

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
ÁREA DO CONHECIMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E
ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
PROCESSOS E TECNOLOGIAS

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CRIOGÉIS DE CELULOSE *Pinus elliottii*
PARA A ADSORÇÃO DE PETRÓLEO

Lídia Kunz Lazzari

Caxias do Sul, 2017.

Lídia Kunz Lazzari

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CRIOGÉIS DE CELULOSE *Pinus elliottii*
PARA A ADSORÇÃO DE PETRÓLEO**

Dissertação apresentada no Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, visando à obtenção de grau de mestre em Engenharia de Processos, orientado por Prof^a. Dr^a. Camila Baldasso e co-orientado por Prof^o. Dr^o. Ademir José Zattera.

Caxias do Sul, 2017.

L432p Lazzari, Lídia Kunz

Produção e caracterização de criogéis de celulose *Pinus elliottii*
para a adsorção de petróleo / Lídia Kunz Lazzari. – 2017.

104 f.: il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa
de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias, 2017.

Orientação: Camila Baldasso.

Coorientação: Ademir José Zattera.

1. Criogel. 2. Celulose. 3. Petróleo. 4. Liofilização. 5. Adsorção. I.
Baldasso, Camila, orient. II. Zattera, Ademir José, coorient. III. Título.

“Produção e caracterização de criogéis de celulose *Pinus elliottii* para adsorção de petróleo.”

Lídia Kunz Lazzari

Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos e Tecnologias, Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos e Produtos Industriais.

Caxias do Sul, 30 de agosto de 2017

Banca Examinadora:

Dra. Camila Baldasso

Orientadora

Universidade de Caxias do Sul

Dr. Ademir José Zattera

Coordenador

Universidade de Caxias do Sul

Dr. Éder Cláudio Lima

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Dr. Marcelo Giovanella

Universidade de Caxias do Sul

Dr. Matheus Poletto

Universidade de Caxias do Sul

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar quero agradecer aos meus pais Antoninho Lazzari e Nilce Kunz Lazzari e meu irmão Rafael Kunz Lazzari, que sempre me apoiaram e mantiveram um ambiente propício para minha criação e formação humana e social.

Ao Lucas Chaves Saldanha que sempre acreditou em mim, pelo incentivo e carinho, risadas e cumplicidade sempre. Pelo apoio constante e pela paciência em me ajudar, independente da distância e dos meios.

A professora Camila Baldasso, minha querida orientadora, pela oportunidade de trabalhar ao seu lado, contribuição para a minha formação, parceria em todas as etapas dessa jornada e pela amizade.

Ao professor Ademir José Zattera pela dedicação e orientação neste trabalho.

As companheiras de mestrado Ana Paula Vanin, Andréa Taís Erstling, Bruna Fenner, Marilu Wirti, Micael Montemezzo, Michele Savaris e Roberta Motta Neves, pelos momentos de descontração, apoio e amizade.

A bolsista Vitória Boeira Zampieri por toda a ajuda na realização das atividades em laboratório.

A todos os professores e demais colegas, por terem compartilhado seus conhecimentos e por alguns se tornarem exemplos a se seguir.

Aos professores e responsáveis técnicos dos laboratórios utilizados durante a elaboração deste trabalho.

A todos que direta ou indiretamente, por meios positivos ou negativos, me ajudaram a crescer pessoal e profissionalmente.

“Cada segundo é tempo para mudar tudo para sempre”.

Charles Chaplin

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS	16
2.1	OBJETIVO GERAL.....	16
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	17
3.1	PETRÓLEO.....	17
3.1.1	Reservas, produção e consumo mundial e nacional de petróleo	18
3.1.2	Derramamento de petróleo e seus derivados.....	18
3.1.3	Impacto causado pelo derramamento de petróleo.....	21
3.1.4	Técnicas de remediação.....	22
3.2	SORÇÃO	23
3.2.1	Absorção	24
3.2.2	Adsorção	24
3.3	AEROGEL/CRIOGEL	32
3.3.1	Preparação dos aerogéis.....	33
3.3.2	Secagem dos aerogéis.....	34
3.3.3	Matérias-primas dos aerogéis/criogéis	36
3.3.4	Aerogéis/criogéis de celulose.....	37
4	MATERIAIS E MÉTODOS	46
4.1	MATERIAIS.....	46
4.2	METODOLOGIA.....	46
4.2.1	Preparação dos criogéis de celulose	46
4.2.2	Caracterização dos criogéis	48
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	55
5.1	ADIÇÃO DE METILTRIMETOXISSILANO (MTMS).....	55
5.1.1	Caracterização	55
5.1.2	Ângulo de contato	57
5.1.3	Capacidade de adsorção homogênea e heterogênea	59
5.2	ADIÇÃO DE HIDRÓXIDO DE SÓDIO	61
5.2.1	Caracterização dos criogéis	62
5.2.2	Ensaio de resistência à compressão, difração de raios-X e índice de cristalinidade	64
5.2.3	Capacidade de adsorção homogênea e heterogênea	66
5.3	CRIOGEL DE CELULOSE COM ADIÇÃO DE NAOH E MTMS	67

5.3.1	Caracterização do criogel.....	67
5.3.2	Ângulo de contato	70
5.3.3	Ensaio de resistência à compressão e índice de cristalinidade	71
5.3.4	Capacidade máxima de adsorção teórica e experimental em meio homogêneo	72
5.3.5	Ensaio de capacidade de adsorção em meio homogêneo e heterogêneo estático e heterogêneo dinâmico	73
5.3.6	Cinética de adsorção do criogel FLNB-4D	74
5.3.7	Cinética de dessorção do criogel FLNB-4D.....	78
5.3.8	Equilíbrio do processo de adsorção (isotermas de adsorção)	79
5.3.9	Poder calorífico superior.....	82
6	CONCLUSÃO.....	83
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	85
	REFERÊNCIAS	86
	APÊNDICE A – INFLUÊNCIA DO TEMPO DE MOAGEM NA OBTENÇÃO DAS NANOFIBRAS DE CELULOSE	94
	A.1 CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS DE CELULOSE.....	95
	A.2 ENSAIOS DE CAPACIDADE DE ADSORÇÃO E RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO	98
	APÊNDICE B - CARACTERIZAÇÃO DA CELULOSE E DOS ÓLEOS	100
	B.1 CARACTERIZAÇÃO DO PETRÓLEO E ÓLEO MOTOR.....	100
	B.2 CARACTERIZAÇÃO DA CELULOSE	101
	APÊNDICE C - ANÁLISE DE VARIÂNCIA ONE WAY PARA ENSAIO DE RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO	103

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Derramamentos de petróleo e seus derivados desde a década de 1970 (Fonte: Site CEDRE).....	19
Tabela 2 - Nomenclatura dos criogéis.	55
Tabela 3 - Massa (g), volume (cm ³), massa específica (g.cm ⁻³) e porosidade (%) do <i>criogel</i>	55
Tabela 4 – Atribuição das bandas de FTIR dos criogéis FLNB, FLNB-1S, FLNB-2S, FLNB-D e MTMS.....	57
Tabela 5 - Ângulo de contato dos criogéis após o tratamento químico.....	58
Tabela 6 - Nomenclatura dos criogéis.	62
Tabela 7 - Massa (g), volume (cm ³), massa específica (g.cm ⁻³) e porosidade (%) do <i>criogel</i>	62
Tabela 8 - Atribuição das bandas de FTIR dos criogéis FLNB, FLNB-1S, FLNB-2S, FLNB-D e MTMS.....	64
Tabela 9 - Resistência à compressão com deformação de 50% do corpo de prova.	65
Tabela 10 - Massa (g), volume (cm ³), massa específica (g.cm ⁻³) e porosidade (%) dos criogéis.....	68
Tabela 11 – Ângulo de contato do <i>criogel</i> FLNB-4D.	70
Tabela 12 - Resistência à compressão com deformação de 50% do corpo de prova.	71
Tabela 13 – Capacidade máxima de adsorção teórica do <i>criogel</i> FLNB-4D.	72
Tabela 14 – Parâmetros cinéticos dos modelos reacionais de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem da adsorção do petróleo no <i>criogel</i> de celulose.....	77
Tabela 15 - Valores dos parâmetros dos modelos de isotermas de adsorção do <i>criogel</i> FLNB-4D.	81
Tabela 16 – Capacidades máximas de adsorção de petróleo por diferentes adsorventes.....	82
Tabela 17 – Cálculo do Poder Calorífico Superior do <i>criogel</i> FLNB-4D.....	82

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Capacidade de adsorção de diferentes materiais adsorventes.....	36
---	----

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Número de grandes derramamentos de óleo (> 700 toneladas) de 1970 a 2016 (Fonte: ITOPE ²).	19
Figura 2 – Processo de absorção e adsorção (Fonte: BONETTO, 2016).	24
Figura 3 - Processo de preparação do aerogel (Adaptado de Du et al., 2013).	34
Figura 4 – Formula Estrutura molecular da celulose ($n=DP$, grau de polimerização) (Fonte: KLEMM et al., 2005).	39
Figura 5 - Microfibrilas de celulose (Adaptado de GAVILLON, 2007).	40
Figura 6 - Possível mecanismo do processo de mercerização (Fonte: OKANO & SARKO, 1985).	41
Figura 7 - CNF e CNC obtidas a partir de fibras de madeira (Fonte: Zhang et al., 2013).	44
Figura 8 – Fluxograma básico da preparação dos criogéis de celulose.	46
Figura 9 – Ensaio de ângulo de contato.	51
Figura 10 - Espectros de FTIR dos criogéis FLNB, FLNB-1, FLNB-2, FLNB-D e MTMS. ..	56
Figura 11 - (a) FLNB e (b) FLNB-D em contato com a água e o óleo.	59
Figura 12 - Capacidade de adsorção dos criogéis.	59
Figura 13 - (A) Ensaio de sorção homogênea para <i>criogel</i> FLNB-D. (A) Vista lateral do bécquer, (B) vista superior do bécquer com tempo de ensaio de 0 minutos e, (C) vista superior do bécquer com tempo de ensaio de 15 minutos.	61
Figura 14 – Fotografia dos criogéis FLNB, FLNB-4H e FLNB-8H em (A) vista superior, (B) vista lateral e (C) corte transversal	63
Figura 15 - Espectros de FTIR dos criogéis FLNB, FLNB-4H, FLNB-8H.	64
Figura 16 – (A) Espectros DRX e (B) Cristalinidade das fibras dos criogéis FLNB-4H e FLNB-8H e da celulose de origem.	65
Figura 17 - Capacidade de adsorção dos criogéis.	66
Figura 18 - Micrografias dos criogéis: (a) FLNB e (b) FLNB-4D, ampliação original de 190 vezes.	68
Figura 19 - Micrografias dos criogéis: (a) FLNB ampliação original de 50.000 vezes e (b) FLNB-4D ampliação original de 10.000 vezes.	69
Figura 20 - Espectros de FTIR dos criogéis FLNB e FLNB-4D.	70
Figura 21 – Cristalinidade das fibras dos criogéis.	72
Figura 22 – Capacidade de adsorção de petróleo em meio homogêneo em função do tempo de ensaio.	73

Figura 23 - Capacidade de adsorção do criogel FLNB-4D.....	74
Figura 24 – Cinética do processo de adsorção de petróleo no criogel FLNB-4D em diferentes concentrações de petróleo.....	75
Figura 25 – Regressão não linear para os modelos cinéticos reacionais de pseudoprimera e pseudossegunda ordem: (A) 25g.L ⁻¹ ; (B) 100g.L ⁻¹ ; (C) 175g.L ⁻¹ ; (D) 250g.L ⁻¹ ; (E) 275g.L ⁻¹ e (F) 300g.L ⁻¹	76
Figura 26 - Cinética de dessorção do criogel FLNB-4D em meio heterogêneo.	78
Figura 27 - Isoterma de adsorção do criogel FLNB-4D, T = 23°C.....	79
Figura 28 - Modelos de regressão linear para as isotermas de Langmuir e Freundlich, T = 23°C.....	80
Figura 29 - Modelos de regressão não linear para as isotermas de Langmuir e Freundlich, T = 23°C.....	80

RESUMO

*A produção de criogéis de celulose para adsorção de petróleo torna-se um estudo interessante, já que a celulose é uma fonte econômica, renovável, biodegradável e abundante no meio ambiente. Dentro deste contexto, o objetivo do presente trabalho foi desenvolver criogéis de celulose com capacidade de adsorção de petróleo e resistência mecânica. Para isso, necessitou-se da utilização de tratamentos químicos como a silanização e a adição de hidróxido de sódio (NaOH) nas concentrações de 4 e 8% (m/m). Na silanização dois métodos foram estudados: a adição de metiltrimetoxisilano (MTMS) à suspensão de celulose e a deposição a vapor de MTMS no criogel. A suspensão de celulose foi obtida a partir de fibrilação mecânica de 1,5% (m/m) de celulose fibra longa não branqueada (FLNB) da espécie *Pinus elliottii* por 5 h a 2500 rpm. A suspensão foi então congelada a -80°C por 24 h e então liofilizada a -40°C por 70 h. Diversos ensaios de caracterização foram realizados nos criogéis, entre eles: massa específica e porosidade, microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG), difração de raios-X (DRX), índice de cristalinidade, espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), compressão, hidrofobicidade, capacidade de adsorção e dessorção, cinéticas e isotermas de adsorção. Entre os métodos de silanização, a deposição a vapor de MTMS apresentou os maiores valores de capacidade de adsorção experimental homogênea ($65,18\text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$) e heterogênea ($68,42\text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$). Em relação à adição de NaOH, o criogel produzido com adição de 4% apresentou uma resistência à compressão 28% maior que o criogel sem tratamento. Com isso, o estudo do processo de adsorção foi realizado com o criogel produzido com 4% de NaOH e deposição a vapor de MTMS (FLNB-4D). A capacidade de adsorção experimental heterogênea e a resistência à compressão do criogel FLNB-4D foram de $21,80\text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ e $93,16\text{ kPa}$, respectivamente. No estudo da cinética o modelo que mais se ajustou ao processo foi pseudossegunda ordem e para o estudo do equilíbrio de adsorção foi Langmuir. Por fim, conclui-se que o processo de adsorção de petróleo pelo criogel de celulose pode ser definido como fisissorção e ocorre em monocamada. Além de que, o criogel de celulose desenvolvido no presente trabalho apresenta-se adequado para a utilização na adsorção de petróleo.*

Palavras-chave: criogel, celulose, petróleo, liofilização, adsorção.

ABSTRACT

*The production of cellulose cryogels for oil adsorption becomes an interesting study since cellulose is an economical, renewable, biodegradable and abundant source in the environment. Within this context, the aim of the present work was to develop cellulose cryogels with oil adsorption capacity and mechanical strength. The use of chemical treatments such as silanization and the addition of sodium hydroxide (NaOH) at concentrations of 4 and 8% (m/m) were used. In the silanization two methods were studied: the addition of methyltrimethoxysilane (MTMS) to cellulose suspension and the vapor deposition of MTMS in the cryogel. The cellulose suspension was obtained from mechanical fibrillation of 1.5% (w/w) unbleached long fiber cellulose (FLNB) of *Pinus elliottii* for 5 h at 2500 rpm. The suspension was then frozen at -80°C for 24 h and then freeze-drying at -40°C for 70 h. Various characterization assays were performed on the cryogels, including: specific mass and porosity, field emission scanning electron microscopy (FEG-SEM), X-ray diffraction (XRD), crystallinity index, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), compression, hydrophobicity, adsorption and desorption capacity, adsorption kinetics and isotherms. Among the silanization methods, the vapor deposition of MTMS presented the highest values of homogeneous (65.18 g.g⁻¹) and heterogeneous (68.42 g.g⁻¹) experimental adsorption capacity. About the addition of NaOH, 4% added cryogel exhibited a 28% higher compressive strength than untreated cryogel. Thus, the adsorption process was performed with cryogel produced with 4% NaOH and vapor deposition of MTMS (FLNB-4D). The heterogeneous experimental adsorption capacity and the compressive strength of the FLNB-4D cryogel were 21.80 g.g⁻¹ and 93.16 kPa, respectively. In the study of the kinetics, the model that best fitted the process was pseudosecond order and for the study of the adsorption equilibrium was Langmuir. Finally, it is concluded that the process of adsorption of oil by cellulose cryogel can be defined as physisorption and occurs in monolayer. In addition, the cellulose cryogel developed in the present work is suitable for use in the adsorption of petroleum.*

Keywords: cryogel, cellulose, petroleum, freeze-drying, adsorption.

1 INTRODUÇÃO

Segundo o Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis 2017, em 2016, o Brasil produziu cerca de 2,6 milhões de barris de petróleo por dia estabelecendo a 12ª posição no ranking mundial (ANP, 2017). Essa elevada produção aumenta a probabilidade da ocorrência de acidentes, como derramamentos. Em 2014, no Brasil, o Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis contabilizou 233 acidentes ambientais totalizando um volume de mais de 1 milhão de litros derramados de petróleo e seus derivados (IBAMA, 2015).

A extração de petróleo pode ser realizada em terra ou nos oceanos. Porém, o vazamento desse material pode acontecer nos navios petroleiros, nas plataformas de extração e nos oleodutos, em razão de falhas estruturais dos equipamentos, falhas humanas e, também, pela pressão exercida no fundo do oceano. Em terra, a principal preocupação é com postos revendedores de combustíveis, pois se os tanques de armazenamento subterrâneo sofrerem algum tipo de dano, a contaminação é quase imperceptível (NASCIMENTO, 2011).

Em um desastre ambiental marítimo envolvendo derramamento de petróleo e seus derivados, a poluição causada é extremamente tóxica para animais marinhos e aves migratórias. Se o desastre ocorre em solo, a contaminação pode atingir águas subterrâneas e lençóis freáticos e ocasionar danos a vegetação e também para população que vive nessas áreas.

A extensão e a gravidade do impacto variam de acordo com as condições climáticas, localização, tipo e quantidade de óleo derramado. A eficiência na remediação depende dessas condições e também do método empregado. Para o controle do vazamento alguns procedimentos podem ser adotados, tais como, barreiras e *skimmers*, dispersantes químicos, queima *in-situ*, biorremediação, separação física, solidificação, utilização de adsorventes, entre outros.

A utilização de adsorventes é uma prática muito utilizada para a remoção do óleo em terra ou em água, este método facilita a transferência do líquido a uma fase semi-sólida tornando possível a retirada do óleo. Esse material deve apresentar elevada capacidade de adsorção de óleo, seletividade, reutilização, biodegradabilidade e baixo custo (NGUYEN et al., 2014). Vários adsorventes que apresentam pelo menos algumas destas propriedades têm sido desenvolvidos, por exemplo, argilas organofílicas modificadas, sílica, polímeros esfoliados de grafite e de hidrocarbonetos, materiais à base de celulose e elastômeros (ADEBAJO et al., 2003).

Os aerogéis, materiais que podem ser utilizados como adsorventes, são uma classe de materiais sólidos, caracterizados pela sua estrutura altamente porosa e o seu reduzido teor de sólidos. Podem ser produzidos a partir de diferentes materiais tais como: sílica, alumina, borracha e derivados de celulose. São nomeados criogéis os aerogéis em que a liofilização é utilizada na etapa de secagem do gel (DU et al., 2013; HUSING; SCHUBERT, 1998).

A produção de criogéis de celulose torna-se um estudo interessante, já que a celulose é o polímero natural mais abundante no meio ambiente e é largamente utilizado na indústria. Em 2015, o Brasil produziu em torno de 17 milhões de toneladas de celulose (cerca de 98% da produção em florestas de *Pinus* e *Eucalyptus*), um crescimento de 4,6% em relação a 2014 (IBÁ, 2016). A celulose apresenta um desempenho mecânico considerável sob a forma de nanofibras devido às fortes interações moleculares, incluindo interações de van der Waals e ligações de hidrogênio (CERVIN et al., 2012). Além disso, com a hidrofobização da superfície das fibras, os criogéis de celulose mostram um potencial promissor como adsorventes de óleos. Esses criogéis podem adsorver de 18 a 28 vezes sua própria massa (CHIN, ROMANOIR, PANG, 2014; NGUYEN et al., 2014).

Dentro deste contexto, neste trabalho foram produzidos e caracterizados criogéis de celulose *Pinus elliottii*, tratados com metiltrimetoxissilano (MTMS) e hidróxido de sódio (NaOH), com elevada capacidade de adsorção de petróleo e resistência mecânica.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Produzir criogéis de celulose *Pinus elliottii* com capacidade de adsorção e resistência mecânica para adsorção de petróleo.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- estudar a capacidade de adsorção dos criogéis tratados por dois métodos de silanização: (i) adição de metiltrimetoxissilano (MTMS) por deposição a vapor e (ii) adição de metiltrimetoxissilano (MTMS) à suspensão de celulose;
- estudar a influência da concentração de hidróxido de sódio (NaOH) na capacidade de adsorção e resistência mecânica do criogel;
- estudar a influência da adição de MTMS e NaOH sobre a massa específica e porosidade, morfologia, cristalinidade, hidrofobicidade, capacidade de adsorção e resistência à compressão de criogéis de celulose com adição de MTMS e NaOH;
- estudar o comportamento do processo de adsorção através de modelos de isotermas (Langmuir e Freundlich) e cinéticas (pseudoprimeira e segunda ordem) de adsorção do criogel de celulose com adição de MTMS e NaOH.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 PETRÓLEO

A palavra petróleo descende do latim *petroleum* (petro = pedra; oleum = óleo). Acredita-se que o uso do petróleo tenha se iniciado há cerca de seis mil anos, com a extração em reservas próximas à superfície devido a não se ter naquela época as técnicas de perfuração utilizadas hoje em dia (FARIAS, 2008).

A hipótese mais aceita atualmente sobre a origem do petróleo é a sua formação, associada com o desenvolvimento das rochas sedimentares, a partir de matéria orgânica (restos vegetais e animais) incorporada a estes sedimentos depositados no fundo dos oceanos que à elevada pressão converteu-se em petróleo. Porém alguns cientistas defendem a origem inorgânica do petróleo, através da formação de hidrocarbonetos de maior massa molar a partir do metano presente no interior da terra pela ação de elevada pressão e temperatura (SPEIGHT, 1991; FARIAS, 2008).

O petróleo é uma substância oleosa, inflamável, com densidade entre 800 e 980 kg.m⁻³ e coloração variando entre o negro e o castanho-claro. A composição química do petróleo varia conforme a sua origem, mas o petróleo constitui-se essencialmente de uma mistura de compostos gasosos, líquidos e sólidos de hidrocarbonetos. A elevada proporção de carbono e hidrogênio, em relação aos outros constituintes mostra que o petróleo é a principal fonte de hidrocarbonetos. Além disso, ainda, pode conter pequenas quantidades de nitrogênio, oxigênio, compostos de enxofre e metais pesados. Alguns compostos são cancerígenos, mutagênicos ou tóxicos para os seres humanos, animais e plantas, uma pequena mudança na composição leva a variações na toxicidade do óleo (ZARO, 2014; FARIAS, 2008; SZKLO; ULLER; BONFÁ, 2012; YANG et al., 2009).

No estado bruto, o petróleo não tem valor comercial nem utilidade, mas quando refinado fornece combustíveis líquidos, solventes, lubrificantes, e muitos outros produtos de alto valor agregado. Para que possa ser utilizado, o petróleo necessita passar por um processo de refino ou destilação fracionada (operação mais utilizada nas refinarias), onde cada componente é separado à medida que sua temperatura de ebulição é atingida na torre de destilação. Assim, é possível obter produtos que variam de: materiais gasosos (metano, gás natural), líquidos (gasolina, óleo diesel, querosene) e sólidos (coque, asfalto, ceras) (SPEIGHT, 1991; FARIAS, 2008).

Combustíveis derivados do petróleo contribuem de um terço a metade do total de energia fornecida no mundo. Produtos petrolíferos apresentam diversas aplicações, que variam a partir de combustíveis gasosos e líquidos até lubrificantes quase sólidos para máquinas. Além disso, o resíduo de muitos processos de refinaria, o asfalto, é um produto utilizado para superfícies rodoviárias, materiais de cobertura e impermeabilização (SPEIGHT, 1991).

3.1.1 Reservas, produção e consumo mundial e nacional de petróleo

Segundo dados da ANP (2017), em 2016, as reservas provadas de petróleo no mundo atingiram a marca de 1,7 trilhões de barris, mantendo-se no mesmo patamar de 2015. O Brasil, por sua vez, atingiu o 16º lugar no ranking mundial de reservas provadas de petróleo, totalizando um volume de 12,6 bilhões de barris. Também em 2016, o volume de barris produzidos diariamente foi de 92,2 milhões, tendo os Estados Unidos como o maior produtor mundial de petróleo (12,4 milhões de barris/dia) e o Brasil ficando com a 9ª posição com uma produção de 2,6 milhões de barris por dia (2,8% do total mundial). O aumento na produção nacional de 3,2% se deve ao forte crescimento na produção de petróleo no pré-sal, responsável por 33,1% da produção nacional total. Com relação aos países que mais consumiram petróleo no ano de 2016, têm-se os Estados Unidos em primeiro lugar (19,6 milhões de barris/dia), em segundo a China (12,4 milhões de barris/dia), a Índia em terceiro lugar (4,5 milhões de barris/dia) e em sétimo lugar o Brasil com 3 milhões de barris/dia.

3.1.2 Derramamento de petróleo e seus derivados

O derramamento é um dos problemas ambientais mais graves relacionados ao petróleo, isso por que além de afetar a fauna e flora, afeta também a população que vive próxima das áreas atingidas, tendo o derramamento acontecido em terra ou mar.

Segundo dados do International Tanker Owners Pollution Federation¹ (ITOPF), em 2016, o maior acidente (em volume) foi registrado em setembro no Golfo do México envolvendo o derramamento de mais de 700 toneladas de gasolina e óleo diesel. Entre todos os acidentes ocorridos em 2016, cerca de 6.000 toneladas de óleo foram derramados. É

¹ Disponível em: <<http://www.itopf.com/knowledge-resources/data-statistics/statistics/>> Acesso em 14 de fevereiro de 2017.

interessante notar que há uma redução progressiva e significativa do número de grandes derramamentos ao longo dos anos (> 700 toneladas), conforme demonstrado na Figura 1.

