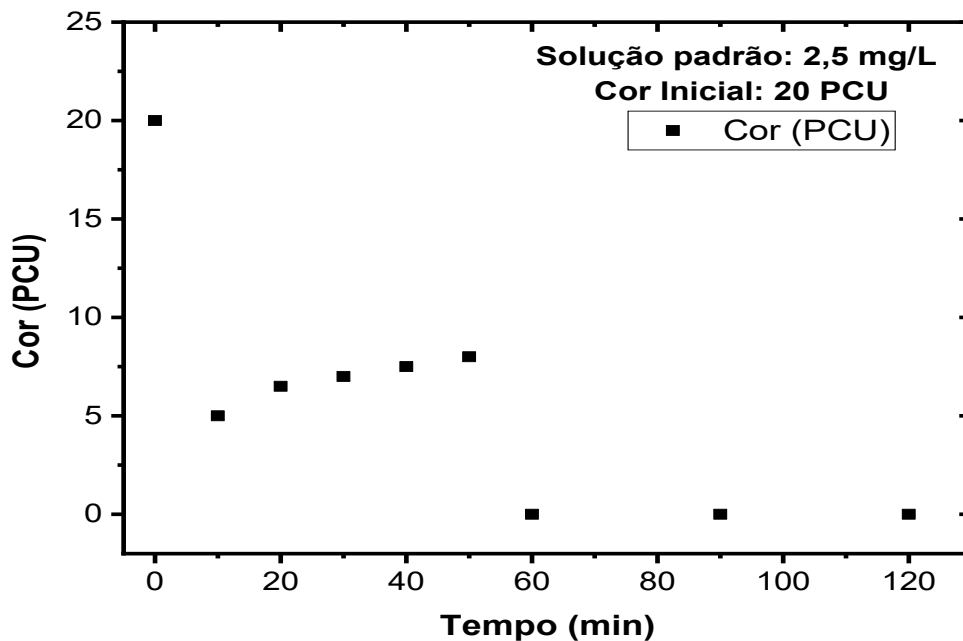
Tempo (min)	$C_t$ (cor na saída em PCU)	Remoção de Cor (%)
10	5	75
20	6.5	67.5
30	7	65
40	7.5	62.5
50	8	60
60	11	0
90	12	0
120	13	0

Fonte: Elaborado pelo Autor (2025)

A análise dos dados da Tabela 4, e suas representações gráficas nas Figuras 6 e 7, revela um comportamento de adsorção notavelmente distinto do observado no ensaio anterior (1,0 mg/L).

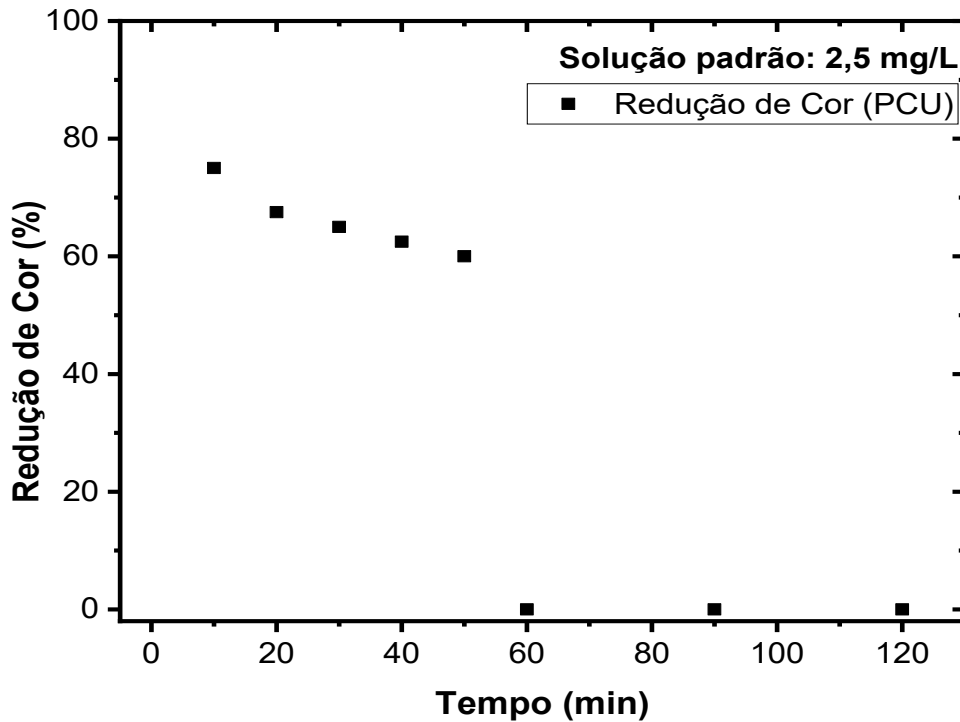
Ao aumentar a concentração de entrada, a eficiência de remoção inicial, surpreendentemente, aumentou. Aos 10 minutos, o leito de PU removeu 75,0% da cor ( $C_t = 5,0$  PCU), um desempenho superior aos 61,1% vistos no ensaio com 1,0 mg/L. Este fenômeno é explicado pelo aumento da força motriz (gradiente de concentração) entre o fluido e o adsorvente. Uma maior concentração de corante na entrada acelera a taxa de transferência de massa para os sítios de adsorção vazios, resultando em uma maior eficiência de remoção nos estágios iniciais do processo.

Figura 6. Curva de remoção de cor para solução de 2,5 mg/L ( $C_0 = 20$  PCU).



Fonte: Elaborado pelo Autor (2025)

Figura 7. Curva do percentual de remoção de cor para solução de 2,5 mg/L ( $C_0 = 20$  PCU).



Fonte: Elaborado pelo Autor (2025)

O aspecto mais significativo deste ensaio foi a estabilidade da remoção. Conforme a Figura 6, a eficiência manteve-se em um platô elevado, permanecendo acima de 60% durante os primeiros 50 minutos de operação. Isso indica que a zona de transferência de massa (ZTM) se moveu de forma mais lenta e controlada pela coluna, em um regime de pseudo-equilíbrio.

A ruptura do leito (breakthrough) foi, no entanto, mais abrupta do que no ensaio anterior, ocorrendo nitidamente entre 50 e 60 minutos, quando a eficiência de remoção (conforme reportado no relatório original) caiu de 60,0% para 0,0%.

É importante notar que, neste ensaio, não foi observado o fenômeno de *overshoot* ( $C_t > C_0$ ). A concentração de saída ( $C_t$ ) estabilizou-se em 13,0 PCU ( $C_t/C_0 = 0,65$ ) aos 120 minutos. Isso sugere que, embora o ponto de ruptura tenha sido atingido, o leito ainda não alcançou a saturação completa, indicando que a capacidade total de adsorção do PU ainda não havia sido exaurida ao final do experimento. O desempenho superior e mais estável neste ensaio sugere que a concentração de 2,5 mg/L pode estar mais próxima de uma condição operacional ideal para o sistema PU/AM sob a vazão testada.

#### 4.2.3. Análise de Remoção para Concentração de 5 mg/L

Continuando a investigação do efeito da carga de contaminante, o terceiro ensaio foi realizado com uma concentração de 5,0 mg/L de AM, correspondendo a uma cor inicial ( $C_0$ ) de 22 PCU. Os resultados do monitoramento da coluna estão compilados na Tabela 5.

*Tabela 5. Dados da curva de remoção de cor para solução de 5 mg/L ( $C_0 = 22$  PCU).*

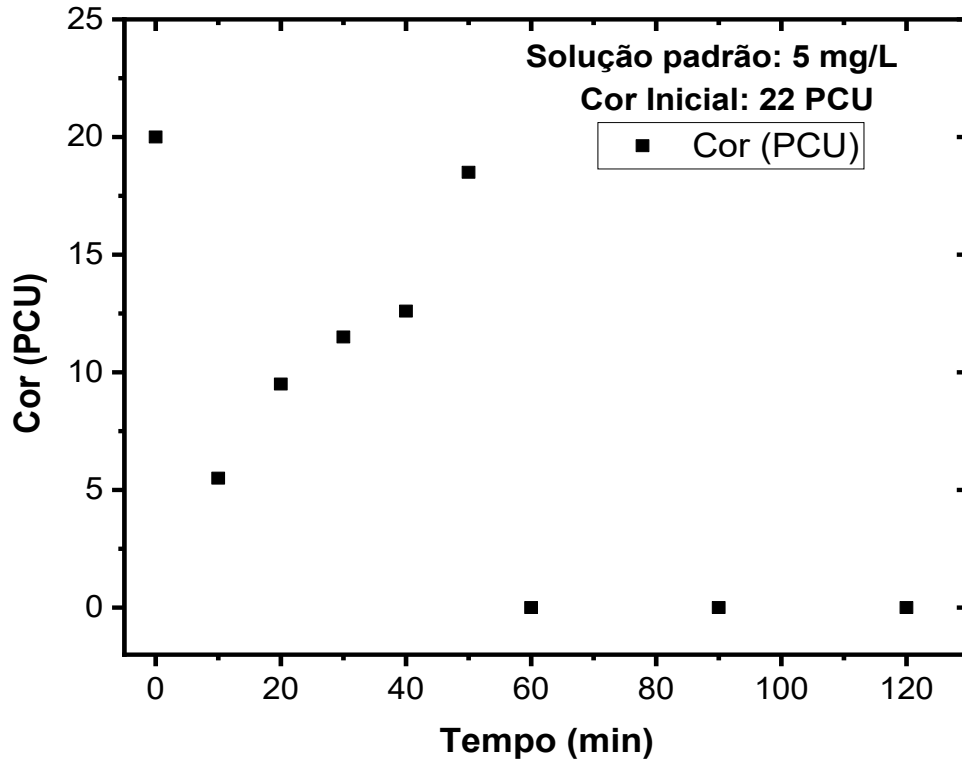
Tempo (min)	$C_t$ (cor na saída em PCU)	Remoção de Cor (%)
10	5.5	75.0
20	9.5	56.8
30	11.5	47.7
40	12.6	42.7
50	18.5	15.9
60	22.5	0.0
90	22.5	0.0
120	22.5	0.0

Fonte: Elaborado pelo Autor (2025)

O comportamento do sistema a 5,0 mg/L (Tabela 5) novamente apresenta uma alta eficiência de remoção inicial, atingindo 75,0% aos 10 minutos ( $C_t = 5,5$  PCU). Este valor é idêntico ao observado no ensaio anterior (2,5 mg/L), reforçando a ideia de que o aumento da força motriz (gradiente de concentração) beneficia a cinética de adsorção nos primeiros momentos da operação, quando o adsorvente está virgem.

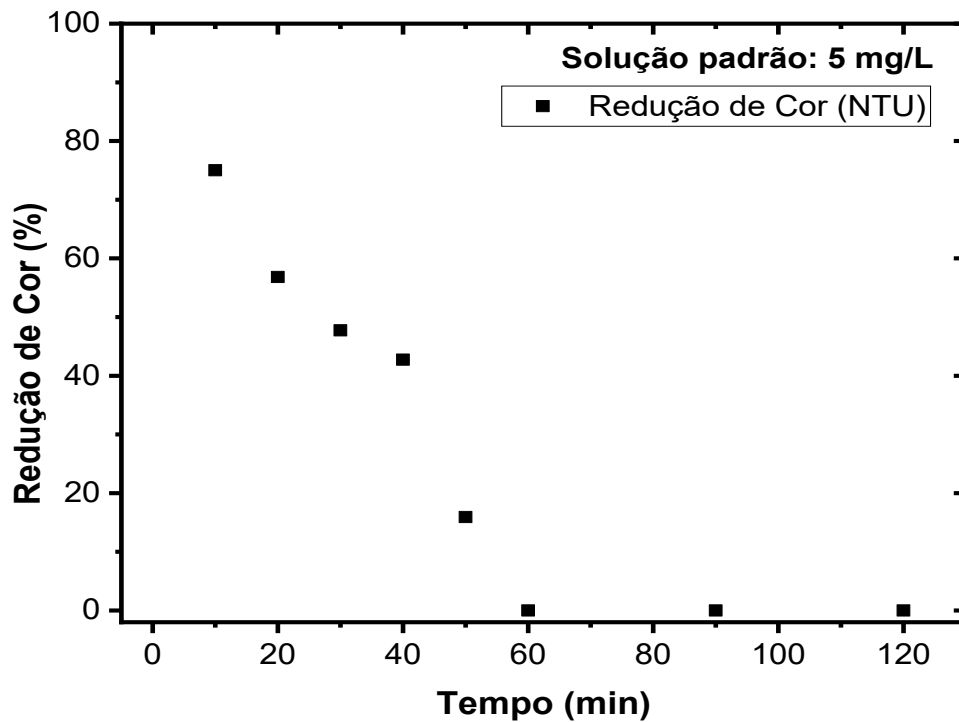
No entanto, as curvas de ruptura e remoção (Figuras 8 e 9) mostram que a sustentação dessa eficiência é menor em comparação com o ensaio de 2,5 mg/L. Enquanto no ensaio anterior a remoção se manteve acima de 60% por 50 minutos, neste ensaio a eficiência decresce de forma mais contínua e acentuada, caindo de 75,0% para 42,7% já aos 40 minutos.