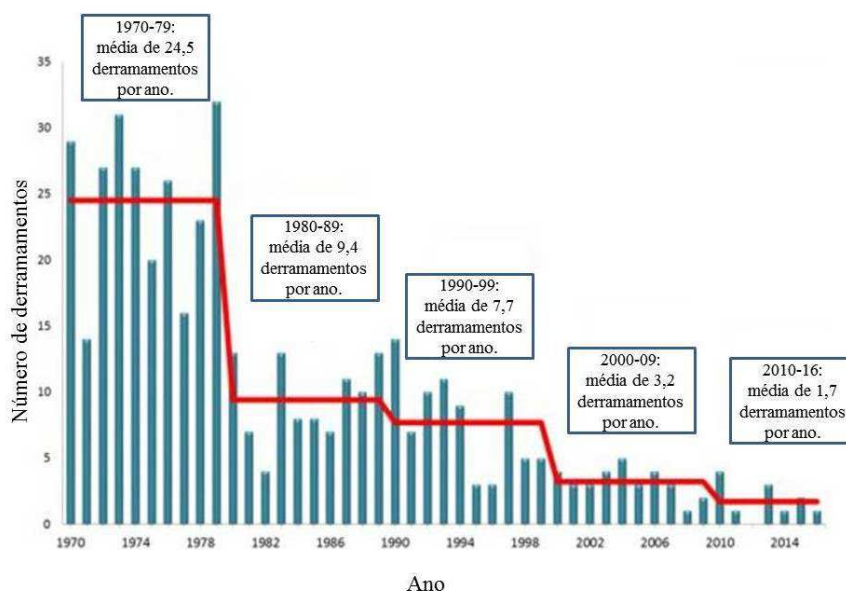


Figura 1 - Número de grandes derramamentos de óleo (> 700 toneladas) de 1970 a 2016 (Fonte: ITOPF²).

Em 2014, no Brasil, o Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis contabilizou 233 acidentes ambientais, totalizando um volume de mais de 1 milhão de litros vazados de petróleo e seus derivados (IBAMA, 2015). A Tabela 1 apresenta a relação de alguns dos mais significativos acidentes envolvendo o derramamento de petróleo e seus derivados.

Tabela 1 - Derramamentos de petróleo e seus derivados desde a década de 1970 (Fonte: Site CEDRE²).
(continua)

Ano	Acidente	Local	Quantidade de óleo vazado (toneladas)
1979	Atlantic Express/Aegean Captain	Golfo do México	276 mil
1979	Ixtoc 1	México	500 - 1500 mil
1983	Castillo de Bellver	África do Sul	250 mil
1989	Exxon Valdez	Alaska	40 mil
1991	ABT Summer	Angola	44 - 57 mil
1991	Guerra do Golfo	Golfo Pérsico	700 - 900 mil

² Disponível em: <<http://wwz.cedre.fr/en/Our-resources/Spills>> Acesso em: 06 de fevereiro de 2017.

			(conclusão)
2002	Prestige	Espanha	64 mil
2004	Navio químico Vicuna	Brasil	400 mil
2007	Navio Conteineiro Napoli	Inglaterra	200 mil
2010	Plataforma Deepwater Orizon	EUA	779 mil

Em 3 de junho de 1979, a plataforma de perfuração Ixtoc 1, situada na Baía do Campeche (Golfo do México), foi destruída por uma explosão. O vazamento do óleo foi interrompido apenas 295 dias após o acidente. A quantidade de óleo derramada não é conhecida, mas estima-se que na melhor das hipóteses tenham sido em torno de 470 mil toneladas, enquanto que na pior delas em torno de 1500 mil toneladas de óleo. O uso de dispersantes, barreiras de contenção e a mobilização de todos os meios de recuperação da empresa PEMEX foram insuficientes, as manchas de óleo atingiram a costa ao redor de Vera Cruz, Tampico, Campeche, Laguna Madre e até o Texas. Camarões, manguezais, praias, aves marinhas, pesca e atividades turísticas foram afetadas. Propositalmente, em 26 de janeiro de 1991, quando o exército iraquiano deixou o Kuwait, o mesmo sabotou uma grande parte dos poços de petróleo dos Emirados, terminal de petróleo de Mina al Ahmadi e navios petroleiros. Eles inflamaram o óleo derramado, a fim de causar o máximo dano à indústria do petróleo do país. Entre 700 e 900 mil toneladas de petróleo foram derramadas no mar durante várias semanas, até a intervenção internacional conseguir conter a corrente. Desde que as estimativas sejam precisas, este foi o maior derramamento de petróleo da história humana. Em 15 de novembro de 2004, ocorreram duas explosões em alto-mar no navio químico chileno Vicuña, durante o descarregamento da carga de 14 mil toneladas de metanol, no porto brasileiro de Paranaguá. A embarcação quebrou e derramou cerca de 400 toneladas de óleo combustível. A poluição afetou uma região sensível (manguezais e praias), onde a pesca e o turismo eram importantes indústrias econômicas (Site CEDRE³).

No mar, o óleo se espalha rapidamente sobre a superfície como uma mancha de poucos milímetros de espessura. Os componentes voláteis do petróleo evaporam rapidamente para a atmosfera, incluindo os componentes mais tóxicos. Além disso, a oxidação causada pela radiação UV, transforma alguns hidrocarbonetos em ácidos e fenóis que geralmente são mais tóxicos que os componentes originais. Há também a dissolução de alguns hidrocarbonetos na água do mar, porém é uma fração muito pequena, menos de 1%

³ Disponível em: <<http://wwz.cedre.fr/en/Our-resources/Spills>> Acesso em: 06 de fevereiro de 2017.

(KINGSTON, 2002).

Os vazamentos no solo, geralmente, ocorrem em sistemas de armazenamentos subterrâneos (como postos de gasolina) e também em acidentes envolvendo caminhões tanque que transportam esses combustíveis. A maior preocupação com esses acidentes é a contaminação das águas subterrâneas que, conseqüentemente, contamina os aquíferos utilizados como fonte de abastecimento de água para o consumo humano. Uma vez no solo, os mesmos podem se dispersar de diversas maneiras, dependendo de fatores, tais como: a quantidade de líquido despejada, as características e propriedades físico-químicas do solo e do contaminante, a profundidade do lençol freático, entre outros (OLIVEIRA; LOUREIRO, 1998).

3.1.3 Impacto causado pelo derramamento de petróleo

O petróleo é uma substância de ocorrência natural e, como tal, é degradado quer por oxidação química ou biodegradação. A taxa à qual estes processos de degradação ocorrem é influenciada por fatores, tais como a espessura da mancha de óleo, a intensidade da luz, aeração e a disponibilidade de nutrientes. Entre todos os impactos à vida selvagem, as maiores vítimas são as aves marinhas. A contabilização das mortes é apenas especulativa, pois é realizada a partir do número de carcaças encontradas na costa e é limitada pela intensidade da pesquisa, a acessibilidade ao local e as condições do mar no momento do derrame. No caso do derramamento *Exxon Valdez*, mais de 35.000 carcaças foram recolhidas, porém, estima-se que mais de 250.000 aves foram afetadas (KINGSTON, 2002).

A poluição causada por hidrocarbonetos em regiões frias, tais como o norte da Rússia, Canadá e Alaska se tornou um grande problema durante a década passada. Em regiões frias, o mesmo nível de contaminação pode gerar um impacto maior sobre os ecossistemas, pois as condições a que se submetem são mais rigorosas, tornando-os mais sensíveis (YANG et al., 2009).

Em terra, os derramamentos de óleo causam grande impacto negativo na produtividade dos alimentos, pois os mesmos afetam a germinação e o crescimento das plantas. E, também a fertilidade do solo, mas a escala desse impacto depende da quantidade e do tipo de óleo derramado (ONWURAH et al., 2007)

Algumas doenças foram diagnosticadas como consequência da poluição por petróleo. Os problemas de saúde associados aos derramamentos podem ocorrer através de alimentos e/ou

água contaminados, emissões e/ou vapores. Os hidrocarbonetos de petróleo bruto podem afetar a integridade genética de muitos organismos, resultando em carcinogênese, mutagênese e comprometimento da capacidade reprodutiva. Componentes voláteis do petróleo bruto após um derramamento têm sido implicados no agravamento da asma, bronquite e envelhecimento acelerado dos pulmões. A exposição a hidrocarbonetos aromáticos policíclicos pode danificar a pele e as membranas mucosas e como consequência ser implicada na patogênese dos tumores cutâneos (RODRIGUEZ-TRIGO, et al. 2010; ONWURAH et al., 2007).

Um estudo realizado por Rodriguez-Trigo et al. (2010) com os pescadores que participaram na limpeza do derramamento do *Prestige*, concluíram que os trabalhadores apresentaram um aumento de problemas respiratórios, ao longo de 2 anos após o acidente, devido à exposição ao óleo.

3.1.4 Técnicas de remediação

Os fatores mais importantes para minimizar os impactos ambientais e econômicos resultantes de óleo derramado são a contenção e remoção, bem como a rapidez e o grau de sucesso. Os métodos empregados para contenção diferem para derramamentos no mar e no solo, o grau de sucesso depende do tipo e da viscosidade do óleo derramado e da temperatura ambiente. Em geral, as técnicas de limpeza para o derramamento de óleo no mar incluem barreiras de contenção, a queima *in situ*, skimmers, biorremediação, materiais sorventes, entre outros. Em muitos casos é utilizada uma combinação de técnicas biológicas, físicas e químicas de contenção para uma limpeza mais efetiva e, assim, a diminuição da contaminação para um nível aceitável e seguro (KHOSRAVI; AZIZIAN, 2017; NASCIMENTO, 2011; YANG et al., 2009; SANTOS et al., 2007).

Quando contaminados por petróleo e seus derivados, o solo pode ser tratado por diversas técnicas, como solidificação, extração por solvente, neutralização, separação de fases, tratamentos biológicos, entre outros. Esses processos podem ser aplicados tanto no local do derramamento (*in situ*) ou fora do local contaminado (*ex situ*) (NASCIMENTO, 2011; SANTOS et al., 2007).

Na solidificação ou encapsulamento, o contaminante é aprisionado de modo a impedir a migração do mesmo. A técnica utiliza um agente cimentante, geralmente cimento ou cal, em que o mesmo consegue retardar o movimento do contaminante (NASCIMENTO, 2011).

A biorremediação utiliza microorganismos para amenizar ou eliminar os riscos ambientais e acelerar a taxa de biodegradação natural. Geralmente, a degradação de hidrocarbonetos poluentes depende da composição do óleo, da natureza do microorganismo, e em fatores ambientais que influenciam as atividades microbianas. Em regiões geladas, a biorremediação é retardada, pois em baixas temperaturas há um aumento da viscosidade, uma diminuição da evaporação dos componentes voláteis e aumento da solubilidade do óleo na água (YANG et al., 2009).

No mar, a dispersão é, provavelmente, a forma de remoção natural da maior parte do óleo derramado sobre a superfície da água. As moléculas do óleo são divididas em pequenas gotículas, pela ação das ondas, e assim degradadas pela ação bacteriana. Os solidificadores são polímeros hidrófobicos granulados que reagem com o óleo para formar uma massa sólida que flutua sobre a água. As barreiras são especificamente usadas para confinar o óleo a uma área específica, enquanto que os *skimmers* são usados para recuperar o óleo da superfície da água (ADEBAJO et al., 2003; KINGSTON, 2002).

Os materiais sorventes são atraentes para algumas aplicações devido à facilidade da remoção do óleo do local do derramamento. A adição de sorventes a áreas de derramamento de óleo promove uma mudança da fase líquida para semi-sólida e uma vez que esta alteração é alcançada, a remoção do óleo através da remoção do material sorvente torna-se muito mais fácil. Além disso, estes materiais podem, em alguns casos, ser reutilizados (LIN, et al., 2012; ADEBAJO et al., 2003).

No processo de adsorção, as moléculas do sorvato (óleo) se acumulam na superfície do sorvente (sólido) sem penetrar no mesmo, além disso, o sólido não sofre alterações na sua composição química. A adsorção é uma tecnologia de remoção de óleo preferível em comparação com outras tecnologias de remoção de óleo devido à sua simplicidade e, geralmente, baixo custo de processamento (WAHI et al., 2013).

3.2 SORÇÃO

O termo sorção engloba tanto a adsorção quanto a absorção. A absorção é um processo em que uma substância (líquida ou gasosa) se difunde em outra (sólida ou líquida). Já na adsorção, as moléculas de uma substância (líquida ou gasosa) ficam retidas na superfície de um sólido (KARAN; RENGASAMY; DAS, 2011). A Figura 2 exemplifica o processo de absorção e adsorção entre o sorvente e o sorvato.

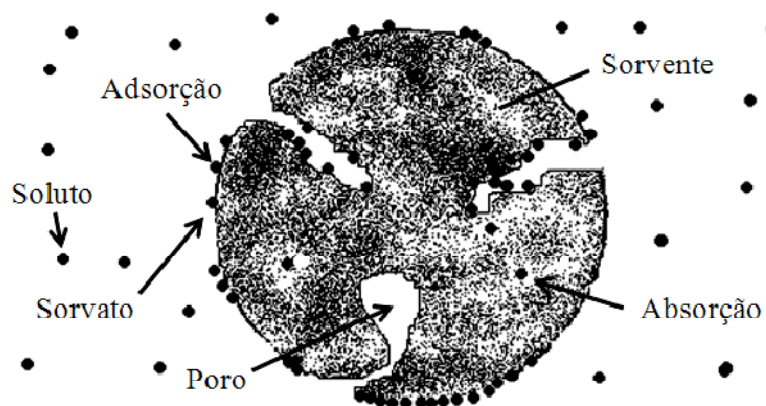


Figura 2 – Processo de absorção e adsorção (Fonte: BONETTO, 2016).

3.2.1 Absorção

A absorção estuda a separação de um ou vários componentes de uma mistura gasosa ou líquida (absorvato) por dissolução em um líquido ou sólido (absorvente), ou seja, as moléculas do fluído são difundidas para dentro do absorvente. Assim como na adsorção, a operação inversa é chamada de dessorção. A absorção é muito utilizada na purificação de gases de combustão, na recuperação de solutos ou então na remoção de CO_2 na fabricação de amônia, entre outros processos. Nos casos mais simples de absorção, o gás contém apenas um constituinte solúvel. Atingido o equilíbrio, não há mais transferência efetiva de massa (TREYBAL, 1980).

3.2.2 Adsorção

O termo adsorção refere-se a um processo de transferência de massa do tipo sólido-fluído, na qual se estuda a capacidade de um sólido reter na sua superfície substâncias presentes em soluções líquidas ou gasosas. O processo inverso, ou seja, a remoção dessas substâncias da superfície do adsorvente é chamada dessorção. A substância que se acumula na interface é chamada “adsorvato” e o sólido em que ocorre a adsorção é "adsorvente". (GOMIDE, 1988).

A aplicação da adsorção na separação de misturas foi introduzida nos anos 1950 para a recuperação de hidrocarbonetos aromáticos, porém foi nos anos 1970 que houve um crescimento significativo na utilização desse processo. O incentivo econômico tem sido o aumento dos preços da energia, o que tornou a separação de componentes por destilação um

processo caro e não-econômico. Para tal mistura é geralmente possível encontrar um adsorvente para o qual o fator de separação de adsorção é muito maior do que a volatilidade relativa, de modo que uma separação mais econômica torna-se possível (RUTHVEN, 1984).

As aplicações dessa operação são muito variadas, entre elas pode-se citar: remoção da umidade da gasolina; branqueamento das soluções de açúcar, óleos vegetais e minerais; recuperação de vapores de solventes; recuperação de vitaminas e outros produtos de valor agregado contidos em mostos de fermentação; separação de gases, desodorização de esgotos, cozinhas e sanitários; secagem e desumidificação de gases; entre outros (GOMIDE, 1988).

3.2.2.1 Tipos de adsorção

Existem dois tipos de adsorção, a quimissorção e a fisissorção. Na quimissorção, a elevada energia envolvida na interação entre o adsorvente e o adsorvato é comparável à energia envolvida nas ligações químicas. A quimissorção ocorre geralmente a temperaturas muito mais altas do que a temperatura crítica da molécula a ser adsorvida, por isso, em baixas temperaturas o sistema pode não ter energia térmica suficiente para atingir o equilíbrio termodinâmico, tornando-se um processo lento. As moléculas do adsorvato estão ligadas quimicamente aos pontos ativos na superfície e a adsorção ocorre apenas em monocamada (GOMIDE, 1988; ROUQUEROL; ROUQUEROL; SING, 1999; DABROWSKI, 2001).

Na adsorção física, as forças de atração entre as moléculas do adsorvente e adsorvato são fracas, isso porque geralmente a adsorção física ocorre em multicamadas. A energia envolvida nesse processo é comparável à que acompanha as transformações físicas como a condensação. É um processo reversível que ocorre a uma temperatura mais baixa ou próxima da temperatura crítica da molécula a ser adsorvida. A molécula adsorvida mantém sua identidade mesmo após a dessorção. Isso e a facilidade com que o adsorvente e o adsorvato são separados é o que caracteriza o sucesso do adsorvente industrial, que nesse caso há a possibilidade de se reaproveitar os dois componentes (GOMIDE, 1988; ROUQUEROL; ROUQUEROL; SING, 1999; DABROWSKI, 2001).

Em um mesmo adsorvente, uma substância pode ser adsorvida fisicamente em temperaturas baixas e quimicamente em temperaturas altas. Os dois processos poderão acontecer simultaneamente em temperaturas intermediárias (GOMIDE, 1988; DABROWSKI, 2001).

A adsorção da fase líquida tem sido estudada muito menos extensivamente do que a

adsorção da fase vapor. Não há diferença de princípio entre a adsorção das fases líquida e vapor, uma vez que, termodinamicamente, a concentração de fase adsorvida em equilíbrio com um líquido deve ser precisamente a mesma que está em equilíbrio com o vapor saturado. As diferenças surgem na prática porque na adsorção da fase líquida há uma preocupação, pois as concentrações da fase adsorvida são elevadas, perto do limite de saturação. As isotermas de modelo simples, desenvolvidas principalmente para descrever a adsorção da fase de vapor, com baixas concentrações de adsorvato tornam-se não confiáveis à medida que a saturação é aproximada. Tais modelos são portanto de aplicabilidade muito limitada para a correlação dos dados de adsorção em fase líquida (RUTHVEN, 1984).

3.2.2.2 Cinética de adsorção

Para uma correta avaliação da cinética de adsorção sólido-fluido é preciso levar em consideração todos os fenômenos de difusão e equilíbrio que ocorrem no processo. O processo de adsorção ocorre em quatro etapas principais: (i) transporte do adsorvato presente na solução até a interface da película que circunda as partículas de adsorvente; (ii) difusão do adsorvato através desta película (difusão externa); (iii) difusão do adsorvato no líquido intersticial do adsorvente e superficialmente ao longo dos poros (difusão intrapartícula); (iv) adsorção/dessorção do soluto na/da superfície do adsorvente (BONETTO, 2016; RUSSO et al., 2015; PLASINSKI; RUDZINSKI; PLAZINKA, 2009).

A eficiência de um processo de adsorção pode ser avaliada através da velocidade com que as moléculas do adsorvato são adsorvidas no adsorvente. Diversos modelos foram desenvolvidos para descrever este processo que basicamente foram separados em três categorias (RUSSO et al., 2015):

a) modelos de reação de adsorção (ARM): o fenômeno de adsorção é representado, como uma expressão de taxa de reação. Exemplos: pseudoprimeira e pseudossegunda ordem; reversível de primeira ordem, entre outros.

b) modelos de difusão de adsorção (ADM): onde os caminhos de difusão do sorvato são levados em consideração. Exemplos: difusão externa, difusão intrapartícula, Weber e Morris, entre outros.

c) modelo exponencial duplo (DEM): onde os termos de difusão externa e interna são levados em consideração. Exemplo: Wilczak e Keinath.

Nesta pesquisa serão estudados os modelos adsorção baseados em reações químicas

de pseudoprimeira (Lagergren) e pseudossegunda ordem. Os dois modelos baseiam-se na capacidade de adsorção do sólido e descrevem o comportamento do processo durante todo o período de contato (VASQUES, 2008; SCHNEIDER, 2008).

A cinética de pseudoprimeira ordem foi proposta pela primeira vez no final do século XIX por Lagergren e é apresentada na Equação 1 (SIMONIN, 2016).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

A Equação 1 pode ser solucionada pelo método da separação de variáveis, nas condições limites $q_t(0) = 0$ e $q_t(t) = q_t$, o que origina a Equação 2 (RUSSO et al., 2015):

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2)$$

Ainda, integrando a Equação 1 para as condições de contorno para $t = 0$ até t e $q_t = 0$ até q_t , a mesma pode ser reescrita na forma linear apresentada na Equação 3.

$$\ln\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = k_1 t \quad (3)$$

onde, q_t é a quantidade de soluto adsorvida (g.g^{-1}) no tempo t , q_e é a quantidade de soluto adsorvida (g.g^{-1}) no equilíbrio e k_1 (min^{-1}) é a constante da equação de pseudo-primeira ordem.

A cinética de pseudossegundo ordem foi introduzida em meados dos anos 1980, porém, não foi muito popular até 1999, quando Ho e McKay analisaram uma série de resultados experimentais retirados da literatura e chegaram à conclusão de que "para todos os sistemas estudados, [...] a cinética de pseudo-segunda ordem fornece a melhor correlação dos dados experimentais". A forma mais utilizada da equação da pseudo-segunda ordem é a apresentada por Ho (2004) na Equação 4.

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t)^2 \quad (4)$$

A Equação 4 também pode ser solucionada pelo mesmo método e utilizando os mesmos limites da Equação 3, originando a Equação 5:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (5)$$

Porém, a Equação 4 pode ser rearranjada para obter-se a forma linear (Equação 6):

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (6)$$

onde, q_t é a quantidade de soluto adsorvida (g.g^{-1}) no tempo t , q_e é a quantidade de soluto adsorvida (g.g^{-1}) no equilíbrio e k_2 ($\text{g.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$) é a constante da equação de pseudo-segunda ordem.

3.2.2.3 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção descrevem o fenômeno que rege a retenção de uma substância em meio aquoso em uma fase sólida a uma temperatura constante. Mostra a relação de equilíbrio entre a concentração do fluido e a concentração das partículas adsorventes a uma dada temperatura. Com elas pode-se estimar a quantidade máxima de soluto que o sólido adsorverá, a viabilidade econômica do adsorvente para a purificação do líquido e o comportamento do adsorvente durante o processo de adsorção (SHAW, 1975; ANDIA, 2009; VASQUES, 2008; FOO; HAMEED, 2010).

Diversas expressões matemáticas foram desenvolvidas ao longo dos anos de forma a se adaptarem às diferentes isotermas experimentais, tais como Langmuir, Freundlich, Brunauer–Emmett–Teller, Redlich–Peterson, Dubinin–Radushkevich, Temkin. Segundo Foo e Hameed (2010) essas expressões foram baseadas em três princípios: a cinética onde o equilíbrio de adsorção é definido como um estado de equilíbrio dinâmico, com taxas de adsorção e dessorção iguais; a termodinâmica que fornece uma estrutura de derivação de numerosas formas de modelos de isotermas de adsorção; e a teoria do potencial de adsorção que pressupõe que as moléculas próximas a uma superfície se movem de acordo com um potencial.

A isoterma de Langmuir baseia-se na hipótese de que a adsorção ocorra em uma superfície plana e em monocamada, ou seja, há uma distribuição uniforme das moléculas que são adsorvidas que recobre toda a superfície. Cada molécula do adsorvato é adsorvida por um

único sítio ativo na superfície do adsorvente e, não há a interação entre esta molécula e um sítio vizinho. Ainda, define que cada molécula possui entalpia e energia de ativação de sorção constantes, ou seja, todos os sítios possuem igual afinidade com o adsorvato. Esta isoterma fornece uma relação teórica entre a quantidade de soluto adsorvido na superfície do sólido com a concentração do soluto na solução (SHAW, 1975; RUTHVEN, 1984; FOO; HAMEED, 2010). As formas não linear e linear da isoterma de Langmuir são apresentadas nas Equações 7 e 8, respectivamente.

$$q_e = \frac{K_L Q_m C_e}{1 + K_L C_e} \quad (7)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L Q_m} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (8)$$

onde, C_e é a concentração no equilíbrio (g.L^{-1}), q_e é a quantidade de soluto adsorvida (g.g^{-1}) no equilíbrio, Q_m capacidade de adsorção máxima teórica que corresponde a uma cobertura monocamada (g.g^{-1}) e K_L é a constante da Isoterma de Langmuir (L.g^{-1}).

Uma constante adimensional, comumente conhecida como fator de separação (R_L), define a natureza da adsorção em desfavorável ($R_L > 1$), linear ($R_L = 1$), favorável ($0 < R_L < 1$) ou irreversível ($R_L = 0$) e pode ser representada como mostra a Equação 9.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o} \quad (9)$$

onde, C_o é a concentração de adsorvato inicial (g.L^{-1}) e K_L é a constante da Isoterma de Langmuir (L.g^{-1}).

A isoterma de Freundlich é a primeira relação conhecida que descreve a adsorção não ideal e reversível, não restrita à formação de monocamada. Este modelo empírico pode ser aplicado à adsorção em multicamada. Historicamente, é desenvolvido para a adsorção de carvão ativado, demonstrando que a proporção do adsorvato em uma determinada massa de adsorvente não era constante em diferentes concentrações de solução. Nesta perspectiva, a quantidade adsorvida é a soma da adsorção em todos os sítios, sendo os locais de ligação mais fortes ocupados em primeiro lugar, até que a energia de adsorção seja diminuída exponencialmente após a conclusão do processo de adsorção. Suas equações não linearizada e linearizada são apresentadas nas Equações 10 e 11 respectivamente. A constante de

Freundlich (k_F) está relacionada diretamente com a capacidade de adsorção, o que indica que quanto maior o seu valor, maior será a afinidade do adsorvato pelo adsorvente. O parâmetro empírico $1/n$ está relacionado com a intensidade de adsorção, o qual varia com a heterogeneidade do material. Quando os valores de $1/n$ encontram-se no intervalo de 0,1 a 1,0, o processo de adsorção é favorável (FOO; HAMEED, 2010; SHAW, 1975; RUTHVEN, 1984).