Figura 8. Curva de remoção de cor para solução de 5,0 mg/L ( $C_0 = 22$  PCU).



Fonte: Elaborado pelo Autor (2025)

Figura 9. Curva do percentual de remoção de cor para solução de 5,0 mg/L ( $C_0 = 22$  PCU).



Fonte: Elaborado pelo Autor (2025)

Este decréscimo mais rápido na eficiência indica que a maior carga de corante (maior concentração de entrada) está provocando uma saturação mais veloz do leito. A zona de transferência de massa (ZTM) se alarga e se move mais rapidamente pela coluna. O ponto de ruptura (*breakthrough*), onde a remoção se torna nula, ocorre entre 50 e 60 minutos.

A partir dos 60 minutos, o leito atinge a exaustão completa. A concentração de saída ( $C_t$ ) se iguala à concentração de entrada ( $C_0$ ) e assim permanece até o final do experimento aos 120 minutos ( $C_t/C_0 \approx 1,0$ ). Este resultado sinaliza que, para esta concentração, o tempo de operação de 120 minutos foi suficiente para saturar totalmente o leito de 28 cm. Diferente do ensaio de 1,0 mg/L, não foi observado um fenômeno de *overshoot* significativo, apenas uma leve ultrapassagem ( $C_t/C_0 = 1,02$ ), indicando que o leito atingiu seu equilíbrio dinâmico com o afluente.

#### 4.2.4. Análise de Remoção para Concentração de 10 mg/L

O quarto ensaio investigou o comportamento do leito de PU sob uma carga de contaminante significativamente maior, 10,0 mg/L. Esta concentração correspondeu a uma leitura de cor inicial ( $C_0$ ) de 27 PCU. Os dados coletados na saída da coluna são apresentados na Tabela 6.

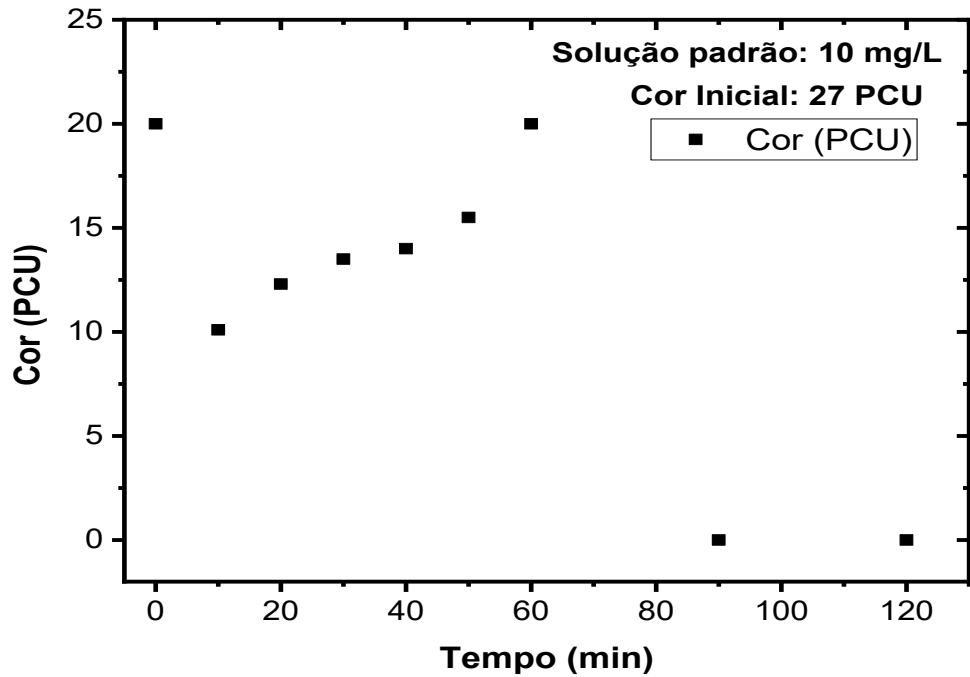
Tabela 6. Dados da curva de remoção de cor para solução de 10 mg/L ( $C_0 = 27$  PCU).

Tempo (min)	$C_t$ (cor na saída em PCU)	Remoção de Cor (%)
10	10.1	62.6
20	12.3	54.4
30	13.5	50.0
40	14	48.1
50	15.5	42.6
60	20	25.9
90	29.5	0.0
120	32.3	0.0

Fonte: Elaborado pelo Autor (2025)

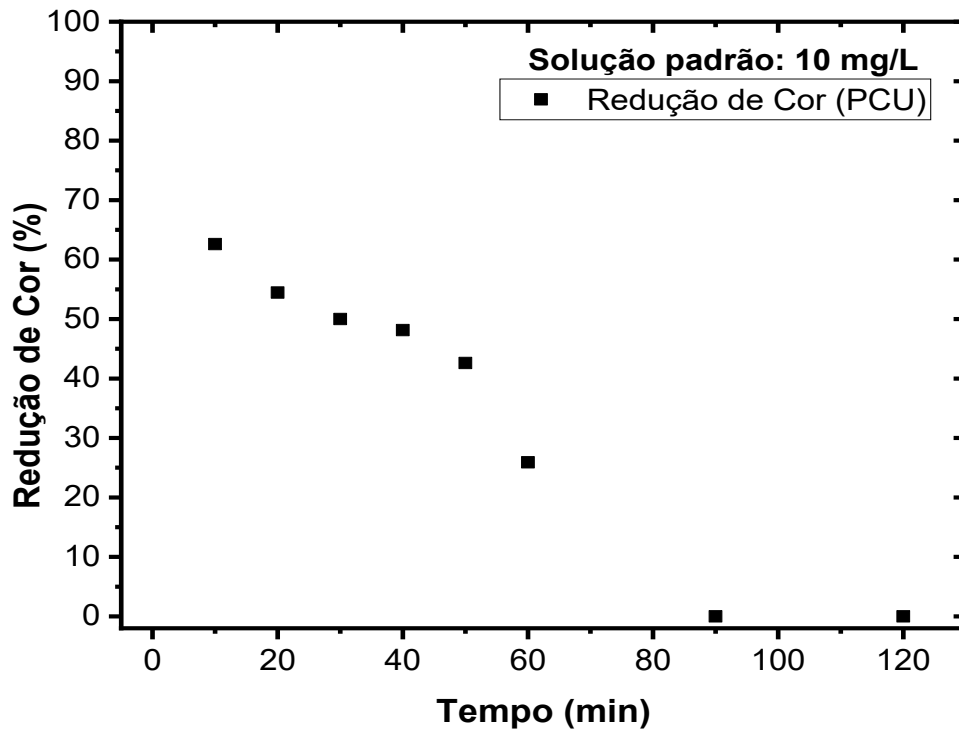
A análise dos resultados da Tabela 6 e das curvas associadas (Figuras 10 e 11) demonstra o impacto claro do aumento da concentração de entrada no desempenho do adsorvente.