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (10)$$

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (11)$$

onde, C_e é a concentração no equilíbrio (g.L^{-1}), q_e é a quantidade de soluto adsorvida (g.g^{-1}) no equilíbrio, K_F ($\text{g g}^{-1} (\text{g L}^{-1})^{-1/n}$) e n são constantes que dependem da temperatura e estão relacionadas à capacidade e à intensidade de adsorção, respectivamente.

3.2.2.4 Fatores que influenciam no processo de adsorção

A atração entre o adsorvente e adsorvato depende de diversos fatores, tais como as condições da superfície do sólido, o tipo de molécula a ser adsorvida, a pressão, a temperatura, o processo utilizado na produção do adsorvente, viscosidade do óleo, tensão superficial e capilaridade, área superficial específica, grupos funcionais, tempo de contato, tamanho de partícula, massa específica dos adsorventes, porosidade, hidrofobicidade, agitação do meio, entre outros (ZARO, 2014; GOMIDE, 1988).

a) Área superficial específica, porosidade e massa específica do adsorvente: como praticamente todos os adsorventes são sólidos porosos, um parâmetro chave para a caracterização do mesmo é a área superficial específica. A área superficial de um sólido depende principalmente do tamanho de poro presente no mesmo. O tamanho dos microporos, geralmente, é muito próximo do tamanho das moléculas do adsorvato, por isso todos os átomos ou moléculas do adsorvente podem interagir com as espécies do adsorvato. Neste caso, a adsorção em microporos é essencialmente um processo de enchimento de poros em que seu volume é o principal fator de controle. O valor da área superficial de materiais microporosos é muito grande por isso valores de vários metros quadrados por grama não são incomuns. Para os meso e macroporos, a ação das forças de adsorção não ocorrem em todo o

seu volume vazio, mas a uma distância próxima das suas paredes. Portanto, a adsorção em mono e multicamada ocorre sucessivamente na superfície desses poros. Muitas vezes, a adsorção em sólidos macroporosos é negligenciada, pois a área de superfície específica desses sólidos é muito pequena. Quanto maior for a área superficial por unidade de massa do adsorvente, maior será a adsorção. A massa específica de um adsorvente também está relacionada com o tamanho e o volume de poros, pois quanto maior for a porosidade do sólido menor será sua massa específica e assim, maior a área superficial específica (DABROWSKI, 2001; RUTHVEN, 1984).

b) Hidrofobicidade e modificação da superfície do adsorvente: para a utilização dos adsorventes na adsorção de óleos, uma característica importante a ser considerada é a hidrofobicidade ou oleofilicidade do material em questão. Para garantir que o material adsorva apenas o óleo em ambientes aquosos, o mesmo deve ter a capacidade de repelir a água, por isso, em muitos casos, há a necessidade de modificação da superfície do sólido para atingir essa característica.

A hidrofobicidade de um material pode ser avaliada pelo ângulo de contato de uma gota de água depositada na sua superfície. Em geral, a hidrofobicidade é alcançada criando uma estrutura áspera em uma superfície hidrofóbica ou então, modificando uma superfície áspera com materiais com baixa energia livre de superfície, dificultando assim o espalhamento da água. Os materiais não hidrofóbicos podem tornar-se hidrofóbicos por modificações da superfície apropriadas, envolvendo tanto tratamento físico como reações químicas, como por exemplo, adicionando porções apolares à superfície da fibra (CUNHA et al., 2010; FENG et al., 2002).

c) Tensão superficial: conforme Fox, Pritchard e McDonald (2010) “sempre que um líquido está em contato com outros líquidos ou gases, ou com uma superfície gás/sólido, uma interface se desenvolve, agindo como uma membrana elástica esticada e criando tensão superficial”.

d) Tamanho e massa da molécula do adsorvato: moléculas de adsorvato menores tendem a facilitar a difusão do adsorvato no interior do sólido aumentando assim a capacidade de adsorção (VASQUES, 2008).

e) Viscosidade do fluido: a espessura e a dispersão das manchas de óleo, por exemplo, são influenciadas pela viscosidade do fluído. A elevada viscosidade de óleos pesados dificulta a penetração capilar do óleo nos microporos do adsorvente (WEI et al., 2003).

3.2.2.5 Adsorventes

O adsorvente, para ser utilizado em processos de separação, deve possuir uma série de características para ser considerado comercialmente adequado, dentre elas estão: alta capacidade e taxa adsorção, seletividade, alta resistência mecânica, baixa densidade e custo (KARAN, RENGASAMY; DAS, 2011; ADEBAJO et al., 2003; BRANDÃO, 2006).

O adsorvente é um material insolúvel em que moléculas de um líquido ou gás aderem-se a sua superfície, incluindo poros e capilares, sem que o sólido aumente seu volume em 50% a mais que o líquido em excesso (NRT-RRT, 2007).

Diversos materiais podem ser utilizados para a fabricação de adsorventes e estão apresentados a seguir.

a) Inorgânicos minerais: sílica (AHMAD et al., 2009; SILVA, 2015); óxido de ferro nanoestruturado (SILVA; PINEDA; BERGAMASCO, 2015); alumina (FRANCO; CORTÉS; NASSAR, 2014; COSTA; SANTOS; MACIEL, 2015); zeólitas (SANTOS et al., 2014); carvão ativado (SCHNEIDER, 2008; PEREIRA et al., 2014).

b) Orgânicos sintéticos: polietileno (SILVA, 2015), polipropileno (ZARO, 2014);

c) Orgânicos naturais: cana-de-açúcar (BRANDÃO, 2006); resíduos industriais (BENEDET et al., 2014; VASQUES, 2008; BHATNAGAR; SILLANPAA, 2010); semente de mamão (SILVA, ALMEIDA; RODRIGUES, 2015); celulose (CHIN; ROMAINOR; PANG, 2014; KORHONEN et al., 2011); fibras vegetais (FERREIRA, 2009); argilas (ALVES, 2013; PATRÍCIO, HOTZA; NONI Jr, 2014; SILVA, 2015; PEREIRA et al., 2014; HANNA et al., 2005).

A utilização de matérias-primas naturais, como a celulose, ou de resíduos industriais para a fabricação de adsorventes, para a remoção de poluentes da água, apresenta muitas características atraentes, especialmente sua contribuição na redução de custos para a eliminação de resíduos, contribuindo assim para a proteção ambiental (BHATNAGAR; SILLAMPAA, 2010).

3.3 AEROGEL/CRIOGEL

O aerogel, um tipo de adsorvente, é definido pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) como um "composto de um gel sólido microporoso em que a fase dispersa é um gás". De acordo o método utilizado para a produção deste adsorvente, sua

nomenclatura pode ser alterada, porém, as diferentes nomenclaturas não são de comum acordo entre os MESMOS, que por diversas vezes utilizam o termo aerogel independente do processo utilizado. Abaixo são descritas algumas destas nomenclaturas (DU et al., 2013; AEGERTER; LEVENTIS; KOEBEL, 2011; HUSING; SCHUBERT, 1998):

- a) criogel: quando o líquido é removido dos poros por liofilização (descrição no item 3.3.2);
- b) xerogel: quando a secagem do gel úmido, por aumento da temperatura ou diminuição da pressão, gera um grande encolhimento do corpo do gel;
- c) sonogel: a mistura do precursor, solvente e água é reforçada por vibrações ultra-sônicas (sonicação) e assim o gel é obtido;

Embora muitas vezes considerado um produto de alta tecnologia recente, os aerogéis foram sintetizados pela primeira vez por S. Kistler em 1930, sua ideia inicial de aerogel parte de um gel em que o líquido é substituído por ar, sem que haja um encolhimento na estrutura do material. Ele produziu uma variedade de aerogéis de diferentes materiais como sílica, alumina, borracha e derivados de celulose (DU et al., 2013).

Os aerogéis são caracterizados pela sua estrutura altamente porosa, baixa densidade (cerca de 95% do seu volume é ar), baixo teor de sólidos e elevada área superficial. Essas características conferem ao aerogel excelentes propriedades físicas, tais como baixa condutividade térmica, baixo índice de refração, entre outras (HUSING; SCHUBERT, 1998; DU et al., 2013).

Aerogel é uma classe especial de espuma de baixa densidade. Estes materiais têm porosidade contínua e uma microestrutura composta por partículas ou cadeias interconectadas. Devido ao seu grande volume de poros, as suas propriedades de resistência são muito baixas (menos de 1 MPa) (GAVILLON, 2007).

3.3.1 Preparação dos aerogéis

Alguns termos referentes à preparação dos aerogéis são definidos abaixo para uma melhor compreensão (HUSING; SCHUBERT, 1998):

- a) sol: em um coloide sol as partículas (fase dispersa, 1-1000nm) estão dispersas em um líquido (meio de dispersão);

b) gel: um tipo de esponja, com uma rede tridimensional sólida (meio de dispersão), cujos poros são preenchidos por outra substância (geralmente um líquido – fase dispersa);

c) hidrogéis: quando os géis são preparados por condensação ou hidrólise, a fase líquida consiste de água ou álcool, esses géis úmidos formados são então chamados de hidrogéis ou alcoolgéis;

A principal rota para a produção de aerogéis é a síntese sol-gel, envolvendo uma reação de reticulação de precursores químicos. O processo de preparação dos aerogéis possui três etapas principais, como pode ser visto na Figura 3. Esses três passos podem determinar a estrutura do aerogel e influenciar em suas propriedades e aplicações (DU et al., 2013; INNERLOHINGER; WEBER; KRAFT, 2006).

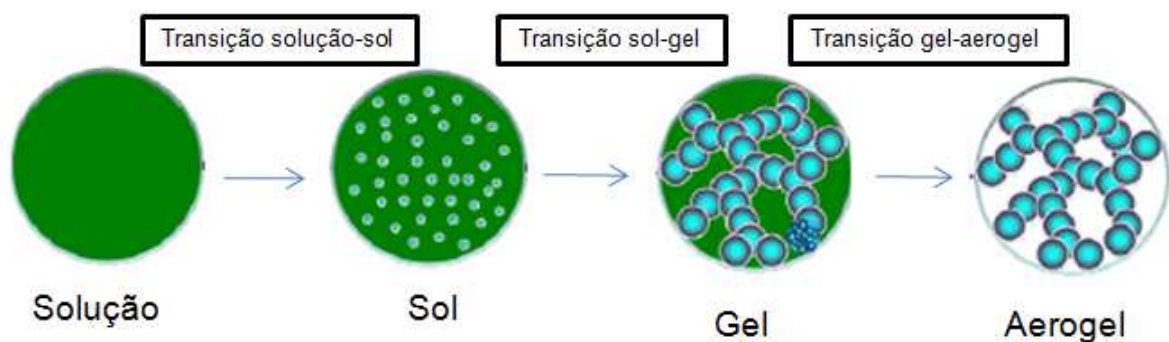


Figura 3 - Processo de preparação do aerogel (Adaptado de Du et al., 2013).

a) Transição solução-sol: partículas de sol são formadas na solução precursora espontaneamente ou catalisada por meio de reações de hidrólise e de condensação;

b) Transição sol-gel (geleificação): as partículas do sol são reticuladas e hierarquicamente montadas num gel molhado com uma estrutura coerente;

c) Transição gel-aerogel (secagem): o solvente no interior do gel úmido é repellido pelo ar, sem dano grave estrutura.

3.3.2 Secagem dos aerogéis

Há diversos métodos para a secagem dos aerogéis incluindo: secagem supercrítica, natural, por troca de solvente, superfície modificada, liofilização, entre outras. A principal preocupação durante a secagem do material é o encolhimento dos poros, que deve ser evitado (BUCHTOVÁ; BUDTOVA, 2016; DU et al., 2013; HUSING; SCHUBERT, 1998).

Na secagem supercrítica, o solvente é colocado no seu estado supercrítico, e, portanto, não há interface líquido/gás nos poros durante a secagem, o que evita tensões superficiais e retração no aerogel. Este processo preserva melhor a estrutura do aerogel, levando à formação de mesoporos e pequenos macroporos (BUCHTOVÁ; BUDTOVA, 2016; HUSING; SCHUBERT, 1998; DU et al., 2013).

Na liofilização também denominada criosecagem, a substituição do solvente (geralmente água) por ar é feita através de sublimação, ou seja, a água previamente congelada (estado sólido) passa para o estado gasoso sem passar pelo estado líquido. A liofilização é realizada em condições de temperatura e pressão abaixo do ponto triplo, para permitir a sublimação do gelo. O processo completo é realizado à baixa temperatura e pressão, portanto é adequado para a secagem de compostos termolábeis. O tipo e a velocidade de congelamento têm grande efeito na estrutura final do material porque a distribuição dos poros depende do tamanho e da localização dos cristais de gelo formados. É um processo que evita a utilização de produtos químicos e é largamente utilizado nas indústrias de alimentos e farmacêutica, porém também pode ser utilizado na produção dos aerogéis (GANESAN et al., 2016; NAKAGAIATO; KONDO; TAKAGI, 2013; NIREESHA et al., 2013; TERRONI et al., 2013).

Os passos envolvidos na liofilização começam a partir da preparação da amostra seguida por congelamento, secagem primária e secagem secundária, para se obter o produto seco final com o teor de umidade desejado. Inicialmente, o material deve ser congelado a fim de transformar a fase aquosa em cristais de gelo. No decorrer do congelamento há a concentração crescente do líquido remanescente. À medida que a suspensão líquida torna-se mais concentrada, a sua viscosidade aumenta induzindo a inibição de cristalização adicional. Este líquido altamente concentrado e viscoso solidifica, produzindo uma fase cristalina, amorfa ou cristalina-amorfa (NIREESHA et al., 2013; ABDELWAHED et al., 2006).

Na etapa seguinte a amostra é submetida ao vácuo (10^{-4} a 10^{-5} atm) e baixa temperatura (-20 a -45°C), isto permite que o solvente congelado sublima sem passar pelo estado líquido, um processo conhecido como sublimação (NIREESHA et al., 2013; TERRONI et al., 2013).

Zanini (2016) avaliou as propriedades morfológicas, químicas, físicas, térmicas, hidrofóbicas e oleofílicas de aerogéis de celulose obtidos pelos métodos de secagem supercrítica e liofilização. O autor concluiu que a obtenção de aerogéis por liofilização apresenta melhores resultados em relação à densidade aparente, porosidade, resistência a compressão e capacidade de sorção, quando comparado aos aerogéis obtidos pela secagem supercrítica.

3.3.3 Matérias-primas dos aerogéis/criogéis

Durante as últimas décadas, por avanços na síntese de aerogel e suas tecnologias de secagem, emergiram diferentes tipos de aerogéis/criogéis, incluindo inorgânicos sintetizados a partir de óxidos metálicos de silício, titânio, alumínio, zircônia, entre outros; e orgânicos provenientes de poliuretano, poliestireno, carbono (ou seja, grafite, nanotubos de carbono, grafeno) e fibras naturais como a celulose (MALEKI, 2016).

Diversos materiais podem ser utilizados na fabricação de aerogéis/criogéis com o objetivo de utilizá-los para sorção de óleo. Os aerogéis de sílica também são utilizados em derramamentos de óleos e solventes orgânicos; no entanto, a fragilidade desses aerogéis é um desafio a suprimir. Recentemente, os aerogéis de nanotubos de carbono têm demonstrado uma melhor capacidade de sorção que outros materiais, de 80 a 180 vezes sua massa inicial. Embora estes materiais possuam propriedades interessantes, é desejável identificar materiais amplamente abundantes, renováveis e sustentáveis para aplicações ambientais (KORHONEN et al., 2011). O Quadro 1 apresenta algumas matérias-primas utilizadas na produção de aerogéis para adsorção de óleos, assim como a capacidade de adsorção de cada aerogel. De acordo com os dados apresentados neste quadro, nota-se que os aerogéis/criogéis de celulose possuem uma capacidade de adsorção de petróleo e seus derivados na mesma proporção que os aerogéis de sílica e carbono.

Quadro 1 - Capacidade de adsorção de diferentes materiais adsorventes.

Material do aerogel	Capacidade de sorção (g.g⁻¹)	Adsorvato	Referência
Celulose	95	óleo motor 5W40	Feng et al., 2015.
Celulose (jornal)	12,0-22,0	resíduo de óleo motor, óleo vegetal, óleo lubrificante	Jin et al., 2015.
Celulose/TiO ₂	28	petróleo	Chin; Romainor; Pang, 2014
Grafeno/CNT	21,0-35,0	gasolina, óleo vegetal, solventes orgânicos	Kabiri et al., 2014.
Grafeno/tri-isocianato	16,9	óleo bruto	Li; Wang; Liu, 2012.
Jornal carbonizado	29-51	óleos diversos, solventes orgânicos	Han et al., 2016.
Sílica	11,7-15,1	óleo vegetal, óleo motor 10W30, petróleo leve	Wang et al., 2012.
Sílica modificado com MTMS	13,82-18,55	diesel, petróleo, querosene	Rao; Hegde; Hirashima, 2007.

As mantas de polipropileno, material comercialmente utilizado para adsorção de petróleo, possui capacidade de adsorção entre 3 e 11 gramas de petróleo por gramas de sólido seco (TEAS et al., 2001; WEI et al., 2003; WU et al., 2014). Esta capacidade apresenta-se inferior a dos materiais relatados no Quadro 1.

Nguyen et al. (2014) utilizaram resíduos de papel para produzir um aerogel de celulose. O material foi preparado através da adição de NaOH/ureia e adição de metiltrimetoxisilano (MTMS) seguido de secagem por liofilização. A microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (FEG-MEV) revelou a estrutura macroporosa do material. Os testes de adsorção em água e óleo mostraram que os aerogéis têm elevadas capacidades de adsorção de líquido, entre 18 e 20 vezes o seu próprio peso, e podem ser facilmente reutilizados por uma simples compressão para remover o líquido adsorvido. O aerogel mostrou boa flexibilidade e propriedades mecânicas. A condutividade térmica encontrada para o aerogel verde confirma que é um excelente material alternativo para aplicações de isolamento térmico.

3.3.4 Aerogéis/criogéis de celulose

A celulose é uma fonte orgânica atraente para preparação de aerogel. Géis de celulose podem ser obtidos por diferentes meios, tais como desintegração da celulose, biossíntese de nanofibras de celulose bacteriana ou a partir da regeneração das nanofibras de celulose. Os aerogéis de celulose regenerada foram um dos primeiros aerogéis preparados por Kistler que substituiu a fase líquida do aerogel com propanol, submetendo-o à secagem supercrítica. O fino diâmetro das fibras de celulose e a sua estrutura bem preservada após a secagem supercrítica dá aos aerogéis uma elevada área superficial interna (cerca de $120-284 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) (SEHAQUI; ZHOU; BERGLUND, 2011).

A literatura apresenta aerogéis/criogéis de celulose com excelentes propriedades, tais como, baixa massa específica, elevada porosidade e área superficial, baixa condutividade térmica, elevada resistência mecânica e capacidade de adsorção de óleos, entre outros.

Segundos estudos relatados na literatura, a principal aplicação dos aerogéis/criogéis de celulose é para a adsorção de petróleo e derivados (FENG et al., 2016; HAN et al., 2016; JIN et al., 2015; XIAO et al., 2015; NGUYEN et al., 2014; CHIN; ROMANOIR; PANG, 2014; KORHONEN et al., 2011; CERVIN et al., 2012). Devido a sua elevada porosidade, os aerogéis/criogéis de celulose também foram estudados para ser utilizados como isolante

térmico e acústico (JIMÉNEZ-SAELICES et al., 2017; FENG et al., 2016; NGUYEN et al., 2014).

Modificações físicas nos aerogéis de celulose podem melhorar as propriedades físicas do mesmo, como por exemplo, modificar sua estrutura, melhorar as propriedades mecânicas do aerogel e sua permeabilidade a gases e líquidos (GANESAN et al., 2016).

3.3.4.1 Celulose

A celulose é o polímero natural mais abundante na Terra, é o principal constituinte da parede celular das plantas e, também, está presente em bactérias, fungos, algas e mesmo em animais. É o polímero orgânico mais comum e é considerada uma fonte quase inesgotável de matéria-prima para a crescente demanda por produtos ambientalmente corretos e biodegradáveis. Além disso, é oriunda de um ciclo natural, utilizando a luz solar, sendo assim um recurso natural renovável (O'SULLIVAN, 1997; KLEMM et al., 2005; SEHAQUI, 2011). A madeira pode ser definida como um biocompósito poroso, hidratado e tridimensional composto por uma rede interligada de celulose, hemicelulose e lignina. A madeira continua a ser a principal fonte de matéria-prima para o processamento da celulose, que contém 40-45% de celulose nas árvores de folhas largas e 38-50% nas coníferas. Este polímero está presente em diversos tipos de vegetação, com um teor que varia de 15 a 99%. Cerca de 80% da produção mundial de celulose é utilizada para a fabricação de papel e cartão. Os 20% restantes são utilizados para a fabricação de celulose regenerada para fibras têxteis e derivados de celulose (KLEMM et al., 1998 apud GAVILLON, 2007).

Em 2016, o Brasil produziu aproximadamente 18,8 toneladas de celulose, 98% do volume de celulose produzido é originário das florestas plantadas de *Pinus* sp. e *Eucaliptus* sp. (IBÁ, 2017). As fibras de celulose obtidas de cada uma dessas espécies possuem diferenças entre si, as originárias da espécie *Pinus* sp. são nomeadas fibras longas pois possuem um comprimento de 2 a 5 mm, são utilizadas na fabricação de embalagens e papel cartão devido a sua maior resistência mecânica. As fibras obtidas a partir do *Eucaliptus* sp. chamadas fibras curtas possuem comprimento de 0,5 a 2 mm, têm resistência inferior à fibra longa, alta maciez e boa absorção, são utilizadas para fabricação de papéis para imprimir e escrever e com fins sanitários (LAROVIATTI, 2015).

A Figura 4 mostra a estrutura molecular da celulose como um polisacarídeo gerado a partir da repetição de moléculas β -D-glucopiranoose, é uma cadeia polimérica extensa com um

grande número de hidroxilas (KLEMM et al., 2005).

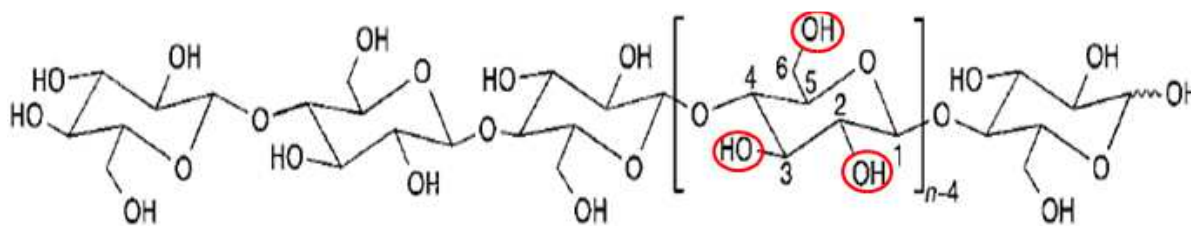


Figura 4 – Formula Estrutura molecular da celulose ($n=DP$, grau de polimerização) (Fonte: KLEMM et al., 2005).

As hidroxilas, localizadas em C2 e C3, e o grupo CH_2OH localizado em C6 (destacadas na Figura 5) estão em posição equatorial, enquanto os átomos de hidrogênio estão em posições axiais. Esta configuração torna-os adequados para a formação das ligações de hidrogênio (garantem a cadeia de celulose uma rigidez considerável), particularmente com as moléculas de água, que pode ser completamente ligadas à celulose. No entanto, a celulose não pode ser fundida ou dissolvida em solventes comuns, devido às suas fortes ligações de hidrogênio intramolecular e intermolecular. O comprimento da cadeia de celulose expresso no número de constituinte AGU (grau de polimerização DP, que é o número de unidades de monômero na cadeia de um polímero) varia com a origem e ao tratamento da matéria-prima. No caso da polpa de madeira, os valores são tipicamente de 300 a 1700 (KLEMM et al., 2005; GAVILLON, 2007).

A cadeia de celulose tem três grupos hidroxila livres por unidade de glucose, possibilitando a formação das ligações de hidrogênio intra e intermoleculares que são importantes para a sua estrutura semi-cristalina. Domínios cristalinos e estados sólidos muito organizados coexistem com regiões amorfas desordenadas (Figura 5). Por isso, as regiões amorfas são mais suscetíveis ao ataque de reagentes, enzimas ou até mesmo a absorção da água. A relação entre as regiões cristalina e amorfa determina o índice de cristalinidade (IC) da celulose. As regiões cristalinas tem um papel estrutural, enquanto as regiões amorfas têm propriedades viscoelásticas (LENGOWSKI, 2012; GAVILLON, 2007).

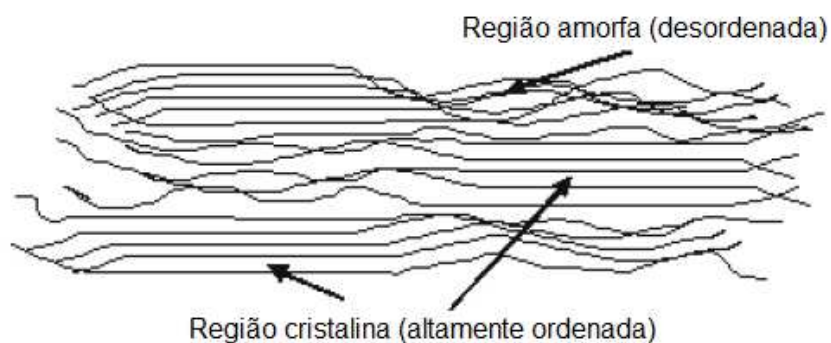


Figura 5 - Microfibrilas de celulose (Adaptado de GAVILLON, 2007).

As hidroxilas livres da celulose que formam ligações de hidrogênio intra e inter molecular explicam os vários arranjos cristalinos. O grau de cristalinidade depende da origem e o tratamento aplicado à celulose. Pode ser estimado por difração de raios-X de acordo com a intensidade relativa de certos picos. Os vários estados cristalinos de celulose, ocorrem de acordo com o arranjo das ligações de hidrogênio, a posição paralela ou antiparalela das cadeias de celulose e os parâmetros de unidade cristalina (O'SULLIVAN, 1997; GAVILLON, 2007; KLEMM et al., 2005).