Figura 10. Curva de remoção de Cor para solução de 10,0 mg/L ( $C_0 = 27$  PCU).



Fonte: Elaborado pelo Autor (2025)

Figura 11. Curva do percentual de remoção de cor para solução de 10,0 mg/L ( $C_0 = 27$  PCU).



Fonte: Elaborado pelo Autor (2025)

Observa-se que a eficiência de remoção inicial, aos 10 minutos, foi de 62,6% ( $C_t = 10,1$  PCU). Este valor é notavelmente inferior aos 75,0% alcançados nas concentrações de 2,5 mg/L e 5,0 mg/L. Este é um forte indicativo de que, a partir desta carga (10,0 mg/L), a quantidade de moléculas de corante que chegam ao leito por minuto (a carga mássica) começa a superar a velocidade com que os sítios de adsorção conseguem capturá-las. A Zona de Transferência de Massa (ZTM) torna-se mais larga e avança mais rapidamente pela coluna desde os primeiros instantes.

Conforme a Figura 10, a eficiência de remoção cai de forma constante e acentuada. O leito perde metade de sua capacidade (remoção de 50,0%) já aos 30 minutos de operação, e aos 60 minutos, a eficiência já é residual (apenas 25,9%). A ruptura do leito, definida como o ponto onde a eficiência se torna nula, ocorre entre 60 e 90 minutos.

O fenômeno de *overshoot*, que havia aparecido discretamente no ensaio de 1,0 mg/L e desaparecido nos ensaios intermediários, retorna de forma significativa neste ensaio. Aos 90 minutos, a concentração de saída ( $C_t = 29,5$  PCU) já ultrapassa a concentração de entrada ( $C_0 = 27$  PCU). O pico de *overshoot* ocorre em 120 minutos ( $C_t = 32,3$  PCU), resultando em uma razão  $C_t/C_0$  de 1,19. A presença de um *overshoot* tão pronunciado em altas concentrações sugere que a saturação rápida dos sítios de adsorção leva a uma competição intensa. As moléculas de corante que chegam posteriormente, impulsionadas pela alta concentração, podem deslocar moléculas que estavam adsorvidas de forma mais fraca (menor energia de ligação), causando a dessorção e elevando a concentração do efluente acima daquela do afluente.

Em termos operacionais, este ensaio demonstra que a janela de polimento (período de alta eficiência) torna-se muito curta, e o leito satura-se rapidamente, exigindo ciclos de regeneração ou troca muito mais frequentes, o que impacta diretamente a viabilidade do processo para efluentes mais concentrados.

#### 4.2.5. Análise de Remoção para Concentração de 20 mg/L

O quinto ensaio avaliou o desempenho do leito de PU sob a condição de maior carga de contaminante, 20,0 mg/L, que correspondeu a uma leitura de cor inicial ( $C_0$ ) de 59 PCU. Os dados de performance da coluna estão apresentados na Tabela 7.

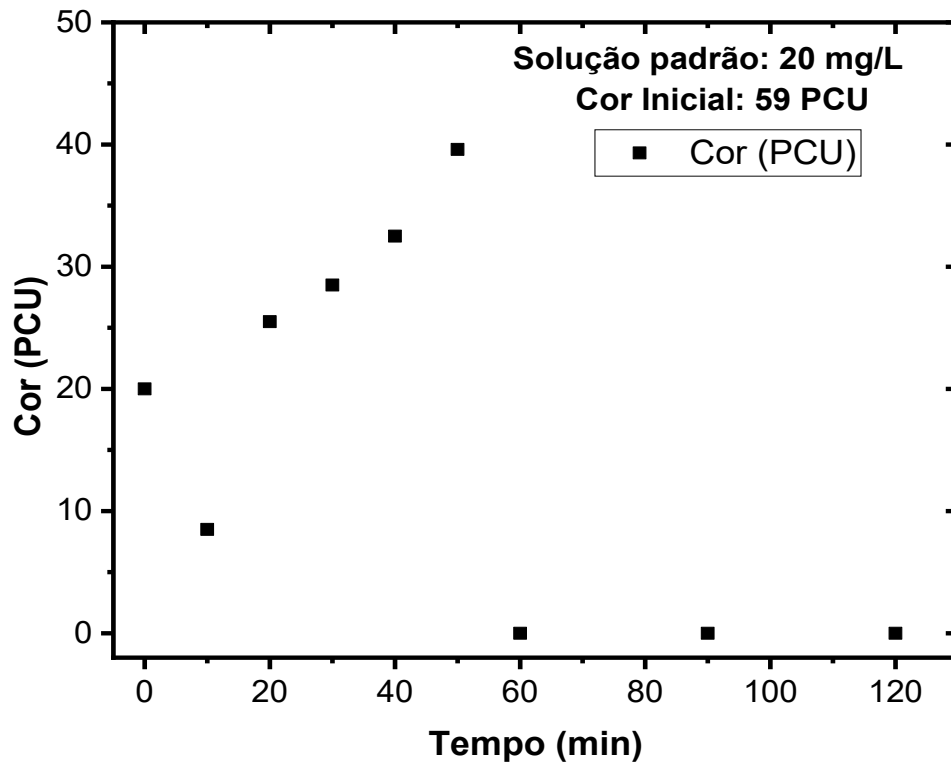
Tabela 7. Dados da curva de remoção de cor para solução de 20,0 mg/L ( $C_0 = 59$  PCU).