3.3.4.1.1 Mercerização

Jonh Mercer, em 1844, descobriu o processo de mercerização que consiste em tratar a fibra de algodão com uma solução alcalina concentrada de soda cáustica. Quando a celulose é mergulhada numa solução alcalina forte tal como soda cáustica ou hidróxido de lítio, a fibra de celulose incha a várias extensões dependendo do tipo e da concentração do álcali, e também da temperatura. O processo de mercerização aumenta a capacidade da fibra de absorver o corante, melhora as reações com uma variedade de produtos químicos, aumenta a resistência e o alongamento das fibras e também aumenta a estabilidade dimensional das fibras. A mercerização induz à transformação irreversível da estrutura cristalina de celulose nativa ou celulose I em celulose II. Durante o primeiro passo desta transformação, o NaOH penetra em áreas amorfas de celulose, que coexistem com cristalitos. Isto resulta na formação de Na-celulose I sem movimentos importantes de cadeias e um efeito de luz nas zonas cristalinas. Gradualmente, as áreas cristalinas de celulose I diminuem em benefício da formação de celulose cristalina de soda. O processo descrito acima pode ser visualizado na Figura 6 (GAVILLON, 2007).

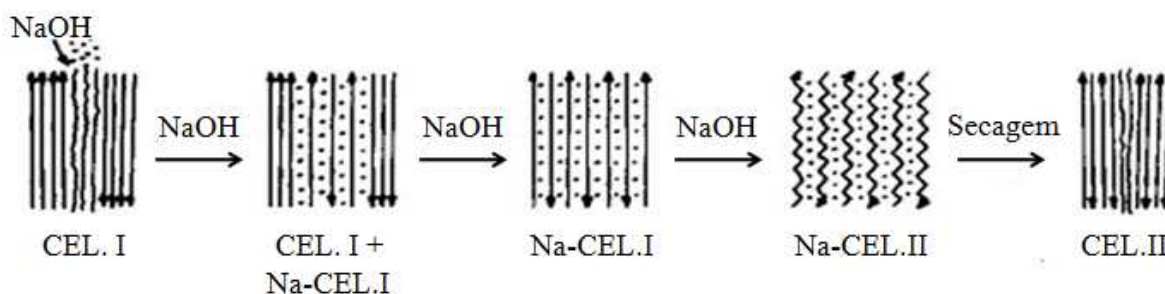


Figura 6 - Possível mecanismo do processo de mercerização (Fonte: OKANO & SARKO, 1985).

Em 1939, Sobue, Kiessig e Hess (1939 apud GAVILLON, 2007, p.69-70) estudaram a influência da temperatura na ação da solução de hidróxido de sódio em fibras de celulose nativa. Quando as fibras de celulose são embebidas em NaOH aquoso em várias concentrações, é produzida uma série de alcalino-celuloses cristalinas. Com base na difração de raios-X, Sobue classificou essas estruturas como Na-celulose I, II, III, IV, V e Q mostrando a formação destas diversas sodaceluloses como uma função da concentração de hidróxido de sódio (0% a 45%) e temperatura (-20°C a +100°C). Sobue, Kiessig e Hess deram uma atenção especial à estrutura cristalina Na-celulose Q que ocorre numa pequena região de concentração de NaOH (7 a 10%) e temperatura (-6°C a +1°C). Nesta região, as fibras têm uma transparência vítrea e incham consideravelmente.

Gavillon e Budtova (2008) produziram aerogéis através de dissolução de celulose em NaOH/água seguido de geleificação, regeneração de celulose e secagem em condições supercríticas. Os autores verificaram a influência da temperatura e tempo de gelificação, da concentração e tipo de celulose na porosidade e microestrutura do aerogel, além de avaliarem a influência da regeneração da celulose. Os pesquisadores concluíram que a porosidade depende fortemente das condições de regeneração (temperatura e acidez do banho), e praticamente não depende de condições de gelificação e DP da celulose.

Em uma pesquisa realizada por Wan et al. (2015) quatro tipos de materiais vegetais incluindo palha de trigo, fibra de bambu, papel de filtro e algodão foram empregados para fabricar aerogéis de celulose por meio de um pré-tratamento químico, dissolução em NaOH/polietileno glicol, congelamento e descongelamento, regeneração e liofilização. Os quatro aerogéis exibiram a estrutura cristalina da celulose II, cujos índices de cristalinidade diminuiriam significativamente em comparação com as matérias-primas correspondentes, devido ao tratamento com NaOH durante a dissolução. Além disso, os aerogéis de celulose modificados pelo metilclorosilano adsorveram 13,5-20,6 vezes a massa seca do aerogel, estes aerogéis apresentaram maior área específica e volume de poros.

3.3.4.1.2 Modificação da superfície das fibras de celulose

A superfície das fibras de celulose apresenta um grande número de grupos hidroxilas, concedendo à fibra elevada polaridade e alta sorção de água. Uma abordagem fácil e eficaz para resolver este problema é encontrar meios de reduzir a energia superficial das fibras ou torná-las hidrofóbicas. Devido a esta abundância de grupos hidroxilas, diferentes modificações químicas são realizadas para permitir a adsorção de diferentes tipos de poluentes a partir de soluções aquosas (HOKKANEN; BHATNAGAR; SILLANPAA, 2016; PAN et al.; 2013).

Alguns métodos estudados para a modificação da superfície das fibras com a finalidade de promover a hidrofobização do material celulósico são: esterificação, oxidação, eterificação, silanização, entre outros. A modificação de superfície por silanos é um método atrativo para mudar o caráter hidrofílico para hidrofóbico da celulose, em virtude do custo e simplicidade de operação. No processo de silanização, há a formação de silanol pela hidrólise do silano, que em seguida, reage com o grupo hidroxila da fibra formando ligações covalentes quimicamente estáveis na superfície da fibra, enquanto que os grupos vinil, presentes no silano, ficam livres para interagirem com óleos e polímeros. Após o tratamento, as ligações (silano-fibra) formadas na interface agem como um sistema de separação, impedindo que a fibra interaja com a água presente no meio, quando a mesma é utilizada para sorção de óleo em um sistema heterogêneo (ABDELMOULEH et al., 2002; ISLAM; ALAM; ZOCCOLA, 2013; KHALIL et al., 2014).

Este método foi utilizado por Zanini et al. (2016), Jin et al. (2015), Feng et al. (2015), Xiao et al. (2015), Nguyen et al. (2014), Zhang et al. (2014), Lee et al. (2014), Nguyen et al. (2013) e Cervin et al. (2012). Estes autores utilizaram a silanização com o propósito de hidrofobizar a superfície da celulose para a utilização na adsorção de petróleo e seus derivados.

Zanini et al. (2016) testaram quatro metodologias de silanização, com temperatura e agitação variáveis, para avaliar a influência destas condições na silanização dos aerogéis com MTMS. Os aerogéis de celulose da espécie *Eucalyptus sp.* foram produzidos em uma concentração de 3% (m/v) de celulose e 2% (m/m) de MTMS. Segundo os autores, a metodologia mais eficiente para a obtenção de aerogéis oleofílicos utilizou a agitação mecânica a 500 rpm e secagem no forno durante 2 h a 70°C. Os mesmos ainda concluem que a fibrilação mecânica e os subsequentes processos de liofilização foram bem sucedidos e

foram obtidos aerogéis lamelares nanoestruturados. O aerogel hidrofóbico adsorveu até 16 vezes o sua própria massa de óleo em meio aquoso, com uma eficiência de aproximadamente 88% na remoção de óleo.

Cervin et al. (2012) variou a concentração de nanofibras de celulose (CNF) de 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0% em massa para a produção dos aerogéis através da liofilização. Octiltriclorosilano foi utilizado para a hidrofobização do material através da deposição a vapor. Os autores obtiveram elevada porosidade (acima de 99%), independente da concentração de nanofibras de celulose e da massa específica dos aerogéis que variou de 0,004 até 0,014 g.cm⁻³ para os aerogéis de 0,5 e 2,0% de CNF. O adsorvente obtido pelos autores é hidrofóbico pois o ângulo de contato obtido foi próximo de 150°. A área superficial específica diminui com o aumento da concentração de CNF, 42 m².g⁻¹ para 0,5% de CNF e 11 m².g⁻¹ para 2,0% de CNF.

Aerogéis de fibras de celulose recicladas de resíduos de papel e aditivo *Kymene* foram sintetizados por Feng et al. (2015) através da dispersão das fibras por sonicação. A suspensão obtida foi então congelada a -19°C por 24 h e em seguida liofilizada por 2 dias a -98°C. A modificação das fibras foi realizada pela deposição a vapor de MTMS por 3 h a 70°C. Os autores concluem que sua metodologia avançada e econômica de produção de aerogéis de celulose reciclada, a partir de resíduos de papel foi desenvolvida com sucesso. Após revestido com MTMS, os aerogéis de celulose exibiram excelentes capacidades de adsorção de óleo e super-hidrofobicidade, ambas estáveis por mais de cinco meses.

Outro método simples para a preparação de um aerogel hidrofóbico é a utilização do dióxido de titânio para o revestimento da superfície do sólido. Chin, Romainor e Pang (2014) e Korhonen et al. (2011) obtiveram uma capacidade de adsorção entre 28 e 30 vezes a massa seca do aerogel e ângulos de contato superiores a 90°.

3.3.4.1.3 Nanocelulose

Segundo Holister (2002) a Nanotecnologia refere-se à compreensão e manipulação de materiais em nanoescala (<100 nm). Materiais celulósicos que possuem ao menos uma dimensão na escala nanométrica são nomeados nanocelulose. De uma maneira única, essa nanocelulose combina propriedades importantes da celulose - como a hidrofiliabilidade, a ampla capacidade de modificação química e a formação de morfologias de fibras semicristalinas versáteis - com características específicas dos materiais em Nanotecnologia: características

principalmente causadas pela grande área superficial destes materiais. Com base nas suas dimensões, funções e métodos de preparação, que por sua vez dependem principalmente da fonte celulósica e as condições de tratamento, as nanoceluloses podem ser classificadas em três principais subcategorias: nanocristais de celulose (CNC), nanofibras de celulose (CNF) e nanocelulose bacteriana ou microbiana (NCB) (KLEMM et al., 2011). A Figura 7 apresenta as CNF e CNC, obtidas a partir de fibras de madeira.

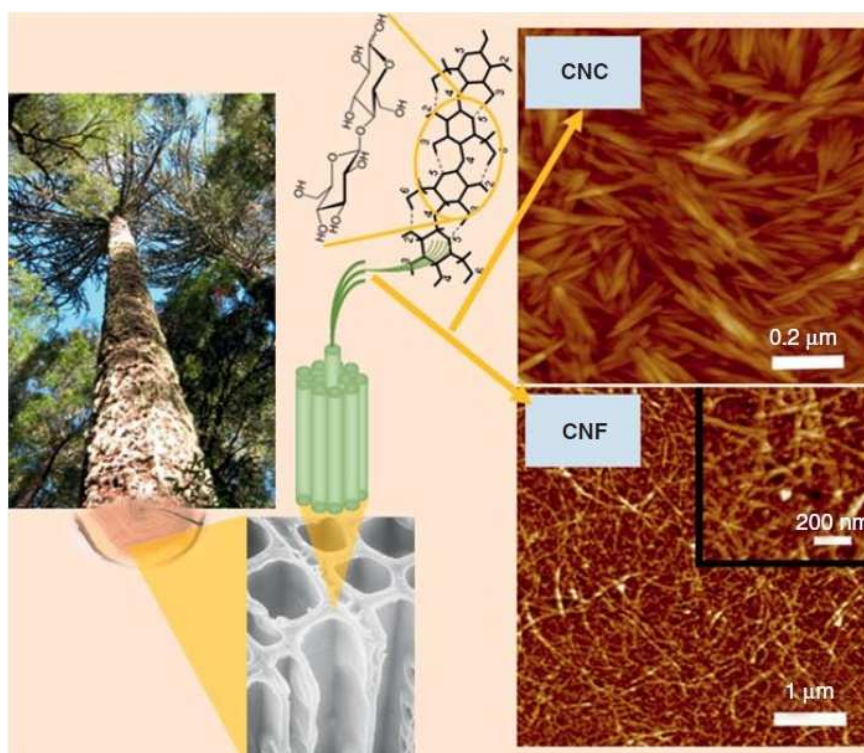


Figura 7 - CNF e CNC obtidas a partir de fibras de madeira (Fonte: Zhang et al., 2013).

As CNF são compostas por microfibras ou agregados de celulose que são isoladas, a partir de madeira ou subprodutos agrícolas por métodos mecânicos. O primeiro processo de desintegração data da década de 1980, quando Turbak submeteu uma suspensão de pasta de madeira a forças de cisalhamento elevadas, passando várias vezes por um homogeneizador. Durante este processo, a ação de vaivém da válvula, juntamente com a grande queda de pressão e do impacto com a válvula resultou na fibrilação da celulose, onde uma dispersão aquosa contendo nanofibras de celulose com um diâmetro de 25-100 nm foi obtida. Propriedades como elevada área superficial, baixa densidade, elevada resistência mecânica, entre outras são atribuídas à escala nanométrica das fibras. Métodos mais eficazes para a extração dessas nanofibras estão sendo estudados, tais como tratamento biológico; oxidação mediada pelo reagente *N*-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (TEMPO) na superfície das

microfibrilas e um subsequente tratamento mecânico; eletrofiação mecânica e química; e, tratamento com ultrassom. Dentre esses métodos, o ultrassom é considerado como uma das ferramentas mais poderosas na síntese de materiais nanoestruturados, o efeito químico do ultrassom é causado por cavitação acústica, o que gera pontos localizados temperaturas muito altas (> 5000 K), pressões (> 20 MPa), e taxas de aquecimento / arrefecimento (> 1010 K.s⁻¹). Tais condições extremas fornecem uma plataforma única para romper o forte vínculo das ligações de hidrogênio nas moléculas de celulose permitindo a desintegração das nanofibras (XIAO et al., 2015; SEHAQUI, 2011; ZHANG et al., 2013).

As microfibras consistem principalmente de celulose cristalina ligada umas as outras por pequenas regiões amorfas (conforme mostrado na Figura 8). Quando produzidas por desfibrilação mecânica geram uma desintegração da parede celular modificando as propriedades estruturais e da superfície, e também a sua dimensão. Durante este processo, as fibras são forçadas entre duas pedras, onde devido o contato com as superfícies duras e as tensões cíclicas repetidas resultam na desfibrilação das fibras (LENGOWSKI, 2012; KALIA et al., 2014). Este processo é utilizado por diversos autores para a obtenção de micro e nanofibras de celulose (IWANOMOTO; NAKAGAIATO; YANO, 2007; ZANINI et al., 2016), em alguns casos, tratamentos químicos ou enzimáticos são utilizados juntamente com a desfibrilação mecânica para um maior rendimento na obtenção dessas nanofibras (RAMBABU et al.; 2016; QING et al., 2013).

Tarrés et al. (2016) produziram aerogéis de celulose adivinda de uma polpa de Eucalyptus branqueada. Três diferentes formas de obtenção de nanofibras foram testadas: oxidação mediante ao reagente 2,2,6,6-tetrametil-piperidina-1-oxil (TEMPO), hidrólise enzimática e fibrilação mecânica. Os autores concluíram que os aerogéis produzidos pela fibrilação mecânica da celulose apresentam comportamento mais adequado que os demais no que se refere a maior ângulo de contato e capacidade de adsorção de óleo em estado estático e dinâmico. Ainda, que esses aerogéis são uma forte alternativa aos atuais adsorventes seletivos de óleo devido à sua biodegradabilidade, leveza, biocompatibilidade, capacidade de adsorção de óleo e baixo custo.

Devido a diversos estudos relacionados ao desenvolvimento de materiais adsorventes provenientes de fontes renováveis e tendo como objetivo reduzir o custo de produção, o diferencial deste trabalho é o desenvolvimento de um criogel de celulose obtido a partir da fibrilação mecânica sem a utilização de solventes, apresentando caráter hidrofóbico/oleofílico.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

A celulose utilizada no presente trabalho foi fornecida pela empresa Trombini (Fraiburgo – SC). O tipo de celulose utilizado foi a fibra longa não branqueada (FLNB) da espécie *Pinus elliottii*.

Os reagentes: hidróxido de sódio (NaOH) P.A. ($\rho = 2.130 \text{ kg.m}^{-3}$) e o ácido acético (CH_3COOH) P.A. ($\rho = 1.050 \text{ kg.m}^{-3}$) foi adquiridos da Neon Comercial e o metiltrimetoxissilano (MTMS) 98% ($\rho = 955 \text{ kg.m}^{-3}$) foi adquiridos da Sigma–Aldrich®. O petróleo bruto foi fornecido pela Refinaria Alberto Pasqualini (Canoas - RS) e o óleo motor SAE20W50 da empresa Ipiranga Petroquímica.

4.2 METODOLOGIA

4.2.1 Preparação dos criogéis de celulose

A Figura 8 apresenta o fluxograma básico da produção dos criogéis. A explicação de cada etapa do processo é detalhada nos itens 4.2.1.1 ao 4.2.1.4.

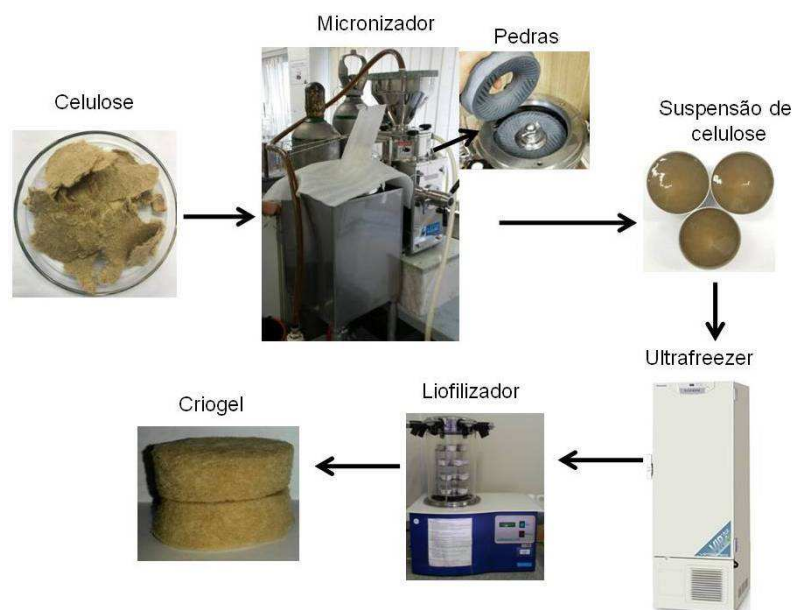


Figura 8 – Fluxograma básico da preparação dos criogéis de celulose.

4.2.1.1 Preparação da suspensão de celulose

A celulose de fibra longa não branqueada recebida do fornecedor foi picotada manualmente. Em seguida obteve-se uma suspensão com água destilada e celulose a uma concentração de 1,5% (m/m). Essa suspensão foi colocada em um micronizador de pedras Masuko Sangyo - modelo MKCA6-2J (Japão) para a realização da moagem das fibras e então a desintegração das fibras macroscópicas da celulose em nanofibras. A moagem foi realizada pela passagem da suspensão por duas pedras, onde a pedra superior é estacionária e a inferior rotatória, as pedras foram mantidas em uma rotação de 2500 rpm e sem espaço entre elas, e também pela circulação da suspensão, com o auxílio de uma bomba centrífuga de rotor aberto. O tempo de moagem da celulose foi de 5 h (ver Apêndice A).

Dois tratamentos químicos foram realizados: a adição de MTMS (através de dois métodos distintos) e a adição de NaOH. Em ambos os tratamentos, alguns parâmetros (capacidade de adsorção, resistência à compressão, ângulo de contato, entre outros) foram testados em busca da melhor condição entre eles. Cada um dos tratamentos está descrito nos itens 4.2.1.2 e 4.2.1.3, respectivamente. Inicialmente a suspensão de celulose foi centrifugada (4500 rpm por 5 min) e o sobrenadante separado do precipitado. Os reagentes foram adicionados sempre ao sobrenadante e, após a homogeneização completa, o sobrenadante foi misturado ao precipitado.

4.2.1.2 Adição de metiltrimetoxissilano (MTMS)

Dois métodos de silanização foram utilizados:

(i) Adição de MTMS à suspensão de celulose: inicialmente o pH do sobrenadante foi medido e ajustado para 3,0 com ácido acético P.A. Em seguida, foi adicionado 1,0 e 2,0% (m/m) de MTMS e mantido sob agitação mecânica por 5 min. Ao precipitado foi adicionado, gota a gota, o sobrenadante, e então a suspensão foi agitada a 500 rpm por 1 h, seguida de manutenção na estufa a 70°C por 2 h. Por fim, foram pesados 40 g da suspensão de celulose e acondicionada em moldes cilíndricos. As amostras foram então congeladas em um ultra freezer a -80°C e depois liofilizadas (item 4.2.1.4). O método utilizado para a adição de MTMS à suspensão de celulose foi baseado no método utilizado por Zanini et al. (2016), Zhang et al. (2014) e Lee et al. (2014);

(ii) Adição de MTMS por deposição a vapor: 40 g da suspensão de celulose foram acondicionadas em moldes cilíndricos e congeladas em um ultra freezer a -80°C e liofilizadas (item 3.2.1.4). Após a liofilização, o criogel foi então suspenso, por uma tela, em um béquer contendo 2,0 mL de MTMS e isolado dentro de outro béquer por 48 h em estufa a 70°C . O método utilizado para a adição de MTMS à suspensão de celulose foi baseado no método utilizado por Nguyen et al. (2014), Jin et al. (2015), Feng et al. (2015) e Cervin et al. (2012).

4.2.1.3 Adição de hidróxido de sódio

No tratamento com NaOH foi avaliado se a adição do aditivo proporciona uma melhor resistência mecânica ao criogel. Ao sobrenadante foi adicionado 4 e 8% (m/m) de NaOH e mantido sob agitação mecânica até a dissolução completa do reagente. O sobrenadante e o precipitado foram deixados na geladeira por cerca de 3 h para reduzir a temperatura dos mesmos. A mistura foi realizada em um banho termostatizado com solução hidroalcoólica a -11°C por 2 h com agitação mecânica de 1000 rpm. Ao final da mistura, aproximadamente 50 mL da suspensão foi colocada em um béquer e deixada na estufa a 70°C por 24 h para a formação do gel. O método utilizado para a adição de NaOH foi baseado no método utilizado por Gavillon (2007).

4.2.1.4 Processo de secagem por liofilização

Após o tratamento químico, para cada amostra foram pesados 40 g da suspensão de celulose e acondicionados em moldes cilíndricos. As amostras foram congeladas em um ultrafreezer da marca Panasonic – Série PRO MDF a -80°C por 72 h. A liofilização foi realizada em um liofilizador da marca Lio Top – Modelo L101 (Brasil), as amostras foram colocadas em uma câmara e submetidas ao vácuo e a temperatura de -40°C por cerca de 70 h para a sublimação do gelo e secagem total do criogel.

4.2.2 Caracterização dos criogéis

4.2.2.1 Determinação da massa específica

A massa específica é definida como a massa da amostra dividida pelo seu volume. A espessura e a altura do criogel foram medidos em quintuplicata utilizando um paquímetro

eletrônico marca Fowler – Modelo Pro-Max Electronic Caliper 54-200-777-1 para calcular o volume do mesmo. A massa do aerogel foi medida em uma balança Ohaus® AS200. A massa específica foi calculada, utilizando-se a Equação 12 (SESCOUSSE; GAVILLON; BUDTOVA, 2011; SEHAQUI, ZHOU; BERGLUND, 2011).

$$\rho_{criogel} = \frac{m_c}{v_c} \quad (12)$$

onde, $\rho_{criogel}$ é a massa específica do criogel (g.cm^{-3}), m_c a massa do criogel (g) e v_c o volume do criogel (cm^3).

4.2.2.2 Determinação da porosidade

A porosidade dos criogéis foi determinada, também em quintuplicata, pelo método apresentado por Sehaqui, Zhou e Berglund (2011) e Fu et al. (2016), utilizando a Equação 13.

$$Porosidade (\%) = \left(1 - \frac{\rho_{criogel}}{\rho_{celulose}}\right) \times 100 \quad (13)$$

onde, $\rho_{criogel}$ é a massa específica do criogel (g.cm^{-3}) e $\rho_{celulose}$ é a massa específica da celulose (g.cm^{-3}). A massa específica da celulose, calculada conforme o item 4.2.2.1, é de $0,532 \text{ g.cm}^{-3}$.

4.2.2.3 Microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (MEV-FEG)

A morfologia do criogel foi avaliada por MEV-FEG, utilizando um microscópio da marca Tescan - modelo FEG Mira 3 (República Tcheca). Essa análise também possibilita a visualização dos diâmetros das fibras. Pelo fato de o criogel ser produzido por um material não-condutor foi necessário realizar uma deposição de ouro sob as amostras por cerca de 1 min. A tensão de aceleração utilizada nessa análise foi de 15 kV.

4.2.2.4 Difração de raios X (DRX)

DRX é uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos. A análise foi realizada em um difratômetro da marca Shimadzu - modelo XRD-6000 (Japão). A faixa analisada foi de $2\theta = 2^\circ$ a 30° , com passo de $0,05^\circ$ e tempo de integração de 2 s. A cristalinidade da celulose foi calculada, utilizando a Equação (14). Este método foi baseado na pesquisa realizada por Peng et al. (2013).

$$CrI = \left(\frac{I_{200} - I_{am}}{I_{200}} \right) \times 100 \quad (14)$$

onde, CrI o índice de cristalinidade (%); I_{200} é o valor da intensidade máxima do pico do plano (2 0 0), localizado no ângulo de difração $2\theta \sim 22,5^\circ$; I_{am} é a intensidade do vale entre os picos correspondentes aos planos (2 0 0) e (1 1 0), no ângulo de difração de $2\theta \sim 18^\circ$.

4.2.2.5 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR foram realizadas em um espectrofotômetro Nicolet IS10 Termo Scientific (EUA), cada espectro foi obtido por 32 varreduras, com número de onda compreendido entre 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} por Reflexão Total Atenuada (ATR) com cristal de diamante.