Tempo (min)	$C_t$ (cor na saída em PCU)	Remoção de Cor (%)
10	8,5	85.6
20	25,5	56.8
30	28,5	51.7
40	28,5	44.9
50	39,6	32.9
60	67,0	0.0
90	67,0	0.0
120	67,3	0.0

Fonte: Elaborado pelo Autor (2025)

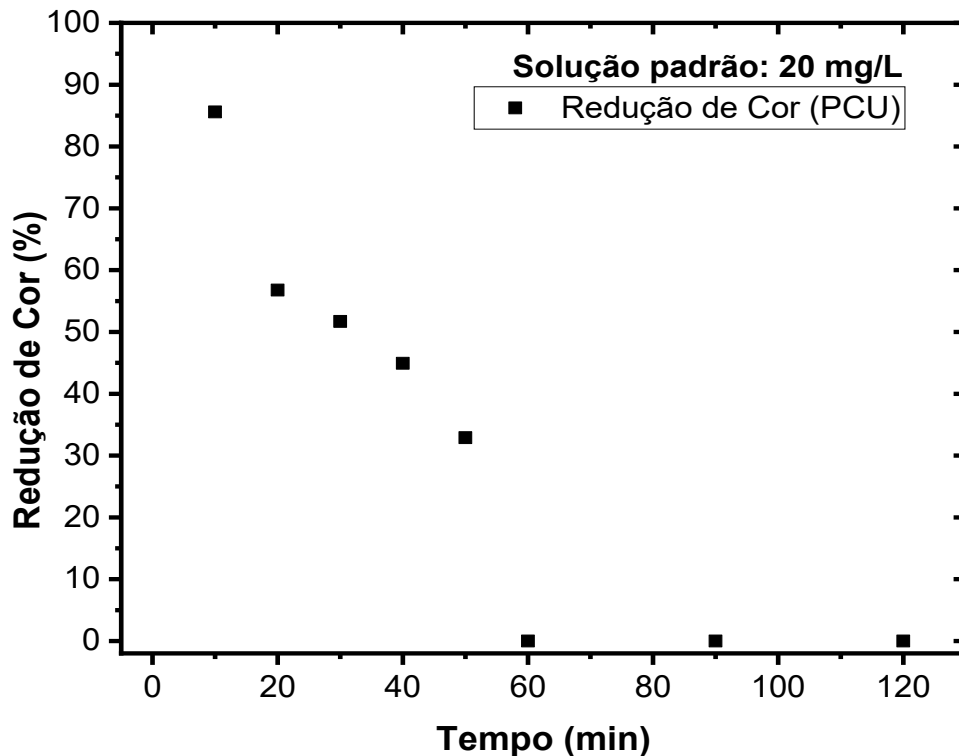
A análise dos resultados deste ensaio (Tabela 7 e Figuras 12 e 13) demonstra um comportamento de extremos. Nos primeiros 10 minutos de operação, o sistema registrou a maior eficiência de remoção inicial de toda a série experimental, atingindo 85,6%. Este resultado confirma de maneira contundente o papel da força motriz: a altíssima concentração de corante na entrada (59 PCU) maximizou o gradiente de concentração, acelerando a taxa de transferência de massa para os sítios ativos do PU de forma muito intensa.

Figura 12. Curva de remoção de cor para solução de 20,0 mg/L ( $C_0 = 59$  PCU).



Fonte: Elaborado pelo Autor (2025)

Figura 13. Curva do percentual de remoção de cor para solução de 20,0 mg/L ( $C_i = 59$  PCU).



Fonte: Elaborado pelo Autor (2025)

Contudo, este desempenho inicial elevado não se sustenta. O aumento extremo da carga mássica de corante (maior concentração na mesma vazão) leva a uma saturação extremamente rápida do leito. Como visto na Figura 13, a eficiência de remoção despenca rapidamente após os 10 minutos iniciais, caindo para 56,8% em 20 minutos e atingindo apenas 32,9% aos 50 minutos.

A ruptura do leito (*breakthrough*) é atingida entre 50 e 60 minutos, quando a remoção cessa. A partir deste ponto, o sistema entra imediatamente em estado de *overshoot* ( $C_t = 67,0$  PCU vs  $C_0 = 59$  PCU), que se mantém constante até o final do experimento (120 min), com uma razão  $C_t/C_0$  estável em 1,14.

Este resultado é emblemático: embora uma alta concentração inicial favoreça a cinética de adsorção (resultando na maior eficiência pontual aos 10 min), ela também acelera drasticamente a exaustão do leito, tornando a janela operacional útil (o tempo de polimento) a mais curta de todos os ensaios. O *overshoot* persistente confirma que, sob alta carga, os fenômenos de dessorção e competição por sítios tornam-se dominantes após a saturação inicial.

#### 4.2.6. Análise Comparativa do Processo Adsorvido e Efeito da Concentração

A análise conjunta dos cinco ensaios de adsorção (Tabelas 3 a 7) permite uma compreensão aprofundada de como a concentração inicial do contaminante ( $C_0$ ) impacta o desempenho dinâmico do leito fixo de espuma de poliuretano (PU) sob as condições operacionais fixas (vazão de 3 mL/min e altura de 28 cm).

Primeiramente, o efeito na eficiência inicial (em  $t = 10$  min) não se mostrou linear. A menor eficiência (61,1%) ocorreu na menor concentração (1,0 mg/L), sugerindo que a força motriz (gradiente de concentração) era insuficiente para promover uma rápida transferência de massa inicial. A eficiência subiu para 75,0% nas concentrações intermediárias (2,5 e 5,0 mg/L), indicando uma faixa operacional ótima onde o gradiente de concentração era favorável e os sítios de adsorção eram abundantes. Na maior concentração (20,0 mg/L), a eficiência inicial atingiu o pico de 85,6%, confirmando que um gradiente de concentração elevado maximiza a taxa de adsorção inicial.

Em contrapartida, o tempo de saturação do leito demonstrou uma relação inversamente proporcional à concentração de entrada. Em concentrações mais baixas (1,0 e 2,5 mg/L), o leito levou mais tempo para atingir o ponto de ruptura (entre 40 e 50 minutos). À medida que a concentração aumentou, o tempo de ruptura (quando a eficiência de remoção se aproxima de zero) foi antecipado. Nos ensaios de 10,0 e 20,0 mg/L, a eficiência de remoção já era nula ou próxima de zero em apenas 60 minutos (ou 90 minutos para o caso de 10,0 mg/L). Isso ocorre porque uma maior concentração de entrada ( $C_0$ ) significa uma maior carga mássica de corante alimentada na coluna por unidade de tempo, levando à ocupação mais rápida dos sítios adsorptivos disponíveis e, conseqüentemente, a um avanço mais veloz da Zona de Transferência de Massa (ZTM) ao longo da coluna.

O perfil da curva de ruptura ( $C_t/C_0$ ) também foi afetado. Em concentrações mais baixas, a curva tende a ser mais dispersa, com uma ZTM mais longa, indicando que as resistências à transferência de massa (como a difusão intrapartícula) são mais relevantes. Em concentrações mais altas (visto especialmente em 20,0 mg/L), a curva de ruptura tende a se tornar mais "íngreme" (embora a saturação rápida tenha ocorrido antes da formação completa da curva 'S' clássica), indicando que a cinética de adsorção na superfície do material é mais rápida devido à alta força motriz.

Finalmente, o fenômeno do *overshoot* ( $C_t > C_0$ ) foi observado de forma mais pronunciada nas concentrações extremas: 1,0 mg/L e, mais intensamente, em 10,0 e 20,0 mg/L. Nas concentrações intermediárias (2,5 e 5,0 mg/L), ele foi desprezível ou inexistente. Isso sugere que o *overshoot* neste sistema pode ser causado por dois motivos: em baixas

concentrações, por instabilidades hidrodinâmicas no leito de baixa densidade (como canalização); em altas concentrações, o fenômeno é provavelmente dominado pela competição por sítios, onde a alta carga de entrada provoca a dessorção (deslocamento) de moléculas de corante que estavam ligadas de forma mais fraca.

Em suma, os resultados da Etapa 2 demonstram que, embora o resíduo de PU apresente uma capacidade adsorptiva inicial notável para o Azul de Metileno (chegando a 85,6% de remoção), sua aplicação prática é fortemente dependente da concentração do efluente. Para concentrações baixas a moderadas (2,5 a 5,0 mg/L), o material oferece uma janela de operação mais estável, enquanto para efluentes concentrados (acima de 10,0 mg/L), a saturação rápida do leito e a ocorrência de *overshoot* indicam a necessidade de leitos mais longos, vazões menores ou operação em múltiplos estágios para garantir um tratamento eficaz.

#### **4.2. Discussão Integrada: A Engenharia dos Ciclos Biológicos e Técnicos**

Este trabalho de conclusão de curso propôs-se a avaliar a aplicação prática dos princípios da Economia Circular através de dois estudos de caso que, embora metodologicamente distintos, representam os dois pilares fundamentais da transição para um modelo sustentável: o ciclo biológico e o ciclo técnico. O título, "Da Biomassa ao Resíduo", reflete precisamente essa abordagem dual, e os resultados obtidos em cada eixo permitem uma análise integrada.

No Eixo 1 (Valorização da Biomassa), investigou-se a aplicação da Bioeconomia Circular (conforme definido na Seção 2.1.3). Os resultados da extração supercrítica (Seção 4.1) validaram o potencial das sementes de pequi e baru como matérias-primas alternativas de alto valor. O rendimento de até 30,3% para o baru (Tabela 2) e 18,44% para o pequi (Tabela 1) demonstra que recursos nativos do Cerrado podem ser fontes viáveis de óleos para a cadeia de bioprodutos, como o biodiesel.

Mais importante que o rendimento, no entanto, foi a validação do processo. Ao empregar o CO<sub>2</sub> supercrítico, uma tecnologia alinhada à Química Verde, o estudo demonstrou uma rota de "extração limpa", capaz de gerar um extrato de alta pureza sem o uso de solventes tóxicos. Isso é essencial para a lógica da Bioeconomia Circular, que exige não apenas o uso de recursos renováveis, mas também processos que não gerem novos passivos ambientais. A análise comparativa (Seção 4.1.3), que revelou comportamentos termodinâmicos opostos entre as duas sementes, reforça a complexidade e a necessidade de otimização de engenharia para cada tipo de biomassa, distanciando-se de soluções genéricas.

No Eixo 2 (Valorização do Resíduo), explorou-se o fechamento do ciclo técnico (conforme Seção 2.1.2). Os resultados dos ensaios em leito fixo (Seção 4.2) comprovaram a viabilidade técnica de utilizar um resíduo polimérico problemático, a espuma de poliuretano (PU), como um adsorvente funcional. A capacidade do PU em remover o corante Azul de Metileno, especialmente a eficiência inicial notável (atingindo 85,6% no ensaio de 20 mg/L), transforma um passivo ambiental (resíduo em aterro) em um ativo para a engenharia ambiental (tratamento de efluentes).

A análise detalhada das curvas de ruptura (Seções 4.2.1 a 4.2.6) foi fundamental para caracterizar as limitações do material. A rápida saturação e o fenômeno de *overshoot* em concentrações elevadas não invalidam o material, mas sim definem seu nicho de aplicação: o PU se mostra um adsorvente de baixo custo potencialmente viável para o polimento de efluentes com baixas concentrações de corante (faixa de 2,5 a 5,0 mg/L) ou como um pré-filtro em sistemas de tratamento mais complexos.

Em síntese, os dois estudos se complementam perfeitamente sob o guarda-chuva da Economia Circular. A Etapa 1 representa uma ação proativa, focada no início da cadeia produtiva: a substituição de insumos fósseis por biomassa renovável processada de forma limpa. A Etapa 2 representa uma ação reativa, focada no fim de ciclo: a transformação de um resíduo do modelo linear em solução para outro problema de poluição gerado pelo mesmo modelo. Juntos, os resultados demonstram que a Engenharia de Energia possui ferramentas para atuar em ambas as frentes, tanto na geração de energia sustentável a partir da bioeconomia quanto na remediação de impactos através da valorização de resíduos.