4.2.2.6 Ensaio de compressão

Devido ao formato irregular de alguns criogéis, os ensaios de resistência à compressão foram realizados em um equipamento Q800 AT DMA, marca TA Instruments (EUA), com um *clamp* de compressão de placas paralelas. As amostras (10 corpos de prova) para o teste foram cortadas em cubos de $1,0 \text{ cm}^3$, a taxa de compressão de $3,0 \text{ N.min}^{-1}$ até a força máxima de 18,0 N devido ao limite do equipamento.

4.2.2.7 Ângulo de contato

Segundo Aegerter, Leventis & Koebel (2011), o ângulo de contato é um dos métodos utilizados para medir o grau de hidrofobicidade de uma superfície. Uma superfície é considerada hidrofóbica se tiver um ângulo de contato superior a 90° . O ângulo de contato foi medido nos criogéis com e sem tratamento químico de MTMS. Eles foram colocados sob uma

placa de *Petry*, em ambiente a $25 \pm 2^\circ\text{C}$ e umidade relativa de $60 \pm 5\%$. Em seguida adicionou-se uma gota de água destilada sobre os mesmos, em três pontos aleatórios da superfície do criogel (Figura 9), registrou-se a imagem com uma câmara fotográfica digital, em intervalos de 15 min, pelo período de 30 min. As imagens obtidas foram analisadas pelo programa *Surftens*. Para os criogéis com adição de NaOH não foram realizados os ensaios de ângulo de contato, pois o NaOH não hidrofobiza as fibras de celulose, ou seja, a gota de água adicionada a esses criogéis é adsorvida pelo mesmo.

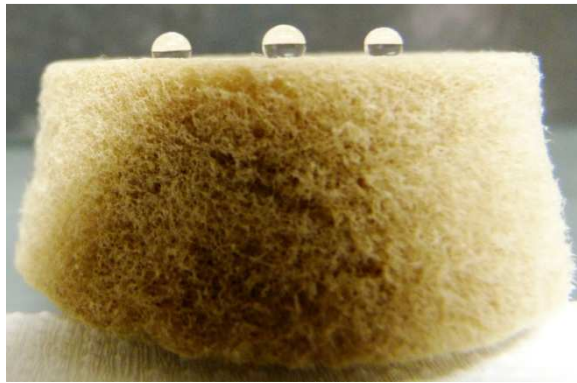


Figura 9 – Ensaio de ângulo de contato.

4.2.2.8 Capacidade de adsorção máxima teórica e experimental

Em materiais porosos, é possível calcular o volume disponível, dentro da estrutura porosa, a ser preenchido pelo óleo e, conseqüentemente, a capacidade de adsorção máxima teórica para o mesmo. Esta capacidade foi calculada, utilizando-se a Equação 15 apresentada por Zimmermann (2016). A mesma não considera fatores externos, tais como a dessorção do óleo após a retirada do sistema, o óleo na superfície da espuma, e a viscosidade do óleo.

$$CSMT = \frac{\left[v_{criogel} \rho_{\text{óleo}} \left(1 - \frac{\rho_{criogel}}{\rho_{celulose}} \right) \right] - m_{criogel}}{m_{criogel}} \quad (15)$$

onde, CSMT a capacidade de sorção máxima teórica (g.g^{-1}); $v_{criogel}$ é o volume do criogel (cm^3); $\rho_{\text{óleo}}$ é a massa específica do óleo (g.cm^{-3}); $\rho_{criogel}$ é a massa específica do criogel (g.cm^{-3}); $\rho_{celulose}$ é a massa específica da celulose de origem (g.cm^{-3}) e $m_{criogel}$ é a massa do criogel (g).

Para avaliar a capacidade de adsorção máxima experimental, o ensaio de capacidade de adsorção de petróleo foi realizado, em triplicata, em meio homogêneo (petróleo), medindo

a massa de petróleo adsorvida pelo criogel pelo tempo de 0,25; 0,5; 1; 3; 5; 10; 15; 20; 30 e 60 min. Para este ensaio foram utilizados 100 g de petróleo. A capacidade de adsorção (C_{ads}) foi calculada com a Equação 16.

$$C_{ads} = \frac{m_f - m_o}{m_o} \quad (16)$$

onde, m_f é a massa do criogel após o ensaio (g) e m_o a massa do criogel inicial (g).

4.2.2.9 Ensaios de adsorção em meio homogêneo e heterogêneo de curta duração estático

Para avaliar a capacidade de adsorção dos criogéis foram realizados ensaios de adsorção em meio homogêneo (petróleo ou água) e heterogêneo (água/óleo), conforme adaptação a norma F726-12 da American Society of Testing and Materials (ASTM, 2012). Os criogéis foram previamente pesados e colocados em um recipiente contendo óleo/água suficiente para que pudessem flutuar livremente. Discorridos 15 min, os criogéis foram retirados e suspensos por 30 s (tempo de dessorção determinado no item B.2 do Apêndice B) para eliminar o excesso de líquido, e em seguida pesados. A capacidade de adsorção foi calculada com a Equação 16. Os ensaios foram realizados em triplicata e ambiente controlado a $23 \pm 2^\circ\text{C}$.

4.2.2.10 Ensaios de adsorção em meio heterogêneo de curta duração dinâmico

A capacidade de adsorção dos criogéis em estado dinâmico foi realizada conforme o método apresentado no item 4.2.3.3. O equipamento utilizado foi um shaker modelo Certomat® U e câmara Certomat® H – marca Sartorius (Alemanha). As condições de ensaio foram: temperatura 24°C e velocidade de 100 rpm. Este equipamento foi utilizado para simular a movimentação das ondas do mar e assim avaliar a capacidade de adsorção do criogel. Os ensaios foram realizados em triplicata e ambiente controlado a $23 \pm 2^\circ\text{C}$.

4.2.2.11 Cinética de adsorção em meio heterogêneo

O estudo da cinética de adsorção do petróleo foi realizado em meio heterogêneo, em triplicata, onde avaliou-se a capacidade de adsorção do criogel em função do tempo de

contato. O tempo de contato foi determinado pelo resultado encontrado no ensaio do item 4.2.3.4. Para a realização do ensaio de adsorção foi utilizada uma massa de petróleo de 2,5; 10; 17,5; 25; 27,5 e 30 g de petróleo em 100 mL de água destilada, em ambiente controlado a $23 \pm 2^\circ\text{C}$. Essas concentrações foram escolhidas de forma a representar uma capacidade de remoção de petróleo do meio entre 10 e 120% da capacidade de sorção máxima teórica. A capacidade de adsorção do material no tempo t foi calculada pela Equação 16.

Para determinar as constantes da taxa de adsorção e capacidade de adsorção no equilíbrio foram utilizadas as equações cinéticas de pseudo-primeira (Equação 2) e pseudo-segunda ordem (Equação 5).

4.2.2.12 Cinética de dessorção em meio heterogêneo

O estudo da cinética de dessorção do petróleo foi realizado em meio heterogêneo, onde se avaliou a capacidade de retenção de petróleo do criogel em função do tempo de contato. A dessorção foi medida variando o tempo de 0,25; 0,5; 1; 3; 5; 10; 15; 20; 30 e 60 min. O criogel foi mantido suspenso para que assim o fluido em excesso pudesse escorrer. A capacidade de dessorção do material no tempo t foi calculada pela Equação 16.

4.2.2.1 Isoterma de adsorção

O estudo das isotermas de adsorção do petróleo foi realizado em meio heterogêneo (óleo/água) com uma massa de petróleo de 2,5, 10, 17,5, 25, 27,5 e 30 g de petróleo em 100 mL de água. Essas concentrações foram escolhidas de forma a representar uma capacidade de remoção de petróleo do meio entre 10 e 120%. As isotermas foram construídas a partir da análise da relação entre a quantidade de petróleo adsorvido no equilíbrio e a concentração final de petróleo, também no equilíbrio, utilizando os modelos de Langmuir (Equações 7 e 8) e Freundlich (Equações 10 e 11). Os ensaios foram realizados em ambiente controlado a $23 \pm 2^\circ\text{C}$.

4.2.2.2 Poder calorífico superior

O poder calorífico superior da celulose foi mensurado pelo método desenvolvido no Laboratório de Bioprocessos (LeBio) da Universidade de Caxias do Sul baseado na norma

ASTM D5865 (PERONDI, 2017). O ensaio utiliza pastilhas de ácido benzóico (pastilha padrão) e pastilhas produzidas, em duplicata, com ácido benzóico e a amostra a ser testada na proporção de 70:30 (m/m). Para a formação da pastilha, o material é prensado juntamente com um fio de tungstênio, utilizado para iniciar a combustão da pastilha. A pastilha é disposta em uma bomba calorimétrica (marca VEB, número 08, modelo 1031) e o ensaio inicia-se com a combustão da mesma. A variação da temperatura é medida em função do tempo até que a mesma estabilize. O poder calorífico superior (PCS) é calculado pela Equação 17.

$$PCS = \frac{\Delta T C_a F_c (L_o - L_f)(W_{\acute{a}c} m_{\acute{a}c})}{m_{amostra}} \quad (17)$$

sendo, ΔT a variação de temperatura ($^{\circ}C$); $C_{\acute{a}gua}$ a capacidade térmica da água ($cal.^{\circ}C^{-1}$); F_c o fator de correção do calor de combustão do arame ($cal.cm^{-1}$); L_o e L_f comprimento inicial e final do fio (cm); $W_{\acute{a}c}$ o calor de combustão do ácido benzóico ($cal.g^{-1}$); $m_{\acute{a}c}$ e $m_{amostra}$ massa (g) de ácido benzóico e da amostra na pastilha, respectivamente.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As caracterizações da celulose utilizada na produção dos criogéis e do petróleo utilizado nos ensaios de capacidade de adsorção estão apresentadas no Apêndice C.

5.1 ADIÇÃO DE METILTRIMETOXISSILANO (MTMS)

Os criogéis receberam a nomenclatura dependendo do método de silanização, conforme é apresentada na Tabela 2.

Tabela 2 - Nomenclatura dos criogéis.

Amostra	Método de silanização
FLNB	-
FLNB-1S	adição de MTMS a suspensão com concentração de 1% (m/m) de MTMS
FLNB-2S	adição de MTMS a suspensão com concentração de 2% (m/m) de MTMS
FLNB-D	deposição a vapor

5.1.1 Caracterização

Os valores calculados em relação à massa específica e porosidade do criogel são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Massa (g), volume (cm³), massa específica (g.cm⁻³) e porosidade (%) do criogel.

Criogel	Massa (g)	Volume (cm ³)	Massa específica (g.cm ⁻³) ¹	Porosidade (%) ²
FLNB e FLNB-D	0,351	22,645	0,017	96,86
FLNB-1S	0,554	23,406	0,025	95,31
FLNB-2S	0,736	23,134	0,030	94,27

Legenda: FLNB (criogel sem tratamento); FLNB-1S (criogel com adição à suspensão de celulose de 1,0% (m/m) de MTMS); FLNB-2S (criogel com adição à suspensão de celulose de 2,0% (m/m) de MTMS) e FLNB-D (criogel com deposição a vapor de MTMS).

Nota: 1- desvio padrão inferior a 0,01 g.cm⁻³ e 2 - desvio padrão inferior a 1%.

Observa-se que a massa específica dos criogéis variou entre 0,017 e 0,030 g.cm⁻³, enquanto que a porosidade, não apresenta diferenças relevantes entre os criogéis. Os criogéis FLNB e FLNB-D possuem a mesma massa específica e porosidade, 0,017 g.cm⁻³ e 96,86%, pois a deposição a vapor do MTMS não alterou a massa e o volume dos mesmos. Além disso,

a modificação da superfície das fibras com MTMS, no criogel FLNB-D, foi realizada após a secagem do material, o que não modifica a estrutura do mesmo.

Através do método de adição do silano à suspensão de celulose, Zhang et al. (2014) obtiveram uma massa específica de $0,005 \text{ g.cm}^{-3}$ e porosidade de 99,7%, para a adição de 2,1% de MTMS. Por deposição a vapor do MTMS, Cervin et al. (2012), obtiveram $0,011 \text{ g.cm}^{-3}$ e 99,3%, Nguyen et al. (2014) $0,04 \text{ g.cm}^{-3}$ e 94,8%. Para os aerogéis sem tratamento (FLNB), Fu et al. (2016) encontraram $0,055 \text{ g.cm}^{-3}$ e 96,46% de massa específica e porosidade, respectivamente.

Utilizando resíduos de jornal e trimetilclorosilano (TMCS) para a deposição a vapor, Jin et al. (2015) obtiveram $0,020 \text{ g.cm}^{-3}$ e $0,029 \text{ g.cm}^{-3}$ para os aerogéis sem e com tratamento químico, respectivamente, e uma porosidade de aproximadamente 96,8% para todas as amostras. Han et al. (2016) obtiveram uma massa específica muito próxima a encontrada no presente trabalho ($0,0185 \text{ g.cm}^{-3}$), utilizando resíduos de jornal e TMCS.

A Figura 10 mostra os espectros de FTIR obtidos do MTMS e dos criogéis após o tratamento químico, em comparação com a amostra sem tratamento (FLNB). As atribuições das bandas estão apresentadas na Tabela 4.

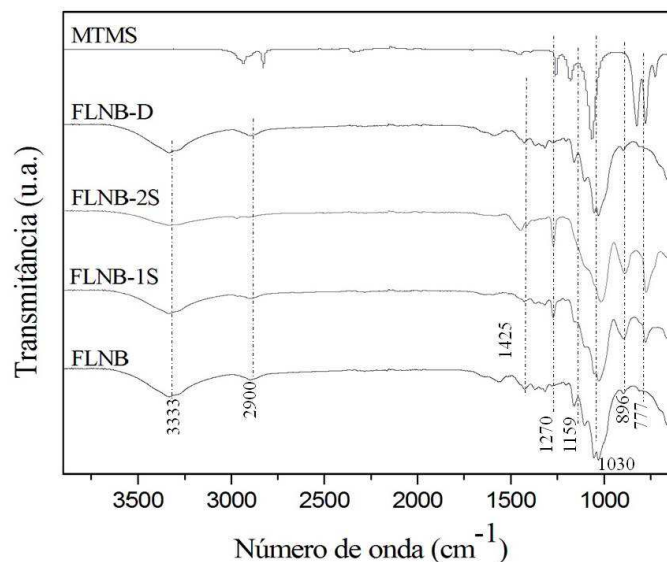


Figura 10 - Espectros de FTIR dos criogéis FLNB, FLNB-1, FLNB-2, FLNB-D e MTMS.

Legenda: MTMS (metiltrimetoxissilano); FLNB (criogel sem tratamento); FLNB-1S (criogel com adição à suspensão de celulose de 1,0% (m/m) de MTMS); FLNB-2S (criogel com adição à suspensão de celulose de 2,0% (m/m) de MTMS) e FLNB-D (criogel com deposição a vapor de MTMS).

Tabela 4 – Atribuição das bandas de FTIR dos criogéis FLNB, FLNB-1S, FLNB-2S, FLNB-D e MTMS.

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição	Referência
3700-3000	$\nu_{\text{O-H}}$	Zanini et al. (2016); Xiao et al. (2015); Lee et al. (2014)
2900	$\nu_{\text{C-H}}$	Zanini et al. (2016); Xiao et al. (2015); Lee et al. (2014)
1425	ν_{CH_2}	Zanini et al. (2016); Lee et al. (2014)
1270	$\nu_{(\text{CH}_3)}$	Zanini et al. (2016)
1159	$\nu_{\text{C-O-C}}$ (β -glicosídica)	Zanini et al. (2016); Xiao et al. (2015)
1030	$\delta_{\text{C-O}}$ C6 da celulose	Zanini et al. (2016); Fu et al. (2016); Xiao et al. (2015); Lee et al. (2014)
896 (970-850)	δ β -glicosídica do anel de glicose da celulose	Xiao et al. (2015)
777 (830-730)	$\nu_{\text{Si-C}}$	Zanini et al. (2016)

Nota: ν = estiramento e δ = deformação.




De acordo com Lee et al. (2014), a ausência de bandas de absorção nas regiões de 1509 cm⁻¹ e 1735 cm⁻¹ indicam a ausência de lignina e hemicelulose no criogel, respectivamente.

Segundo Xiao et al. (2015), as bandas de absorção da ligação de O-H enfraqueceram-se quando o criogel modificado com metiltrimetóxisilano tornou-se hidrofóbico, com menos moléculas de água adsorvidas. Devido a este tratamento, os grupos OH também foram substituídos por grupos OSi(CH₃)₃ de MTMS para tornar os criogéis hidrofóbicos.

5.1.2 Ângulo de contato

Os resultados obtidos para o ângulo de contato realizado para os criogéis estudados, apresentados na Tabela 5, mostram valores 120° a 129°, por isso as superfícies podem ser consideradas hidrofóbicas. O criogel FLNB-2S forneceu uma superfície mais hidrofóbica que as amostras restantes, devido ao maior ângulo de contato (129,18°).

Tabela 5 - Ângulo de contato dos criogéis após o tratamento químico.

Amostra	Fotografia do ensaio	Ângulo de contato
FLNB-1S		$120,77^\circ \pm 3,41$
FLNB-2S		$129,18^\circ \pm 3,49$
FLNB-D		$125,90^\circ \pm 1,86$

Legenda: FLNB-1S (criogel com adição à suspensão de celulose de 1,0% (m/m) de MTMS); FLNB-2S (criogel com adição à suspensão de celulose de 2,0% (m/m) de MTMS) e FLNB-D (criogel com deposição a vapor de MTMS).

Xiao et al. (2015) e Jin et al. (2015) obtiveram um ângulo de 135° , utilizando a deposição a vapor com diferentes organossilanos. Para Zanini et al. (2016), o ângulo de contato encontrado foi de 133° e para Zhang et al. (2014) 105° , utilizando o método de adição do MTMS à suspensão. Feng et al. (2015) obtiveram aerogéis super hidrofóbicos (ângulo de contato aproximadamente 150°) utilizando fibras de celulose recicladas e MTMS como reagente para a hidrofobização.

Diferentes tratamentos podem ser utilizados para modificar a superfície das fibras, Han et al. (2016) pirolizaram o aerogel produzido com resíduos de jornal para torná-lo hidrofóbico e obtiveram um ângulo de contato de 132° . Korhonen et al. (2011) e Chin; Romainor e Pang (2014), utilizaram dióxido de titânio para criar um revestimento hidrofóbico e oleofílico para os aerogéis à base de nanocelulose. Tarrés et al. (2016) utilizou o aditivo dímero de alquilceteno (AKD) para promover a hidrofobização das fibras de celulose advindas de uma polpa de *Eucalyptus* branqueada. Com uma concentração de 6% em massa de AKD, os autores obtiveram um ângulo de contato de 142° , após 60 s de ensaio.

Na Figura 11 pode-se visualizar o comportamento do criogel, com e sem tratamento químico em contato com a água e o petróleo. Para o criogel sem tratamento químico (FLNB) não foi possível mensurar o ângulo de contato, pois a água é rapidamente adsorvida pelo material.

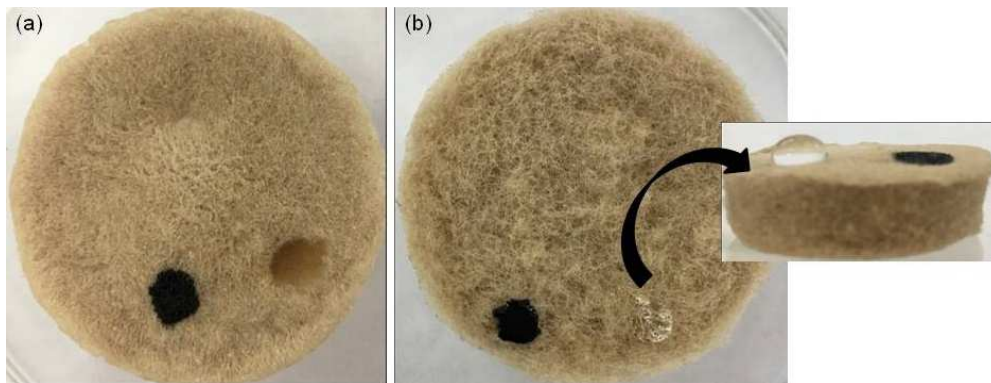


Figura 11 - (a) FLNB e (b) FLNB-D em contato com a água e o óleo.
Legenda: FLNB (criogel sem tratamento) e FLNB-D (criogel com deposição a vapor de MTMS).

No criogel sem tratamento (FLNB), ambas as gotas são adsorvidas rapidamente, porém na FLNB-D apenas a de petróleo é adsorvida, mostrando que a hidrofobização da superfície das fibras de celulose, após o tratamento com MTMS, foi alcançado. A modificação da superfície das fibras com MTMS aumentou em média 125° o ângulo de contato das amostras.

5.1.3 Capacidade de adsorção homogênea e heterogênea

Testes de adsorção foram realizados para avaliar a capacidade de adsorção de petróleo dos criogéis estudados. A Figura 12 mostra a comparação dos resultados obtidos nos testes de adsorção homogênea (petróleo ou água) e heterogênea (petróleo/água).

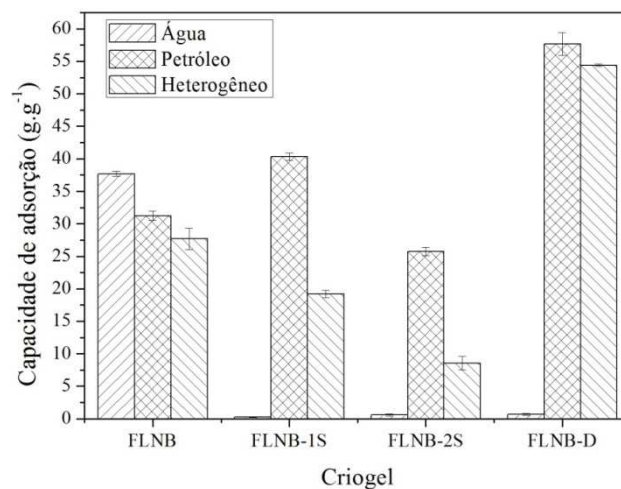


Figura 12 - Capacidade de adsorção dos criogéis.

Legenda: FLNB (criogel sem tratamento); FLNB-1S (criogel com adição à suspensão de celulose de 1,0% (m/m) de MTMS); FLNB-2S (criogel com adição à suspensão de celulose de 2,0% (m/m) de MTMS) e FLNB-D (criogel com deposição a vapor de MTMS).

Analisando os dados obtidos na Figura 12, observa-se que o criogel FLNB, o qual não possui nenhum tratamento químico, adsorve elevada quantidade de água, cerca de 37 g.g^{-1} , quando comparado aos demais que adsorvem menos de 1 g.g^{-1} . A água adsorvida pelos criogéis com tratamento deve-se apenas à quantidade exposta à superfície do mesmo durante o ensaio.

O criogel FLNB-D apresentou a maior capacidade de adsorção de petróleo, tanto em meio homogêneo (apenas petróleo) quanto em meio heterogêneo, $57,68 \pm 1,76$ e $54,40 \pm 0,21 \text{ g.g}^{-1}$ respectivamente. A capacidade de adsorção encontrada para essa amostra é em média 90% maior que para FLNB ($31,25 \pm 0,74 \text{ g.g}^{-1}$ para adsorção de petróleo em meio homogêneo e $27,68 \pm 1,64 \text{ g.g}^{-1}$ para adsorção heterogênea).

Para o criogel FLNB-1S a capacidade de adsorção de petróleo em meio homogêneo foi de $40,31 \pm 0,58 \text{ g.g}^{-1}$ e $19,18 \pm 0,56 \text{ g.g}^{-1}$ para adsorção heterogênea. O criogel FLNB-2S adsorveu menos petróleo que as demais amostras ($25,75 \pm 0,64 \text{ g.g}^{-1}$ em meio homogêneo e $8,57 \pm 1,0 \text{ g.g}^{-1}$ em meio heterogêneo). Apesar de ter sido o criogel com maior ângulo de contato, o FLNB-2S apresentou uma capacidade de adsorção inferior aos demais. Uma explicação plausível para isso é que a diluição do MTMS na suspensão de celulose não foi completa, ou seja, a quantidade de silano utilizada estaria em excesso, assim às moléculas do silano não interagiram totalmente com as hidroxilas da celulose formando o “filme” de silano apenas em algumas regiões do criogel.

Nguyen et al. (2014) obtiveram uma capacidade de adsorção de óleo motor de aproximadamente 17 g.g^{-1} , utilizando um aerogel produzido com celulose reciclada de resíduos de papel. Segundo estudos realizados por Feng et al. (2015), quanto menor a concentração de celulose utilizada, maior foi a capacidade de adsorção do aerogel, porém o mesmo possuiu uma estrutura mais fraca e desintegrou-se facilmente após a adsorção do óleo. Para aerogéis utilizando 0,5% de celulose reciclada de resíduo de papel, os autores obtiveram uma capacidade de adsorção de óleo motor de $62,6 \text{ g.g}^{-1}$ enquanto que para amostras com 1,0% de celulose a capacidade foi de $45,9 \text{ g.g}^{-1}$. Zanini et al. (2016) produziram um aerogel com 3,0% de celulose e obtiveram uma capacidade de adsorção de óleo motor de $16,78 \text{ g.g}^{-1}$. A capacidade de adsorção dos diferentes aerogéis depende das características da superfície do aerogel, assim como as propriedades dos líquidos testados, a densidade, a tensão superficial e a hidrofobicidade entre os dois materiais.

A capacidade de adsorção do criogel FLNB-D foi superior a encontrada por outros autores utilizando diferentes materiais, tais como fibras de polipropileno, 10 g.g^{-1} (WU et al.,

2014); algodão, 30 g.g^{-1} (SINGH et al., 2013); espuma de poliuretano (PU) modificada com nanofios de MnO_2 , $4\text{-}36 \text{ g.g}^{-1}$, dependendo do óleos ou solventes (ZHANG et al., 2017).

Conforme observado na Figura 13, o criogel FLNB-D, mesmo após estar saturado com o petróleo adsorvido, permanece flutuando sobre a água, devido a sua baixa massa específica e hidrofobicidade, facilitando sua remoção. Na comparação das Figuras 13(B) e 13(C) percebe-se a retirada do petróleo da superfície da água, cerca de 84% do petróleo adicionado a água é recuperado pelo *criogel*.