## 5. CONCLUSÕES

Este trabalho de conclusão de curso teve como objetivo geral avaliar a aplicação dos princípios da economia circular na valorização de matérias-primas alternativas, utilizando como estudos de caso a extração de óleos de biomassa do Cerrado e o reaproveitamento de resíduos de poliuretano. Com base nos resultados experimentais obtidos, conclui-se que:

Referente ao Eixo 1 (Bioeconomia), o objetivo de investigar a extração de óleos de pequi e baru com CO<sub>2</sub> supercrítico foi alcançado com sucesso. Demonstrou-se que ambas as sementes são matérias-primas viáveis. O baru apresentou o maior rendimento global, atingindo 30,3% na condição otimizada de 60 °C e 250 bar. O pequi apresentou um rendimento máximo de 18,44% em 60 °C e 150 bar. A análise termodinâmica comparativa foi fundamental, revelando que, enquanto o rendimento do baru foi positivamente influenciado tanto pela pressão quanto pela temperatura, o pequi apresentou um comportamento retrógrado, onde o aumento da pressão (de

150 para 250 bar) foi prejudicial ao rendimento. Isso confirma a viabilidade da extração supercrítica como tecnologia limpa para a obtenção de óleos de alta qualidade para a cadeia do biodiesel, mas reforça a necessidade de otimização específica para cada matriz vegetal.

Em relação ao Eixo 2 (Economia Circular), o objetivo de avaliar a viabilidade da espuma de poliuretano (PU) como adsorvente de baixo custo foi validado. O material demonstrou capacidade de remoção do corante Azul de Metileno em todas as concentrações testadas, atingindo uma eficiência inicial de até 85,6% (no ensaio de 20,0 mg/L), impulsionada pela alta força motriz. No entanto, a análise das curvas de ruptura revelou que o desempenho do leito é fortemente dependente da concentração de entrada. O tempo de saturação do leito foi inversamente proporcional à concentração do afluente, tornando a janela operacional muito curta para concentrações acima de 10,0 mg/L. O fenômeno de *overshoot*, observado principalmente nas concentrações extremas (1,0 e 20,0 mg/L), sugere limitações hidrodinâmicas e de dessorção competitiva. O PU mostra-se, portanto, um material promissor para o polimento de efluentes com baixas a moderadas concentrações de corante (faixa de 2,5 a 5,0 mg/L).

De forma integrada, o trabalho cumpre seu objetivo geral ao demonstrar com sucesso duas aplicações práticas da engenharia no fomento à Economia Circular. A primeira, alinhada à Bioeconomia, valoriza um recurso natural renovável (biomassa) através de uma tecnologia limpa (EFS). A segunda, alinhada ao ciclo técnico, transforma um passivo ambiental (resíduo de PU) em um ativo para a remediação de outro passivo (efluente têxtil). Os resultados provam que a engenharia de processos é a ferramenta central para fechar os ciclos de materiais, seja partindo da biomassa ou do resíduo.

## 6. REFERÊNCIAS

- AHMAD, A. L.; BHATIA, S.; IBRAHIM, N.; SUMATHI, S. Adsorption of residual oil from palm oil mill effluent using rubber powder. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 22, p. 371–379, 2005.
- ALVES, A. M.; FERNANDES, D. C.; SOUSA, A. G. de O.; NAVES, R. V.; NAVES, M. M. V. Características físicas e nutricionais de pequis oriundos dos estados de Tocantins, Goiás e Minas Gerais. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 17, p. 198–203, 2014.
- ANASTOPOULOS, I.; ROBALDS, A.; TRAN, H. N. *et al.* Waste-derived adsorbents for methylene blue removal from water: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 270, p. 376–391, 2018.
- B-ALI, A.; THABET, A.; BE-ALI, B. Application of polyurethane foam as adsorbent for removal of dyes from aqueous solutions: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 299, p. 126892, 2021.
- BATISTA, A. C. F. *et al.* Use of baru oil (*Dipteryx alata* Vog.) to produce biodiesel and study of the physical and chemical characteristics of biodiesel/petroleum diesel fuel blends. **Chemistry and Technology of Fuels and Oils**, v. 48, p. 13–16, 2012.
- BRUNNER, G. Supercritical fluids: technology and application to food processing. **Journal of Food Engineering**, v. 67, p. 21–33, 2005.
- CARDOSO, C. M.; ZAVARIZE, D. G.; GAMA VIERA, G. E. Transesterification of Pequi (*Caryocar brasiliensis* Camb.) bio-oil via heterogeneous acid catalysis: Catalyst preparation, process optimization and kinetics. **Industrial Crops and Products**, v. 139, p. 111485, 2019.
- COMISSÃO EUROPEIA. **A sustainable bioeconomy for Europe**: strengthening the connection between economy, society and the environment. Brussels: European Commission, 2018.
- DE SANTANA MAGALHÃES, F.; DE SOUZA MARTINS SÁ, M.; LUIZ CARDOSO, V.; HESPANHOL MIRANDA REIS, M. Recovery of phenolic compounds from pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) fruit extract by membrane filtrations: Comparison of direct and sequential processes. **Journal of Food Engineering**, v. 257, p. 26–33, 2019.
- ELLEN MACARTHUR FOUNDATION. **Towards the Circular Economy Vol. 1**: Economic and business rationale for an accelerated transition. [S.l.]: Ellen MacArthur Foundation, 2013.
- ENCINAR, J. M.; GONZÁLEZ, J. F.; RODRÍGUEZ-REINARES, A. Ethanolysis of used frying oil. Biodiesel preparation and characterization. **Fuel Processing Technology**, v. 88, p. 513–522, 2007.
- FERREIRA, M. A.; DE OLIVEIRA, M. E. S.; SILVA, G. A.; MATHIONI, S. M.; MAFIA, R. G. *Capillaureum caryovora* gen. sp. nov. (Cryphonectriaceae) pathogenic to pequi (*Caryocar brasiliense*) in Brazil. **Mycological Progress**, v. 18, p. 385–403, 2019.

GARCIA, V. A. D. S.; CABRAL, V. F.; ZANOELO, É. F.; DA SILVA, C.; FILHO, L. C. Extraction of Mucuna seed oil using supercritical carbon dioxide to increase the concentration of l-Dopa in the defatted meal. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 69, p. 75–81, 2012.

GEORGALLIS, P.; BEDDOE, R. Waste Management and the Circular Economy. *In*: LEAL FILHO, W. (ed.). **Encyclopedia of the UN Sustainable Development Goals**. Cham: Springer, 2020.

GHISELLINI, P.; CIALANI, C.; ULGIATI, S. A review on circular economy: the expected transition to a balanced interplay of environmental and economic systems. **Journal of Cleaner Production**, v. 114, p. 11-32, 2016.

JOHNER, J. C. F.; HATAMI, T.; ZABOT, G. L.; MEIRELES, M. A. A. Kinetic behavior and economic evaluation of supercritical fluid extraction of oil from pequi (*Caryocar brasiliense*) for various grinding times and solvent flow rates. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 140, p. 188–195, 2018.