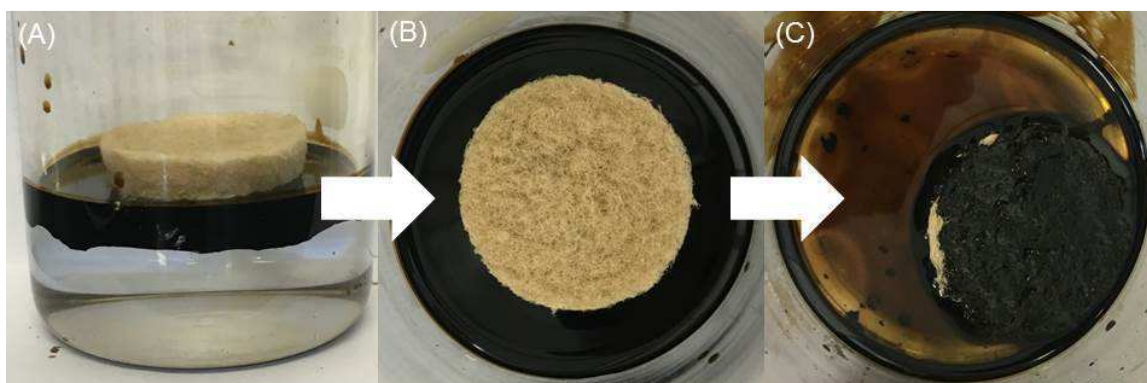


Figura 13 - (A) Ensaio de sorção homogênea para *criogel* FLNB-D. (A) Vista lateral do béquer, (B) vista superior do béquer com tempo de ensaio de 0 minutos e, (C) vista superior do béquer com tempo de ensaio de 15 minutos.

Legenda: FLNB-D (criogel com deposição a vapor de MTMS).

Na adição do organossilano à suspensão de celulose, os grupos hidroxilas presentes no mesmo reagem com as hidroxilas presentes nas superfícies das fibras, ligando-se covalentemente a elas. Na deposição a vapor, as moléculas do precursor (MTMS) são depositadas na superfície do substrato (fibras de celulose) formando uma espécie de filme. Este método tende a ser mais simples e efetivo, pois necessita apenas da exposição do substrato e precursor a uma temperatura próxima a de ebulição do precursor (SONG; ROJAS, 2013).

5.2 ADIÇÃO DE HIDRÓXIDO DE SÓDIO

Com a adição do hidróxido de sódio, os criogéis receberam a nomenclatura conforme é apresentado na Tabela 6.

Tabela 6 - Nomenclatura dos criogéis.

Amostra	Concentração de NaOH (% m/m)
FLNB	0,0
FLNB-4H	4,0
FLNB-8H	8,0

5.2.1 Caracterização dos criogéis

Os valores calculados em relação à massa específica e porosidade dos criogéis são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Massa (g), volume (cm³), massa específica (g.cm⁻³) e porosidade (%) do criogel.

<i>Criogel</i>	Massa (g)	Volume (cm ³)	Massa específica (g.cm ⁻³) ¹	Porosidade (%) ²
FLNB	0,351	22,645	0,017	96,86
FLNB-4H	0,868	22,593	0,038	92,77
FLNB-8H	0,531	10,752	0,049	90,64

Legenda: FLNB (criogel sem tratamento); FLNB-4H (criogel com adição de 4,0% (m/m) de NaOH) e FLNB-8H (criogel com adição de 8,0% (m/m) de NaOH).

Nota: 1- desvio padrão inferior a 0,01 g.cm⁻³ e 2 - desvio padrão inferior a 1%.

Os resultados obtidos para massa específica e porosidade variaram de 0,017 a 0,053 g.cm⁻³ e de 90,64 a 96,86%, respectivamente como mostra a Tabela 6. Os valores encontrados no presente trabalho foram próximos aos encontrados por Nguyen et al. (2014), densidade de 0,040 g.cm⁻³ e porosidade de 94,8% para o aerogel com adição de 1,9% de NaOH e 10% de uréia, Zanini et al. (2015) obtiveram 0,0644 g.cm⁻³ e 91% para o aerogel com adição de 2% de NaOH, Ganesan et al. (2016) conseguiram 0,29 g.cm⁻³ e 94,3% para o aerogel de celulose dispersa em tiocianato de cálcio, Gavillon e Butnova (2008) obtiveram uma porosidade de 96% e densidade de 0,14 g.cm⁻³ com a adição de 7,6% de NaOH.

A Figura 14 apresenta os criogéis FLNB, FLNB-4H e FLNB-8H em vista superior, lateral e corte transversal.

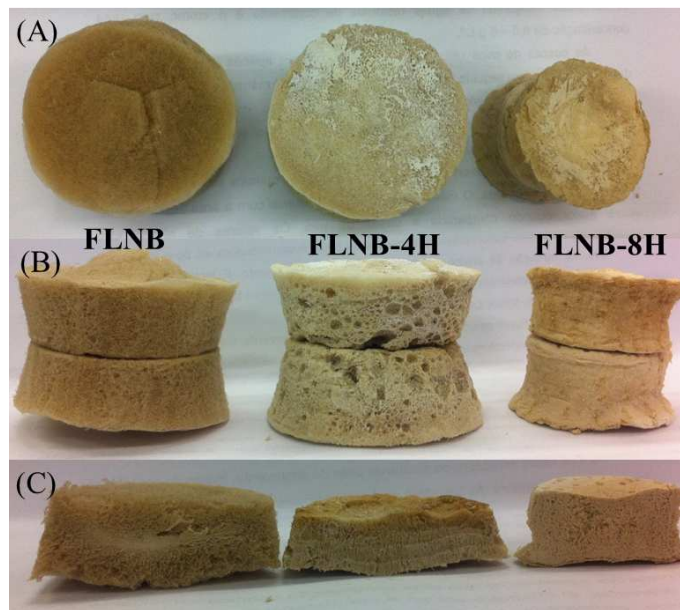


Figura 14 – Fotografia dos criogéis FLNB, FLNB-4H e FLNB-8H em (A) vista superior, (B) vista lateral e (C) corte transversal

Legenda: FLNB (criogel sem tratamento); FLNB-4H (criogel com adição de 4,0% (m/m) de NaOH) e FLNB-8H (criogel com adição de 8,0% (m/m) de NaOH).

Analisando as fotografias apresentadas na Figura 14, percebe-se, visualmente, que ao aumentar a concentração de NaOH há uma maior compactação das fibras em relação a amostra sem adição do álcali. O criogel FLNB-8H apresentou uma retração de cerca de 50% em seu volume (conforme dados apresentados na Tabela 6), tornando a estrutura do criogel menos porosa que as demais.

A Figura 15 mostra os espectros de FTIR obtidos dos criogéis após o tratamento químico com NaOH, em comparação com a amostra sem tratamento (FLNB). As atribuições das bandas estão apresentadas na Tabela 8.

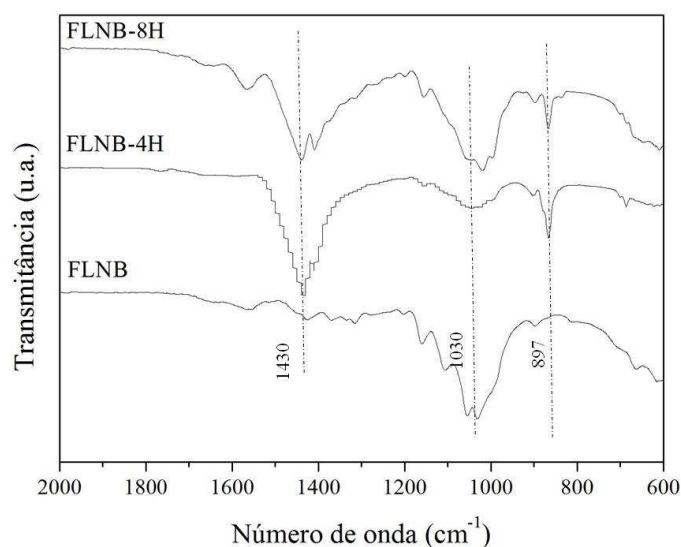


Figura 15 - Espectros de FTIR dos criogéis FLNB, FLNB-4H, FLNB-8H.

Legenda: FLNB (criogel sem tratamento); FLNB-4H (criogel com adição de 4,0% (m/m) de NaOH) e FLNB-8H (criogel com adição de 8,0% (m/m) de NaOH).

Tabela 8 - Atribuição das bandas de FTIR dos criogéis FLNB, FLNB-1S, FLNB-2S, FLNB-D e MTMS.

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição	Referência
1430 (1550-1280)	ν_{CH_2}	Zanini et al. (2016); Xiao et al. (2015); Lee et al. (2014); Oh et al. (2005)
1030 (1190-920)	$\delta_{\text{C-O}}$ C6 da celulose	Zanini et al. (2016); Fu et al. (2016); Xiao et al. (2015); Lee et al. (2014)
897	$\delta_{\text{C-H}}$	Fu et al. (2016); Xiao et al. (2015); DINAND et al., 2002; Oh et al. (2005)

Nota: ν = estiramento e δ = deformação.

Segundo Oh et al. (2005) a diminuição na intensidade da banda de estiramento da ligação CH₂ em 1430 cm⁻¹ é causada pelo processo de mercerização (tratamento com NaOH) da celulose.

O deslocamento da banda de deformação da ligação CH em 897 cm⁻¹ e o aumento da intensidade da banda é um indicativo, de acordo com Dinand et al. (2002), de que houve a conversão de Celulose I para Celulose II, devido ao processo de mercerização.

5.2.2 Ensaio de resistência à compressão, difração de raios-X e índice de cristalinidade

A Tabela 9 apresenta os valores encontrados para o ensaio de resistência à compressão para uma deformação de 50% do corpo de prova para os criogéis FLNB, FLNB-4H e FLNB-8H.

Tabela 9 - Resistência à compressão com deformação de 50% do corpo de prova.

Criogel	Resistência à compressão (kPa)
FLNB	74,17 ± 0,48
FLNB-4H	95,41 ± 2,92
FLNB-8H	50,64 ± 1,67

Legenda: FLNB (criogel sem tratamento); FLNB-4H (criogel com adição de 4,0% (m/m) de NaOH) e FLNB-8H (criogel com adição de 8,0% (m/m) de NaOH).

Conforme os valores apresentados na Tabela 9, o criogel FLNB-4H possui uma resistência à compressão 28% maior que o criogel FLNB e 88% que o criogel FLNB-8H. Segundo Gavillon (2007), o tratamento das fibras com uma solução alcalina como o NaOH faz com que a fibra inche a várias extensões dependendo do tipo e da concentração do álcali, e também da temperatura. Este processo aumenta a resistência e o alongamento das fibras, e também aumenta a estabilidade dimensional das fibras.

A diminuição da resistência à compressão do criogel FLNB-8H pode ser explicada pela diminuição na cristalinidade, conforme é mostrado na Figura 16. A cristalinidade das fibras do criogel FLNB-8H diminuiu em 18% em relação às fibras da celulose de origem, isso por que há uma diminuição nos picos de difração em 14,8°, 16,5° e 22,3° correspondente aos planos (1-10), (110) e (200), respectivamente (Figura 16A).

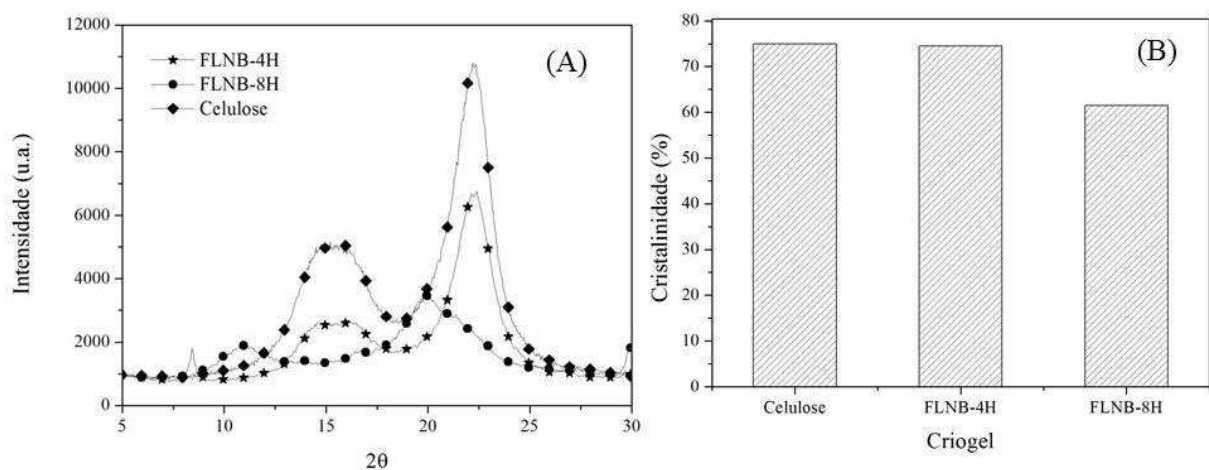


Figura 16 – (A) Espectros DRX e (B) Cristalinidade das fibras dos criogéis FLNB-4H e FLNB-8H e da celulose de origem.

Segundo Jiao e Xiong (2014), essa diminuição na cristalinidade indica que o tratamento alcalino, onde a adição de 8% de NaOH pode ser excesso para o tipo de celulose utilizada no presente trabalho, reduz a cristalinidade das fibras de celulose devido à interação

entre o sódio e a celulose. Juntamente com o aumento da concentração alcalina, a força de ligação ao cristal é superada pela hidratação do íon Na^+ , causando um inchaço irreversível nas fibras. Ao mesmo tempo, a intensidade das ligações inter e intrahidrogênicas da celulose diminuem com o aumento das áreas amorfas, o que leva a uma perda de cristalinidade, diferindo do que é relatado por Xiao et al. (2015), onde o aumento da cristalinidade das fibras do criogel FLNB-4H deve-se à remoção da hemicelulose presente nas regiões amorfas da celulose após o tratamento químico, o que leva a um realinhamento das moléculas de celulose.

Conforme Xiao et al. (2015), a diminuição na resistência das fibras está ligada à diminuição das regiões cristalinas das mesmas. Ou seja, a diminuição do número de regiões cristalinas (neste caso, devido ao tratamento químico realizado com o 8% de NaOH) diminui a rigidez da fibra e, conseqüentemente, a resistência das mesmas.

5.2.3 Capacidade de adsorção homogênea e heterogênea

Testes de adsorção foram realizados para avaliar a capacidade de adsorção de petróleo dos criogéis estudados. A Figura 17 mostra a comparação dos resultados obtidos nos testes de adsorção homogênea (petróleo ou água) e heterogênea (petróleo/água).

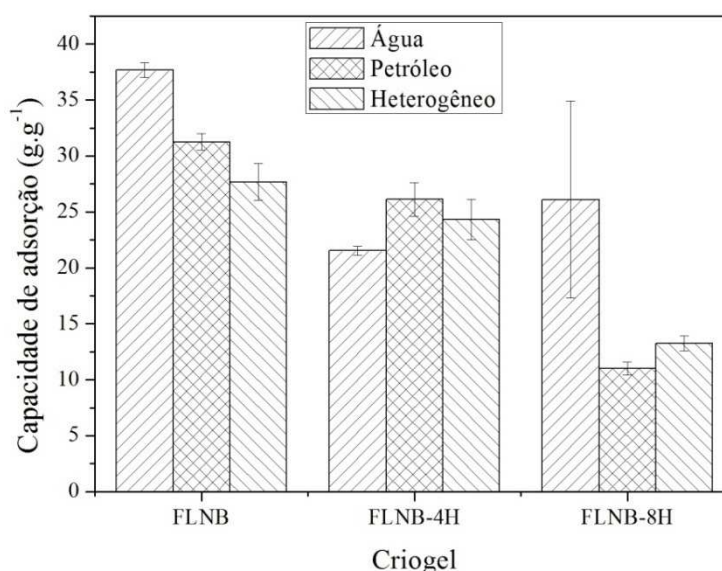


Figura 17 - Capacidade de adsorção dos criogéis.

Legenda: FLNB (criogel sem tratamento); FLNB-4H (criogel com adição de 4,0% (m/m) de NaOH) e FLNB-8H (criogel com adição de 8,0% (m/m) de NaOH).

Com base nos dados apresentados no gráfico da Figura 18, percebe-se que a adição

do NaOH na suspensão de celulose diminuiu a capacidade de adsorção dos criogéis FLNB-4H e FLNB-8H em relação ao criogel sem tratamento (FLNB), isso porque o NaOH altera a estrutura do criogel, compactando as fibras e diminuindo a porosidade dos mesmos. Todos os criogéis adsorveram elevada quantidade de água, isso porque, diferentemente do MTMS, o NaOH não modifica a superfície da fibra, ou seja, as fibras permanecem com sua característica hidrofílica. A diminuição da adsorção de água deve-se à diminuição na porosidade dos criogéis devido a adição do NaOH.

Houve uma diminuição na capacidade de adsorção de petróleo de 16% (31,24 para 26,11 g.g^{-1}) e de 12% (27,68 para 24,21 g.g^{-1}) para FLNB-4H nos meios homogêneo e heterogêneo respectivamente. Para FLNB-8H a diminuição foi consideravelmente maior, 65% (31,24 para 11,01 g.g^{-1}) para o meio homogêneo e de 52% (27,68 para 13,25 g.g^{-1}) para o meio heterogêneo.

5.3 CRIOGEL DE CELULOSE COM ADIÇÃO DE NaOH E MTMS

A partir dos resultados apresentados nos itens 5.2 e 5.3 para cada tratamento químico (silanização e adição de NaOH), o melhor desempenho para o método de silanização foi por deposição a vapor (criogel FLNB-D) e para a adição de hidróxido de sódio foi a concentração de 4% (m/m) (criogel FLNB-4H). Portanto, o criogel de celulose desenvolvido a partir de agora traz a adição de 4% (m/m) de NaOH na suspensão de celulose, e, após a secagem deste criogel, foi realizada a deposição a vapor do MTMS. A caracterização e os ensaios realizados com este criogel, denominado FLNB-4D (fibra longa não branqueada com adição de 4% de NaOH e deposição a vapor de MTMS), são apresentados abaixo.

5.3.1 Caracterização do criogel

Os valores calculados em relação à massa específica e porosidade do criogel FLNB-4D são apresentados na Tabela 10, ainda, é apresentado os valores para os criogéis FLNB, FLNB-4H e FLNB-D para comparação.

Tabela 10 - Massa (g), volume (cm³), massa específica (g.cm⁻³) e porosidade (%) dos criogéis.

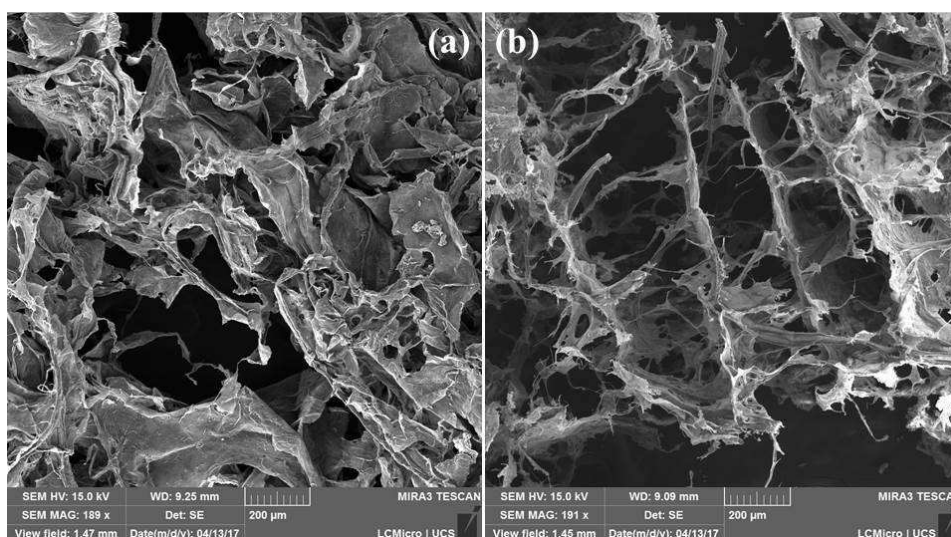
Criogel	Massa (g)	Volume (cm ³)	Massa específica (g.cm ⁻³) ¹	Porosidade (%) ²
FLNB e FLNB-D	0,351	22,645	0,017	96,86
FLNB-4H	0,868	22,593	0,038	92,79
FLNB-4D	0,834	25,556	0,034	93,51

Legenda: FLNB (criogel sem tratamento), FLNB-4H (criogel com adição de 4% de NaOH), FLNB-D (criogel com deposição a vapor de MTMS) e FLNB-4D (criogel com adição de 4% de NaOH e deposição a vapor de MTMS).

Nota: 1- desvio padrão inferior a 0,01 g.cm⁻³ e 2 - desvio padrão inferior a 1%.

Analisando os dados da Tabela 10, o criogel FLNB-4D apresentou uma massa específica 100% maior e porosidade 4,5% menor que o criogel FLNB. Nota-se, ainda, que este criogel apresenta a massa específica e porosidade muito semelhante ao criogel FLNB-4H comprovando que a deposição a vapor do MTMS não altera a estrutura do criogel.

A estrutura do aerogel está diretamente relacionada ao tamanho e distribuição dos cristais de gelo formados durante o congelamento da suspensão de celulose. Através das micrografias, a morfologia dos criogéis com e sem tratamento, FLNB e FLNB-4D respectivamente, foi analisada e é apresentada na Figura 18. As fibras de celulose apresentam-se mais dispersas no criogel FLNB-4D, porém em ambos os criogéis, as fibras estão aglomeradas formando massas semelhantes a filmes, esse comportamento também é mencionado por Jin et al. (2004). Segundo esses autores, essa aglomeração é causada pelo processo de congelamento lento, o que promove a formação de cristais de gelo maiores ocasionando o esmagamento das fibras e então a aglomeração das mesmas. Uma estrutura fibrilar mais homogênea do aerogel com poros menores é obtida quão mais rápida for o resfriamento (AULIN, 2010).

**Figura 18** - Micrografias dos criogéis: (a) FLNB e (b) FLNB-4D, ampliação original de 190 vezes.

Legenda: FLNB (criogel sem tratamento) e FLNB-4D (criogel com adição de 4% de NaOH e deposição a vapor de MTMS).

Na micrografia apresentada na Figura 19a, foi possível identificar a presença das nanofibras de celulose no criogel FLNB. Porém, no criogel FLNB-4D não foi possível fazer essa identificação, pois devido ao tratamento realizado houve uma aglomeração intensa das fibras. Além da aglomeração das fibras, é possível notar que a superfície das mesmas foi completamente coberta pelos agentes de acoplamento do silano e uma camada lisa do mesmo foi formada na superfície das fibras (Figura 19b). Comportamento semelhante foi relato por Zhou, Cheng e Jiang (2014) ao tratarem fibras de sisal com 3-aminopropiltriétoxissilano (APS) e N- (2-aminoetil) -3-aminopropiltrimetoxissilano (AAPTOS).

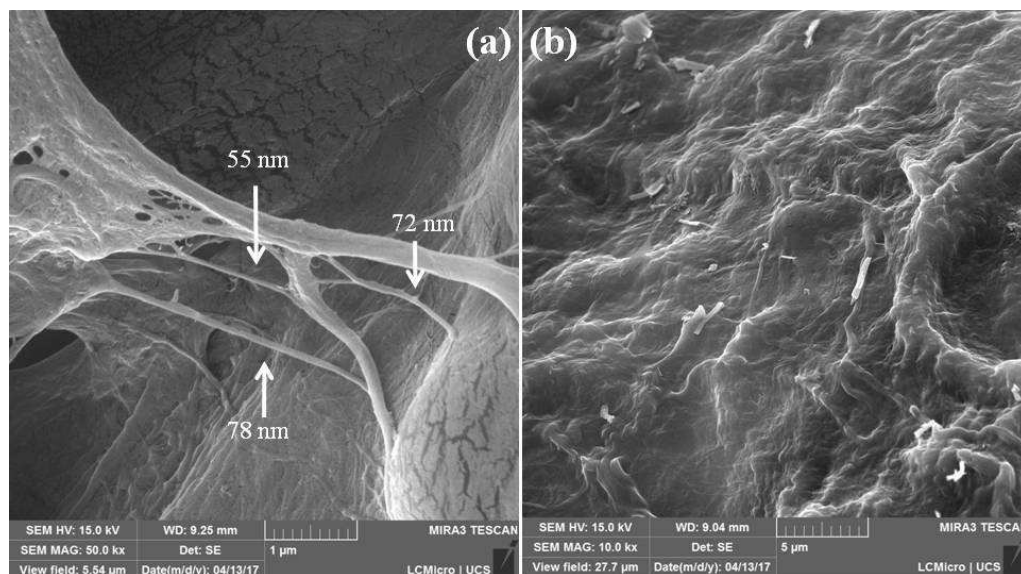


Figura 19 - Micrografias dos criogéis: (a) FLNB ampliação original de 50.000 vezes e (b) FLNB-4D ampliação original de 10.000 vezes.

Legenda: FLNB (criogel sem tratamento) e FLNB-4D (criogel com adição de 4% de NaOH e deposição a vapor de MTMS).

A Figura 20 mostra os espectros de FTIR obtidos do criogel FLNB-4D após o tratamento químico com MTMS e NaOH, em comparação com o criogel sem tratamento (FLNB).

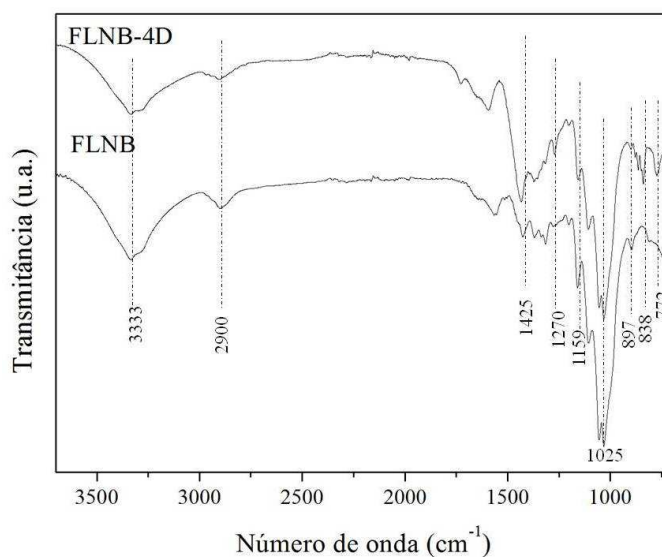


Figura 20 - Espectros de FTIR dos criogéis FLNB e FLNB-4D.


Legenda: FLNB (criogel sem tratamento) e FLNB-4D (criogel com adição de 4% de NaOH e deposição a vapor de MTMS).

As bandas de absorção apresentam as mesmas atribuições descritas na Tabela 4. Um detalhamento maior das bandas já foi apresentado nos itens 5.1.1 e 5.2.1. Conforme discutido anteriormente, o aumento da intensidade das bandas de absorção do estiramento da ligação CH_2 (1430 cm^{-1}) e da deformação da ligação CH (897 cm^{-1}) é referente ao processo de mercerização (OH et al., 2005).

5.3.2 Ângulo de contato

O resultado encontrado para o ensaio de ângulo de contato do criogel FLNB-4D é apresentado na Tabela 11.

Tabela 11 – Ângulo de contato do criogel FLNB-4D.

Fotografia do ensaio	Ângulo de contato
	$128,77^\circ \pm 3,81$

Legenda: FLNB-4D (criogel com adição de 4% de NaOH e deposição a vapor de MTMS).

Em comparação com o criogel sem tratamento (FLNB), que como visto no item 5.1.2 não é possível medir o ângulo de contato, o ângulo de contato do criogel FLNB-4D aumentou em média 128° , que é um sinal inconfundível de hidrofobicidade. A modificação química ocasionada pelo silano contribuiu para a formação de uma superfície de baixa energia do

criogel de celulose, devido à substituição de grupos hidroxilas na superfície das fibras de celulose por grupos $-\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$ (XIAO et al., 2015). O ângulo de contato encontrado para esse criogel foi próximo ao obtido por Nguyen et al. (2014) de $135,20^\circ$ para o aerogel produzido com 1,9% de NaOH, 10% de ureia e hidrofobizado com MTMS.

5.3.3 Ensaio de resistência à compressão e índice de cristalinidade

A Tabela 12 apresenta os resultados encontrados para o ensaio de compressão do criogel FLNB-4D, assim como os valores da resistência à compressão dos criogéis FLNB e FLNB-4H apresentados no item 5.2.2 para comparação.

Tabela 12 - Resistência à compressão com deformação de 50% do corpo de prova.

<i>Criogel</i>	Resistência à compressão (kPa)
FLNB	$74,17 \pm 0,48$
FLNB-4H	$95,42 \pm 2,92$
FLNB-4D	$93,16 \pm 1,27$

Legenda: FLNB (criogel sem tratamento), FLNB-4H (criogel com adição de 4% de NaOH) e FLNB-4D (criogel com adição de 4% de NaOH e deposição a vapor de MTMS).

O criogel FLNB-4D possui uma resistência a compressão 25% maior que o criogel sem tratamento algum, pois conforme explicado anteriormente, a adição do NaOH (na concentração de 4% m/m), causa o inchaço das fibras de celulose, aumentando assim sua resistência e alongamento, assim como a estabilidade dimensional da mesma.

Como pode-se perceber, na Tabela 12, a diferença encontrada no valor da resistência para os criogéis FLNB-4H e FLNB-4D é muito pequena, cerca de 2 kPa. Por isso, foi realizada uma análise de variância ONE WAY (conforme apresentada no Apêndice C) para determinar se há diferença significativa entre os dois criogéis. Segundo esta análise, não há diferença significativa entre estes criogéis, por isso, pode-se concluir que a deposição a vapor não altera a estrutura do criogel. Além disso, a resistência à compressão dos dois criogéis pode ser considerada a mesma. Isso é comprovado analisando a cristalinidade das fibras apresentadas na Figura 21. Para os criogéis FLNB e FLNB-D a cristalinidade é a mesma, cerca de 72%, enquanto que para os criogéis FLNB-4H e FLNB-4D é de aproximadamente 74,5%.

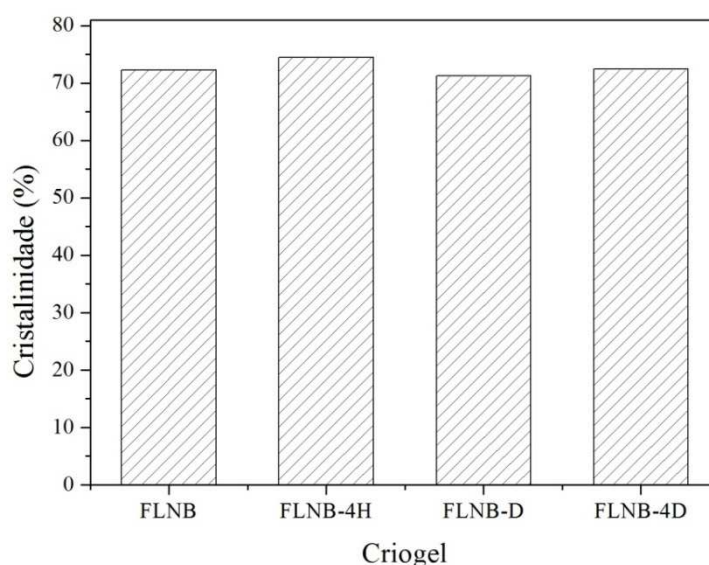


Figura 21 – Cristalinidade das fibras dos criogéis.

Legenda: FLNB (criogel sem tratamento), FLNB-4H (criogel com adição de 4% de NaOH), FLNB-D (criogel com deposição a vapor de MTMS) e FLNB-4D (criogel com adição de 4% de NaOH e deposição a vapor de MTMS).

A resistência à compressão do criogel FLNB-4D foi inferior ao encontrado por Gavillon (2007) de aproximadamente 800kPa, que utilizou uma concentração de 7,6% de NaOH, porém o aerogel produzido pelo autor contém 5% de celulose. Zanini (2016) obteve 69,351 kPa de resistência à compressão, valor inferior ao encontrado no presente trabalho de 74,17 kPa, do aerogel sem adição de NaOH com 50% de deformação, o aerogel utilizado pelo autor também foi seco por liofilização e tem uma concentração de celulose de 2,3%.

5.3.4 Capacidade máxima de adsorção teórica e experimental em meio homogêneo

A capacidade máxima de adsorção teórica para o criogel FLNB-4D calculada é apresentada na Tabela 13, juntamente com os dados utilizados para o cálculo. Para este criogel, a capacidade máxima de adsorção teórica foi de 24,45 g.g⁻¹.

Tabela 13 – Capacidade máxima de adsorção teórica do criogel FLNB-4D.

V_{aerogel} (cm ³)	25,56
$\rho_{\text{óleo}}$ (g.cm ⁻³)	0,891
ρ_{aerogel} (g.cm ⁻³)	0,034
m_{aerogel} (g)	0,838
ρ_{celulose} (g.cm ⁻³)	0,532
Capacidade máxima de adsorção teórica (g.g⁻¹)	24,45

Experimentalmente, a capacidade de adsorção do petróleo foi avaliada em função do tempo de ensaio como é mostrado na Figura 22.

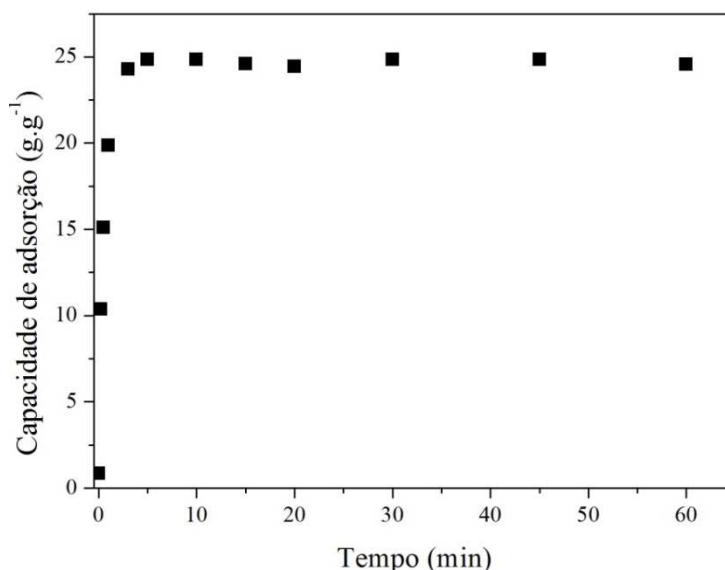


Figura 22 – Capacidade de adsorção de petróleo em meio homogêneo em função do tempo de ensaio.

Ressalta-se que este ensaio foi realizado em meio contendo apenas petróleo, sendo assim é possível afirmar que a capacidade de adsorção encontrada é máxima. Como é visto na Figura 22, o sistema entra em equilíbrio aos 10 min de ensaio, ou seja, a capacidade de adsorção máxima experimental do criogel FLNB-4D ($24,86 \text{ g.g}^{-1} \pm 0,34$) é atingida. Após esse tempo, o criogel não adsorve mais petróleo, não havendo mais necessidade de manter o criogel em contato com o petróleo. Comparando os dois valores encontrados, percebe-se que experimentalmente a capacidade máxima de adsorção teórica do criogel é atingida. Em estudo realizado por Zaro (2014), mantas não tecidas de PP atingiram o equilíbrio de adsorção de petróleo com cerca de 5 min de ensaio, após esse período a adsorção de petróleo foi inferior a $0,23 \text{ g.g}^{-1}$.

5.3.5 Ensaio de capacidade de adsorção em meio homogêneo e heterogêneo estático e heterogêneo dinâmico

A capacidade de adsorção determinada para o criogel FLNB-4D para os meios homogêneo (água e petróleo) e heterogêneo (água/petróleo) estático e heterogêneo dinâmico é apresentada na Figura 23. O desvio padrão para o ensaio em água foi inferior a 0,025.

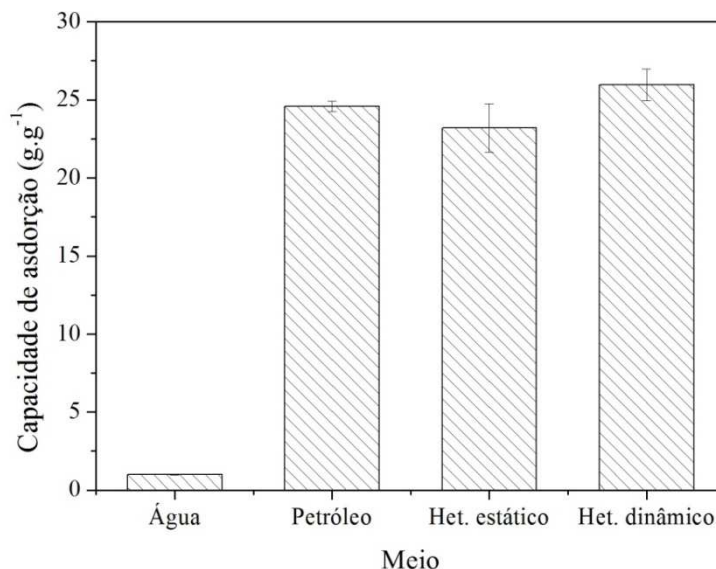


Figura 23 - Capacidade de adsorção do criogel FLNB-4D.

Nos ensaios em meio heterogêneo, o petróleo permanece na superfície da mistura, devido a sua menor massa específica, tornando mais fácil a adsorção do mesmo. A capacidade de adsorção para o criogel FLNB-4D em meio heterogêneo foi de $23,19 \text{ g.g}^{-1}$, porém essa quantidade refere-se ao petróleo e à água adsorvidos pelo sólido. Considerando que a quantidade de água ($1,39 \pm 0,02 \text{ g.g}^{-1}$) adsorvida no meio homogêneo seja descontada deste valor, a capacidade de adsorção de petróleo para o criogel FLNB-4D no meio heterogêneo foi de $21,80 \text{ g.g}^{-1}$.

Ao comparar a capacidade de adsorção do criogel FLNB-4D com a capacidade de adsorção do criogel FLNB-D, apresentada na Figura 13, percebe-se uma redução de mais de 50%. Isso ocorreu devido à aglomeração das fibras de celulose causada pela adição do NaOH a suspensão de celulose como é mostrada na micrografia da Figura 20b.

A capacidade de adsorção em meio heterogêneo dinâmico determinada para o criogel FLNB-4D foi de $25,96 \pm 1,02 \text{ g.g}^{-1}$, desconsiderando a quantidade de água a capacidade de adsorção em meio heterogêneo dinâmico resulta em $24,57 \text{ g.g}^{-1}$. Este valor é relativamente próximo ao encontrado no ensaio de capacidade de adsorção em meio heterogêneo estático ($23,19 \pm 1,54 \text{ g.g}^{-1}$), mostrando que o criogel possui a capacidade de adsorção na mesma ordem.

5.3.6 Cinética de adsorção do criogel FLNB-4D

Devido ao equilíbrio do processo de adsorção do criogel FLNB-4D ser atingido aos 10 min de ensaio (determinado no item 5.3.4), a cinética de adsorção de petróleo do criogel

FLNB-4D foi realizada em um período de ensaio de 20 min, para assim garantir que em todos os ensaios o equilíbrio fosse atingido. Os resultados referentes à cinética do processo de adsorção dependentes da concentração estão apresentados na Figura 24.

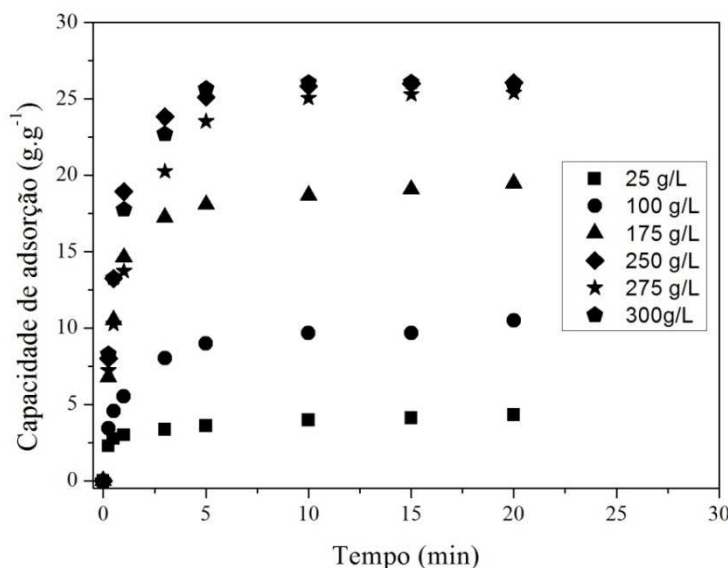


Figura 24 – Cinética do processo de adsorção de petróleo no criogel FLNB-4D em diferentes concentrações de petróleo.

A partir dos dados apresentados na Figura 24, pode-se notar que o sistema entra em equilíbrio após 10 min de ensaio para as concentrações de petróleo de 250, 275 e 300 g.L⁻¹. Essas concentrações referem-se à quantidade máxima de adsorção do criogel (250 g.L⁻¹) e quantidade em excesso (275 e 300 g.L⁻¹). Para as concentrações de petróleo inferiores a capacidade de adsorção máxima do criogel (25, 100 e 175 g.L⁻¹), ocorre à adsorção de uma pequena quantidade de água (inferior a 2 g). Essa quantidade de água adsorvida mostra que a hidrofobização do criogel não é 100% eficiente.

Os resultados revelaram que a adsorção de petróleo foi rápida nos estágios iniciais do período de contato e, posteriormente, tornou-se mais lento próximo ao equilíbrio. Esse fenômeno deve-se à presença de um grande número de sítios na superfície do criogel disponíveis para adsorção durante o estágio inicial e, após um determinado tempo, os sítios de restantes tornam-se difíceis de serem ocupados devido às forças repulsivas entre as moléculas de petróleo.

Verifica-se que a capacidade de adsorção do criogel é influenciada pela concentração inicial de soluto, onde quanto maior a concentração inicial, maior é a capacidade de adsorção do criogel. Este comportamento também foi notado por Zaro (2014), Sokker et al. (2011) e Ahmad, Sumathi e Hameed (2005).

Independentemente da concentração inicial de petróleo, a remoção do mesmo não atinge os 100%, pois conforme Aghajanloo e Pirooz (2011) cerca de 10% do petróleo é perdido através da dissolução do mesmo na água.

Os ajustes aos modelos cinéticos reacionais de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem, a partir da análise de regressão não linear, são apresentados na Figura 25. Enquanto que os valores dos parâmetros relacionados a esses modelos encontram-se na Tabela 14.

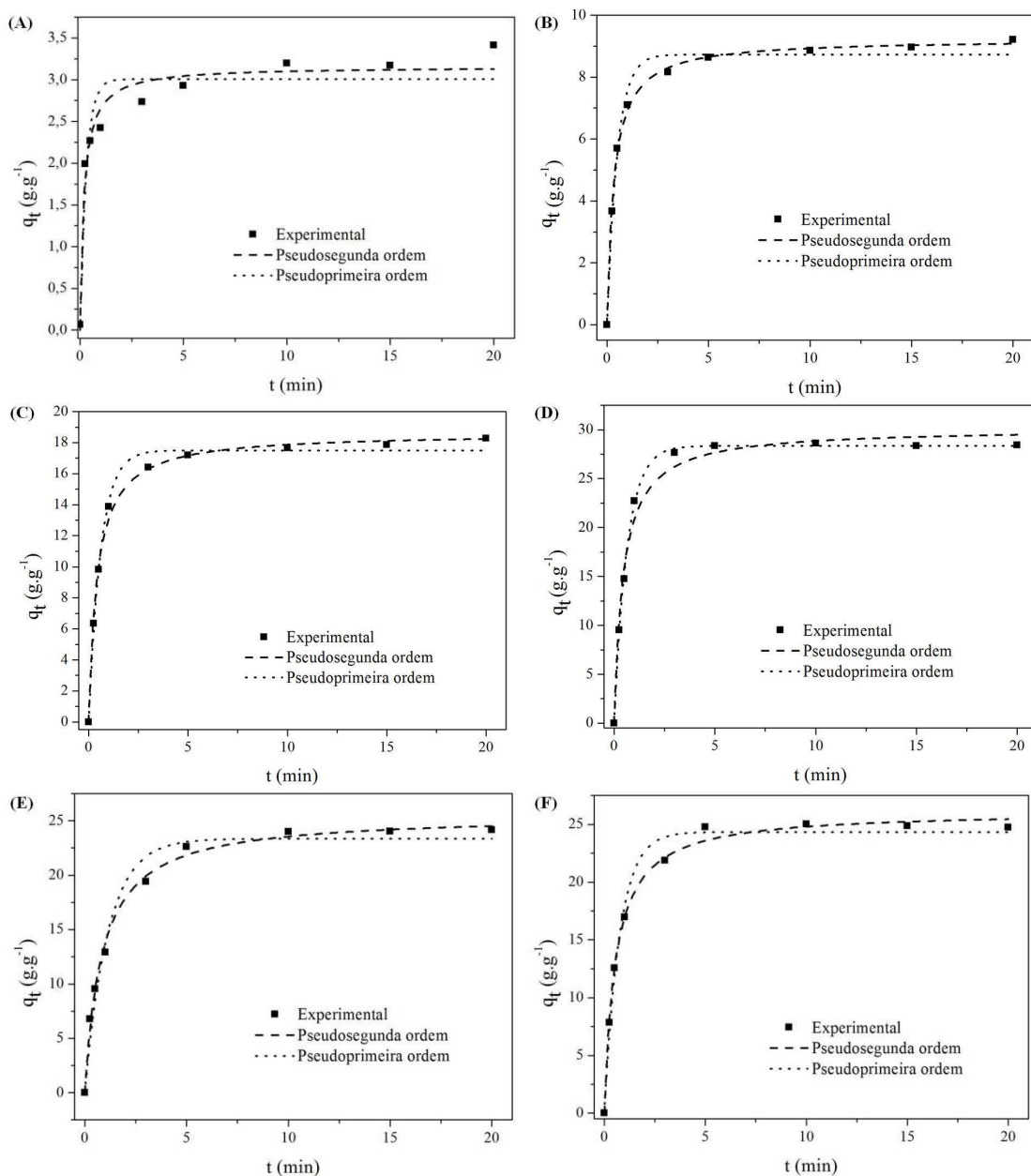


Figura 25 – Regressão não linear para os modelos cinéticos reacionais de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem: (A) 25g.L^{-1} ; (B) 100g.L^{-1} ; (C) 175g.L^{-1} ; (D) 250g.L^{-1} ; (E) 275g.L^{-1} e (F) 300g.L^{-1} .

Tabela 14 – Parâmetros cinéticos dos modelos reacionais de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem da adsorção do petróleo no criogel de celulose.

	Co (g.L ⁻¹)					
	2,5	10	17,5	25	27,5	30
<i>Pseudoprimeira ordem</i>						
q _e	3,00±0,13	8,73±0,16	17,50±0,24	28,35±0,16	23,35±0,69	24,34±0,48
k ₁	3,30±0,75	2,01±0,17	1,65±0,10	1,55±0,04	0,88±0,11	1,33±0,11
R ² _{adj}	0,90943	0,98661	0,99279	0,99886	0,97556	0,98693
R ²	0,92075	0,98829	0,99369	0,99901	0,97861	0,98857
<i>Pseudosegunda ordem</i>						
q _e	3,16±0,09	9,23±0,09	18,63±0,22	30,15±0,70	25,56±0,42	26,14±0,33
k ₂	1,67±0,39	0,32±0,02	0,12±0,01	0,07±0,01	0,04±0,004	0,07±0,005
R ² _{adj}	0,96432	0,99757	0,99617	0,98565	0,99483	0,99601
R ²	0,96878	0,99722	0,99665	0,98745	0,99548	0,99651

Analisando os resultados da Tabela 14, verifica-se que o modelo de pseudosegunda ordem apresenta os maiores valores para R² e R²_{adj}, exceto para a concentração de 25 g.L⁻¹. Apesar de a cinética de pseudosegunda ordem apresentar os melhores resultados, a diferença entre o R² e R²_{adj} para as duas cinéticas é pequena (< 0,02) na maioria dos casos. Isso indica um bom ajuste de regressão e também, que este modelo prevê melhor o comportamento de adsorção para este trabalho. Além disso, significa que ambas as etapas de difusão externa e intrapartícula controlam a cinética total do processo de adsorção (PLAZINSKI; RUDZINSKI; PLAZINSKA, 2009).

No estudo cinético realizado por Peng et al. (2013), onde a adsorção de óleo foi realizada por um adsorvente produzido a partir de talo de milho, o modelo de pseudosegunda ordem apresentou um melhor ajuste (R² de 0,999) em relação ao modelo de pseudoprimeira ordem (R² de 0,891). Os autores concluem que devido a esse modelo ajustar-se melhor ao sistema, o processo pode ser definido como quimissorção.

Feng et al. (2015) estudaram a cinética de adsorção de óleo motor 5W50 por aerogéis de celulose, onde os mesmos atingiram o equilíbrio de adsorção após 30 s de ensaio para a temperatura de ensaio de 25°C. Esses autores também encontraram o modelo de cinética de pseudosegunda ordem como o modelo que melhor ajusta ao sistema de adsorção.

Zaro (2014) estudou a cinética de adsorção de óleo diesel e petróleo de mantas de

polipropileno, onde o equilíbrio do sistema foi atingido aos 30 e 60 s de ensaio respectivamente. Para o sistema proposto pelo autor, a cinética de pseudosegunda ordem foi a que melhor se ajustou com valor de R^2 de 0,999.

Em relação à constante k_2 , utilizada para indicar a velocidade com que o sistema atinge o equilíbrio, quanto maior o valor de k_2 , menor será o tempo para atingir a referida condição. Conforme visto na Tabela 14 o valor de k_2 diminui com o aumento da C_0 , ou seja, quanto maior a C_0 mais lentamente o equilíbrio é atingido.

Segundo Plazinski, Rudzinski e Plazinska (2009), devido a inúmeros estudos experimentais e o uso extensivo do modelo de ordem de pseudosegunda ordem revelaram que o valor de k_2 depende fortemente das condições operacionais aplicadas, tais como: concentração inicial de soluto, o pH da solução, a temperatura e a taxa de agitação. Em relação a concentração inicial de soluto, condição estudada no presente trabalho, o valor da constante k_2 diminui com o aumento da C_0 , fato comumente relacionado à interpretação de k_2 como um fator de escala de tempo. Ou seja, quanto maior é o valor C_0 , maior o tempo necessário para alcançar o equilíbrio.

5.3.7 Cinética de dessorção do criogel FLNB-4D

A cinética de dessorção de petróleo do criogel FLNB-4D foi realizada em meio heterogêneo (petróleo/água) e é apresentada na Figura 26. Este estudo foi realizado com o objetivo de avaliar a capacidade de retenção de petróleo deste material.

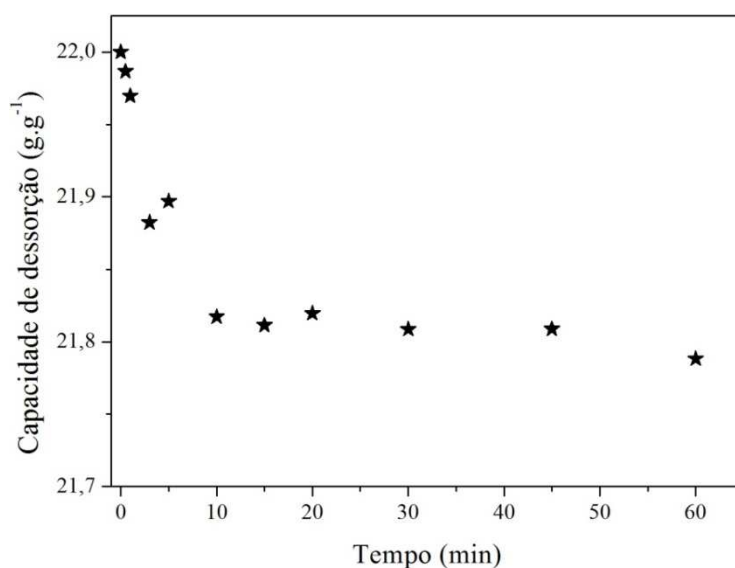


Figura 26 - Cinética de dessorção do criogel FLNB-4D em meio heterogêneo.