KAVIANINIA, I.; PLIEGER, P. G.; KANDILE, N. G.; HARDING, D. R. K. Fixed-bed column studies on a modified chitosan hydrogel for detoxification of aqueous solutions from copper (II). **Carbohydrate Polymers**, v. 90, p. 875–886, 2012.

KIDD, H.; JAMES, D. R. (ed.). **The Agrochemicals Handbook**. 3. ed. Royal Society of Chemistry Information Services, 1991.

KIRCHHERR, J.; REIKE, D.; HEKKERT, M. Conceptualizing the circular economy: An analysis of 114 definitions. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 127, p. 221-232, 2017.

KORHONEN, J.; HONKASALO, A.; SEPPÄLÄ, J. Circular Economy: The Concept and its Limitations. **Ecological Economics**, v. 143, p. 37-46, 2018.

KUMPANENKO, I. V.; ROSCHIN, A. V.; IVANOVA, N. A.; PANIN, E. O.; SAKHAROVA, N. A. Application of sorbents to the collection of crude oil and refined product spills. **Russian Journal of Physical Chemistry B**, v. 9, p. 295–299, 2015.

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

LACY, P.; RUTQVIST, J. **Waste to Wealth: The Circular Economy Advantage**. New York: Palgrave Macmillan, 2016.

LE MOS, C. O. T. *et al.* Supercritical extraction of neolignans from *Piper regnelli* var. *pallescens*. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 71, p. 64–70, 2012.

LIMA, A. de; SILVA, A. M. de O. e; TRINDADE, R. A.; TORRES, R. P.; MANCINI-FILHO, J. Composição química e compostos bioativos presentes na polpa e na amêndoa do pequi (*Caryocar brasiliense*, Camb.). **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 29, p. 695–698, 2007.

MALACRIDA, C. R.; MORAES, I. C. F.; DE ROSSO, V. V.; RODRIGUES, C. E. da C.; DE SOUZA, A. C. Effect of the application of an enzymatic pretreatment on bioactive compounds of Caryocar brasiliense Camb pulp oil. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 42, e13828, 2018.

MARQUES CARDOSO, C. M.; ZAVARIZE, D. G.; GAMA VIERA, G. E. Transesterification of Pequi (Caryocar brasiliensis Camb.) bio-oil via heterogeneous acid catalysis: Catalyst preparation, process optimization and kinetics. **Industrial Crops and Products**, v. 139, p. 111485, 2019.

MCCORMICK, K.; KAUTTO, N. The Bioeconomy in Europe: An Overview. **Sustainability**, v. 5, n. 6, p. 2589-2608, 2013.

MENG, M.; FENG, Y.; ZHANG, M. *et al.* Highly efficient adsorption of salicylic acid from aqueous solution by wollastonite-based imprinted adsorbent: A fixed-bed column study. **Chemical Engineering Journal**, v. 225, p. 331–339, 2013.

NASCIMENTO-SILVA, N. R. R. do; NAVES, M. M. V. Potential of Whole Pequi (Caryocar spp.) Fruit—Pulp, Almond, Oil, and Shell—as a Medicinal Food. **Journal of Medicinal Food**, v. 22, p. 952–962, 2019.

OLIVEIRA-ALVES, S. C. *et al.* Identification of functional compounds in baru (Dipteryx alata Vog.) nuts: Nutritional value, volatile and phenolic composition, antioxidant activity and antiproliferative effect. **Food Research International**, v. 131, p. 109026, 2020.

PAULO, L. *et al.* Baru Seed Extracted Oil (Dipteryx alata Vog.): Chemical Composition and Thermal and Oxidative Stability. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2023. DOI: 10.21577/0103-5053.20220136.

PRIYA, E.; KUMAR, S.; VERMA, C.; SARKAR, S.; MAJI, P. K. A comprehensive review on technological advances of adsorption for removing nitrate and phosphate from waste water. **Journal of Water Process Engineering**, v. 49, p. 103159, 2022.

RABBERS, A. S. *et al.* Additive effect of pulp pequi oil (Caryocar brasiliense Camb.) on the biocompatibility of collagen and gelatin membranes in subcutaneous implants. **Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia**, v. 71, p. 811–818, 2019.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SIHVONEN, M. Advances in supercritical carbon dioxide technologies. **Trends in Food Science & Technology**, v. 10, p. 217–222, 1999.

SILVA, T. A.; DE ASSUNÇÃO, R. M. N.; VIEIRA, A. T.; DE OLIVEIRA, M. F.; BATISTA, A. C. F. Methyl and ethyl biodiesels from pequi oil (Caryocar brasiliense Camb.): Production and thermogravimetric studies. **Fuel**, v. 136, p. 10–18, 2014.

SINGH, R. L.; SINGH, P. K.; SINGH, R. P. A review on the treatment of textile industry waste effluent. **Journal of Environmental Management**, v. 187, p. 52-68, 2017.

STAHEL, W. R. The circular economy. **Nature**, v. 531, n. 7595, p. 435-438, 2016.

STEGMANN, P.; LONDO, M.; JUNGINGER, M. The circular bioeconomy: Its elements and role in European bioeconomy clusters. **Resources, Conservation and Recycling: X**, v. 6, p. 100029, 2020.

VANDEVIVERE, P. C.; BIANCHI, R.; VERSTRAETE, W. Review: Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: review of emerging technologies. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 72, n. 4, p. 289–302, 1998.

WANG, Z.; XUE, M.; HUANG, K.; LIU, Z. **Textile Dyeing Wastewater Treatment**. [S.l.]: InTech, 2010.

WEBSTER, K. **The Circular Economy: A Wealth of Flows**. 2. ed. Isle of Wight: Ellen MacArthur Foundation Publishing, 2017.

WILLIAMS, H. B.; CHOPPIN, A. R. Adsorption studies in a synthetic rubber latex-ovalbumin system. **Journal of General Physiology**, v. 34, n. 2, p. 183–192, 1950.

ZACH-MAOR, A.; SEMIAT, R.; SHEMER, H. Fixed bed phosphate adsorption by immobilized nano-magnetite matrix: experimental and a new modeling approach. **Adsorption**, v. 17, p. 929–936, 2011.

ZOUGAGH, M.; VALCÁRCEL, M.; RÍOS, A. Supercritical fluid extraction: a critical review of its analytical usefulness. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 23, p. 399–405, 2004.