O criogel FLNB-4D apresenta uma excelente capacidade de retenção de petróleo, pois pelo período de 1 h houve uma perda de massa de 1,42 g de petróleo. O equilíbrio de dessorção desse sistema é atingido em 10 min. Essa característica torna-se importante para a utilização do adsorvente em remediações de vazamentos, visto que reduz a perda de óleo durante o manejo e transporte do adsorvente. Para Zaro (2014) a perda de massa de petróleo da manta de PP foi de aproximadamente 6 g de petróleo em 20 min, 4 vezes maior que o encontrado no presente trabalho.

5.3.8 Equilíbrio do processo de adsorção (isotermas de adsorção)

Os resultados referentes ao equilíbrio do processo de adsorção para a temperatura estudada (23°C) encontram-se na Figura 27.

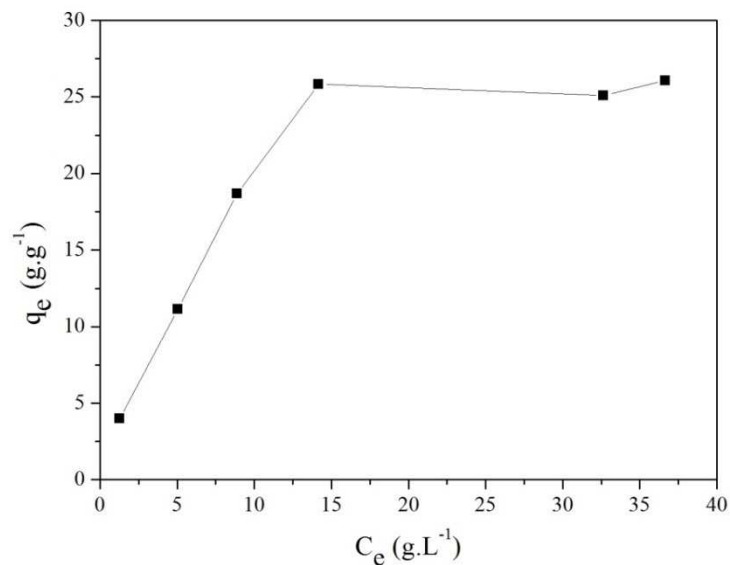


Figura 27 - Isoterma de adsorção do criogel FLNB-4D, T = 23°C.

Analisando o comportamento da isoterma é possível verificar que a mesma é classificada como “extremamente favorável” de acordo com a classificação de Weber e Chakravorti (1974). As isotermas de adsorção são importantes para descrever a forma como os solutos se relacionam com o adsorvente e, portanto, é crítico na otimização do uso de adsorventes. Os ajustes aos modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich, a partir da análise de regressão linear e não linear são apresentados na Figura 28 e 29, respectivamente. A regressão linear e não linear foram realizadas simultaneamente de forma a confirmar o resultado final, enquanto que os valores dos parâmetros relacionados a esses modelos

encontram-se sumarizados na Tabela 15.

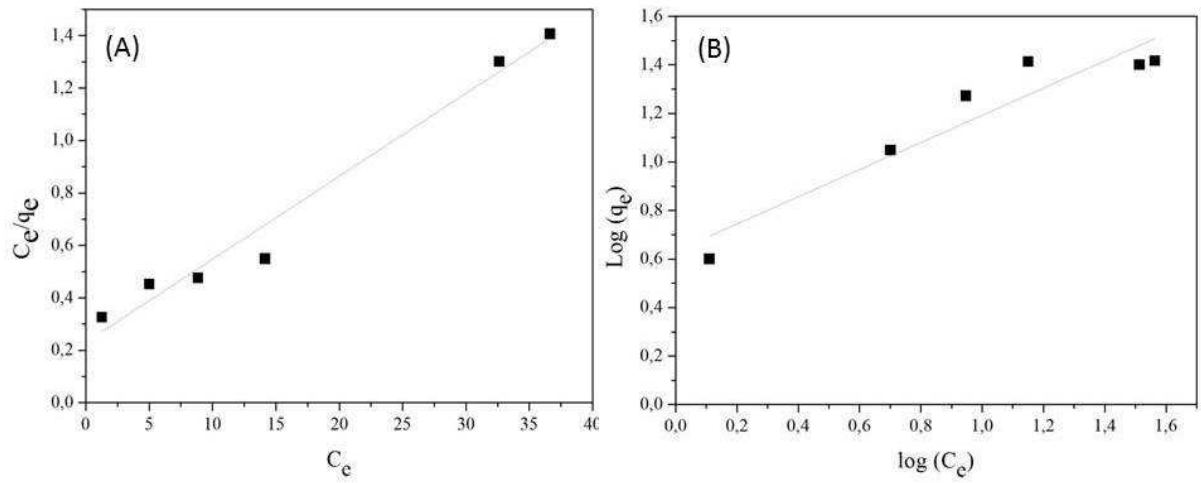


Figura 28 - Modelos de regressão linear para as isotermas de Langmuir e Freundlich, $T = 23^\circ\text{C}$.

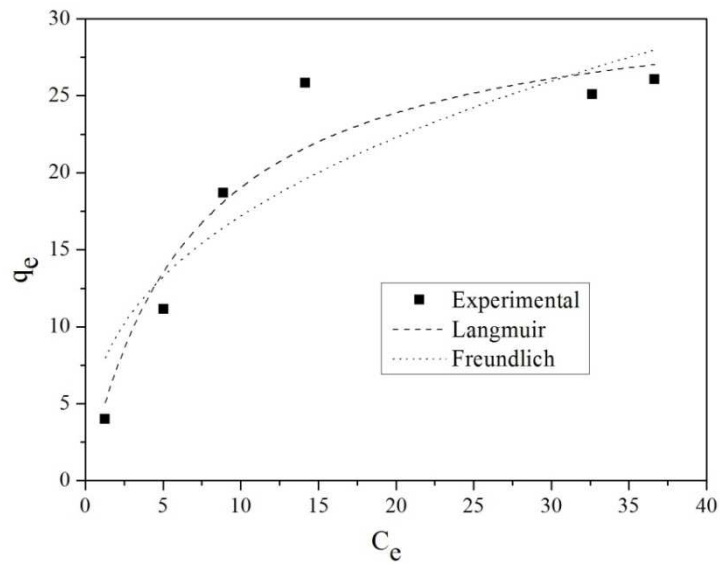


Figura 29 - Modelos de regressão não linear para as isotermas de Langmuir e Freundlich, $T = 23^\circ\text{C}$.

Tabela 15 - Valores dos parâmetros dos modelos de isotermas de adsorção do criogel FLNB-4D.

	Regressão linear	Regressão não linear
<i>Langmuir</i>		
R^2	0,97623	0,93288
R^2_{adj}	0,97029	0,91610
Q_m (g.g ⁻¹)	31,62±0,002	32,08±3,626
K_L (L.g ⁻¹)	0,137±0,052	0,146±0,146
R_L	0,02376 – 0,2247	0,02375 – 0,2246
<i>Freundlich</i>		
R^2	0,89545	0,83052
R^2_{adj}	0,86932	0,7815
K_F (g.g ⁻¹ (g.L ⁻¹) ^{-1/n})	4,287±0,107	7,548±2,469
n	1,787±0,096	2,665±0,782

Analisando os resultados da Tabela 15, nota-se que o modelo de Langmuir apresentou valores mais satisfatórios de R^2 e R^2_{adj} que o modelo de Freundlich, indicando um bom ajuste de regressão. Com isso, é possível afirmar que o modelo de Langmuir é o que melhor se ajusta aos dados experimentais da adsorção de petróleo pelo criogel de celulose. Isso indica que o processo ocorre através da formação de uma monocamada, onde os sítios de adsorção do criogel são idênticos e energeticamente equivalentes podendo acomodar apenas uma molécula em cada um deles (FOO; HAMEED, 2010).

Estabelecido que o modelo que mais se ajusta ao processo é o de Langmuir, é necessário avaliar as constantes relacionadas ao mesmo. O k_L está relacionado com a interação entre o adsorvato e o adsorvente, sendo assim, valores maiores de k_L indicam maior interação entre os dois. Esse valor é fundamental para a obtenção do parâmetro R_L , o qual, no presente trabalho, encontra-se entre 0,0 e 1,0, indicando que o processo de adsorção de acordo com as condições pressupostas por Langmuir é favorável, e que de fato, ocorre segundo esse modelo (WEBER; CHAKRAVORTI, 1974).

O valor de Q_m encontrado de aproximadamente 32 g.g⁻¹ é utilizado quando se faz a comparação com outros adsorventes em uma temperatura definida. A Tabela 16 apresenta alguns adsorventes utilizados na remoção de petróleo, a 23-25°C.

Tabela 16 – Capacidades máximas de adsorção de petróleo por diferentes adsorventes.

Adsorvente	Qm (g.g⁻¹)	Referência
Criogel de celulose	32	O autor.
Hidrogel de quitosana	2	Sokker et al. (2011)
Pó e flocos de quitosana	3,42 - 1,97	Ahmad et al. (2005)
Manta não tecida de PP	15,948	Zaro (2014)

5.3.9 Poder calorífico superior

Devido ao fato de o criogel não poder ser reutilizado, pois ao realizar a compressão do mesmo para a recuperação do petróleo, a estrutura do criogel é danificada, testes para determinar o poder calorífico superior do criogel foram realizados, para que assim o mesmo possa ser utilizado como combustível. A Tabela 17 apresenta os valores para cada dado utilizado na Equação 17, assim como o valor final do poder calorífico superior para o criogel de celulose.

Tabela 17 – Cálculo do Poder Calorífico Superior do criogel FLNB-4D.

Dados	Amostra 1	Amostra 2
ΔT (°C)	2,18	2,21
L_o (cm)	13	5,8
L_f (cm)	13	5,4
$m_{\text{ácido}}$ (g)	0,6828	0,6871
m_{amostra} (g)	0,2926	0,2945
F_c (cal.cm ⁻¹ de fio)		2,3
Cágua (cal.°C ⁻¹)		2572,08
Wác (cal.g ⁻¹)		6318
PCS	19,37	17,76
PCS (MJ.Kg⁻¹)	18,56 ± 0,81	

O poder calorífico do petróleo não foi testado, pois o mesmo já é demasiado conhecido 42,6 MJ.Kg⁻¹ (ANP, 2015). Como não é possível recuperar 100% do petróleo adsorvido pelo criogel, resquícios do mesmo permanecerão no criogel mesmo após a compressão. Somando ambos, o resíduo forneceria uma energia de aproximadamente 61 MJ.Kg⁻¹.

6 CONCLUSÃO

A utilização da fibrilação mecânica foi eficiente para a obtenção de micro e nanofibras de celulose. Esse processo não gera efluentes tóxicos, por isso pode ser considerado ambientalmente amigável. Os criogéis foram submetidos a dois tratamentos químicos: silanização e mercerização. No primeiro foram utilizados dois métodos distintos de silanização: a adição do MTMS à suspensão de celulose (1 e 2% de MTMS), e a deposição a vapor do MTMS sobre o criogel. Pelos ensaios de ângulo de contato e adsorção de petróleo em meio homogêneo e heterogêneo, o método de deposição a vapor foi mais eficiente. Para a amostra FLNB-D foram encontrados os maiores valores de capacidade de adsorção homogênea ($57,68 \text{ g.g}^{-1}$) e capacidade de adsorção heterogênea ($54,40 \text{ g.g}^{-1}$).

No processo de mercerização, foram adicionados à suspensão de celulose a concentração de 4 e 8% de NaOH a fim de aumentar a resistência mecânica do criogel. O criogel FLNB-4H apresentou a maior resistência à compressão (95,41 kPa) e também a maior capacidade de adsorção heterogênea ($24,21 \text{ g.g}^{-1}$) em comparação ao criogel sem tratamento (FLNB) e com adição de 8% de NaOH (FLNB-8H).

O criogel FLNB-4D, produzido a partir da combinação da adição de 4 % de NaOH a suspensão de celulose e a deposição a vapor de MTMS, apresentou massa específica de $0,034 \text{ g.cm}^{-3}$ e porosidade de 93,51%. O mesmo apresentou fibras de celulose tanto na escala micro como nanométrica.

A silanização realizada pela deposição a vapor de MTMS conferiu ao criogel um ângulo de contato de $128,77^\circ$, conferindo ao mesmo uma superfície hidrofóbica e com afinidade com o petróleo. Pelo fato da silanização não alterar a estrutura do criogel, o mesmo apresentou a mesma resistência a compressão semelhante ao criogel FLNB-4H, onde através da análise de variância One Way, ficou comprovado que não há diferença significativa entre ambas.

As capacidades de adsorção de máxima teórica e experimental apresentaram-se semelhantes, 24,45 e 24,86 gramas de petróleo por grama de criogel. Para o meio heterogêneo (água/petróleo) a capacidade do aerogel foi muito próxima a teórica também $21,80 \text{ g.g}^{-1}$ para o estado estático e $24,87 \text{ g.g}^{-1}$ para o estado dinâmico. O criogel FLNB-4D apresentou uma excelente capacidade de retenção de petróleo, pelo período de uma hora perdeu menos de 1,5 g de petróleo.

No estudo da cinética de adsorção, onde mediu-se a capacidade de adsorção do

criogel em função do tempo para diferentes concentrações de petróleo, pode-se concluir que o equilíbrio do sistema foi atingido aos 10 min de ensaio. Ou seja, a saturação do criogel foi atingida, não havendo mais necessidade de manter o mesmo em contato com o meio. Ainda, através da regressão não linear o modelo de pseudosegunda ordem apresentou o melhor ajuste ($R^2 = 0,968-0,997$).

Em relação ao equilíbrio do processo, os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich foram avaliados quanto sua regressão linear e não linear. Em ambas as regressões, o modelo que mais se ajustou ao sistema foi o de Langmuir, indicando que a interação entre o criogel e o petróleo ocorre em monocamada. De acordo com o parâmetro R_L o processo de adsorção de petróleo pelo criogel de celulose é favorável e tende ao modelo de Langmuir.

Devido à impossibilidade de reutilização do criogel de celulose, a alternativa para o descarte do mesmo seria a utilização como combustível, pois após a recuperação do petróleo, resquícios do mesmo permanecem no criogel, o que aumenta seu poder calorífico.

Por fim, pode-se concluir que o criogel de celulose pode ser utilizado como um adsorvente efetivo no processo de adsorção de petróleo e possivelmente de seus derivados.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Analisar detalhadamente o processo de geleificação da suspensão de celulose com adição do hidróxido de sódio;
- Realizar o estudo do processo de adsorção através de outros modelos de isothermas e cinética;
- Avaliar a capacidade de adsorção do criogel com outros derivados do petróleo, e o efeito da tensão superficial desses óleos no processo de adsorção;
- Realizar o aumento de escala do criogel de celulose, a fim de avaliar seu uso em escala industrial.

REFERÊNCIAS

- ABDELMOULEH, M.; BOUFI, S.; SALAH, A.; BELGACEM, M. N.; GANDINI, A. Interaction of silane coupling agents with cellulose. **Langmuir**, v. 18, p. 3203-3208, 2002.
- ABDELWAHED, W.; DEGOBERT, G.; STAINMESSE, S.; FESSI, H. Freeze-drying of nanoparticles: formulation, process and storage considerations. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 58, p. 1688-1713, 2006.
- ADEBAJO, M. O; FROST, R. L.; KLOPROGGE, J. T.; CARMODY, O.; KOKOT, S. Porous materials for oil spill cleanup: a review of synthesis and absorbing properties. **Journal of Porous Materials**, n. 10, p. 159-170, 2003.
- AEGERTER, M. A., LEVENTIS, N., & KOEBEL, M. M. **Aerogels handbook**. New York: Springer, 2011.
- AGHAJANLOO, K.; PIROOZ, M. D. The Simulation of the oil weathering processes in marine environment. In: International Conference on Environmental and Computer Science. IACSIT Press, Singapura, 2011.
- AHMAD, A. L.; CHAN, C. Y.; ABD SHUKOR, S. R.; MASHITAH, M. D. Adsorption kinetics and thermodynamics of β -carotene on silica-based adsorbent. **Chemical Engineering Journal**, n. 148, p. 378-384, 2009.
- AHMAD, A. L.; SUMATHI, S.; HAMEED, B. H. Adsorption of residue oil from palm oil mill effluent using powder and flake chitosan: equilibrium and kinetics studies. **Water Research**, v. 39, p. 2483-2494, 2005.
- ALVES, F. C. **Estudos do processo de adsorção utilizando argilas como adsorventes para a remoção do corante verde malaquita**. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, Minas Gerais, 2013.
- ANDIA, J. P. M. **Remoção de boro de águas e efluentes de petróleo por adsorção**. 2009. 138 f. Tese (Doutorado Em Engenharia de Materiais e Processos Químicos) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2009.
- ANP. Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis 2016. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/>. Acesso em: 04 abr. 2017.
- ANP. Fatores de conversão, densidades e poderes caloríficos inferiores 2015. Disponível em: <www.anp.gov.br/wwwanp/?dw=82253>. Acesso em: 05 jul. 2017.
- ASTM. **D695-15**: Standard Test Method for Compressive Properties of Rigid Plastics, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015.
- ASTM. **F726-12**: Standard test methods for sorbent performance of adsorbents. Philadelphia, 2012.
- AULIN, C.; NETRVAL, J.; WAGBERG, L. LINDSTROM, T. Aerogels from nanofibrillated cellulose with tunable oleophobicity. **Soft Matter**, v.6, p. 3298-3305, 2010.
- BENEDET, J. J.; SCHEIBE, A. S.; LEAL, T. W.; GONSALES, M. C.; GUELLI, S. M. A.; SOUZA, U.; ULSON DE SOUZA, A. A. Produção de adsorventes a partir de biomassa de efluentes industriais. In: XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, fev.2014, Florianópolis. **Anais...**Florianópolis, 2014.
- BHATNAGAR, A.; SILLANPAA, M. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment – A review. **Chemical Engineering Journal**, n. 157, p. 277-296, 2010.
- BONETTO, L. R. Estudo da adsorção do corante azul de metileno por um resíduo sólido da indústria do suco de maçã. 153 f. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais – Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2016.
- BRANDÃO, P. C. **Avaliação do uso do bagaço de cana como adsorvente para a remoção de contaminantes, derivados do petróleo, de efluentes**. 2006. 160 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2006.

- BU CHTOVÁ, N.; BUDTOVA, T. Cellulose aero, cryo and xerogels: towards understanding of morphology control. **Cellulose**, v. 23, p. 2585-2595, 2016.
- CERVIN, N. T.; AULIN, C.; LARSSON, P. T.; WAGBERG, L. Ultra porous nanocellulose aerogels as separation medium for mixtures of oil/water liquids. **Cellulose**, v. 19, p. 401-410, 2012.
- CHIN, S. F.; ROMAINOR, A. N. B.; PANG, S. C. Fabrication of hydrophobic and magnetic cellulose aerogel with high oil absorption capacity. **Material Letters**, n. 115, p. 241-243, 2014.
- COSTA, P. H. R. R.; SANTOS, E. C.; MACIEL, L. J. L. Avaliação cinética de adsorção do corante reativo azul utilizando alumina (Al_2O_3) esférica como adsorvente. In: XI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, jul.2015, Campinas. **Anais...Campinas**, 2015.
- CUNHA, A. G.; FREIRE, C.; SILVESTRE, A.; NETO, C. P.; GANDINI, A.; BELGACEM, M. N.; CHAUSSY, D.; BENVENTI, D. Preparation of highly hydrophobic and lipophobic cellulose fibers by a straightforward gas-solid reaction. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 344, p. 588-595, 2010.
- DABROWSKI A. Adsorption — from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, n. 1-3, p.135-224, 2001. Disponível em:
- DINAND, E.; VIGNON, M.; CHANZY, H.; HEUX, L. Mercerization of primary wall cellulose and its implication for the conversion of cellulose I to cellulose II. **Cellulose**, v. 9, p. 7-18, 2002.
- DU, A.; ZHOU, B.; ZHANG, Z.; SHEN, J. A special material or a new state of matter: a review and reconsideration of the aerogel. **Materials**, v. 6, n. 3, p. 941-968, 2013.
- FARIAS, Robson Fernandes de. **Introdução à química do petróleo**. Rio de Janeiro: Ciência Moderna, 2008.
- FENG, J.; LE, D.; NGUYEN, S. T.; NIEN, V. T. C.; JEWELL, D.; DUONG, H. M. Silica-cellulose hybrid aerogels for thermal and acoustic insulation applications. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 506, p. 298-305, 2016.
- FENG, J.; NGUYEN, S. T.; FAN, Z.; DUONG, H. M. Advanced fabrication and oil absorption properties of super-hydrophobic recycled cellulose aerogels. **Chemical Engineering Journal**, n. 300, p. 98-118, 2015.
- FENG, L.; LI, S.; LI, Y.; LI, H.; ZHANG, L.; ZHAI, J.; SONG, Y.; LIU, B.; JIANG, L.; ZHU, D. Super-hydrophobic surfaces: from natural to artificial. **Advanced Materials**, v. 14, p. 1857-1860, 2002.
- FERREIRA, T. R. **Sorção de petróleo por fibras vegetais**. 2009. 67 f. Dissertação (Mestre em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.
- FOO, K.Y.; HAMEED, B.H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 156, n. 1, p. 2-10, 2010.
- FOX, R. W.; PRITCHARD, P. J.; McDONALD, A. T. **Introdução à mecânica dos fluidos**. Rio de Janeiro: LTC, 2010.
- FRANCO, C. A.; CORTÉS; F. B.; NASSAR, N. N. Adsorptive removal of oil spill from oil-in-fresh water emulsions by hydrophobic alumina nanoparticles functionalized with petroleum vacuum residue. **Journal of Colloid and Interface Science**, n. 425, p. 168-177, 2014.
- FU, J.; WANG, S.; HE, C.; LU, Z.; HUANG, J.; CHEN, Z. Facilitated fabrication of high strength silica aerogels using cellulose nanofibrils as scaffold. **Carbohydrate Polymers**, v. 147, p. 89-999666, 2016.
- GANESAN, K.; DENNSTEDT, A.; BAROWSKI, A.; RATKE, L. Design of aerogels, criogéis and xerogels of cellulose with hierarchical porous structure. **Materials and Design**, n. 92, p. 345-355, 2016.
- GAVILLON, R. **Preparation and characterization of ultra porous cellulosic materials**. 2007. 236 f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais e Engenharia) – Ecole des Mines de Paris, Paris, 2007.

GAVILLON, R.; BUDTOVA, T. Aerocellulose: new highly porous cellulose prepared from cellulose-NaOH aqueous solutions. **Biomacromolecules**, n. 9, p. 269-277, 2008.

GOMIDE, Reynaldo. **Manual de operações unitárias**. São Paulo: Cenpro Ltda., 1988. 187 p.

HAN, S.; SUN, Q.; ZHENG, H.; LI, J.; JIN, C. Green and facile fabrication of carbon aerogels from cellulose – based waste newspaper for solving organic pollution. **Carbohydrate Polymers**, n. 136, p. 95-100, 2016.

HANNA, R. A.; SANTOS, P. S.; COELHO, A. C. V.; VIEIRA, A. L. O uso das argilas esmectíticas da região de Franca, SP como adsorventes de compostos petroquímicos. **Ciência e Engenharia**, v. 15, n. 2, p. 59-66, 2005.

HO, Y. S. Pseudo-isotherms using a second order kinetic expression constant. **Adsorption**, v. 10, p. 151-158, 2004.

HOEPFNER, S.; RATKE, L.; MILOW, B. Synthesis and characterisation of nanofibrillar cellulose aerogels. **Cellulose**, v. 15, p. 121-129, 2008.

HOKKANEN, S.; BHATNAGAR, A.; SILLANPAA, M. A review on modification methods to cellulose-based adsorbents to improve adsorption capacity. **Water Research**, v. 91, p. 156-173, 2016.

HOLLISTER, P. Nanotech: the tiny revolution. **CMP Científica**. 2002, 35 p., Madrid.

HUSING, N.; SCHUBERT, U. Aerogels – Airy materials: chemistry, structure and properties. **Angewandte Chemie International Edition**, n. 37, p. 22-45, 1998.

IBÁ. Estatística da indústria brasileira de árvores – Janeiro 2017. Disponível em: <<http://iba.org.br/>>. Acesso em: 04 set.2017.

IBAMA. Relatório de Acidentes Ambientais 2014. 31 f. 2015. Disponível em: www.ibama.gov.br. Acesso em: 26 de mai. 2016.

INNERLOHINGER, J.; WEBER, H. K.; KRAFT, G. Aerocell aerogels from cellulosic materials. **Lenzinger Berichte**, n. 86, p. 137-143, 2006.

ISLAM, M. T.; ALAM, M. M.; ZOCCOLA, M. Review on modification of nanocellulose for application in composites. **International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology**, v. 2, p. 5444-5451, 2013.

IWAMOTO, S.; NAKAGAIATO, A. N.; YANO, H. Nano-fibrillation of pulp fibers for processing of transparent nanocomposites. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, v. 89, p. 461-466, 2007.

JIAO, C.; XIONG, J. Accessibility and morphology of cellulose fibres treated with sodium hydroxide. **Bioresources**, v. 9, p. 6504-6513, 2014.

JIMÉNEZ-SAELICES, C.; SEANTIER, B.; CATHALA, B.; GROHENS, Y. Spray freeze-dried nanofibrillated cellulose aerogels with thermal superinsulating properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, p. 105-113, 2017.

JIN, C.; HAN, S.; LI, J.; SUN, Q. Fabrication of cellulose-based aerogels from waste newspaper without any pretreatment and their use for absorbents. **Carbohydrate Polymers**, n. 123, p. 150-156, 2015.

JIN, H.; NISHIYAMA, Y.; WADA, M.; KUGA, S. Nanofibrillar cellulose aerogels. **Colloids and Surfaces: Physicochemical Engineering Aspects**, v. 240, p. 63-67, 2004.

KABIRI, S.; TRAN, D. N. H.; ALTALHI, T.; LOSIC, D. Outstanding adsorption performance of grapheme-carbon nanotube aerogels for continuous oil removal. **Carbon**, n. 80, p. 523-533, 2014.

KALIA, S.; BOUFI, S.; CELLI, A. KANGO, S. Nanofibrillated cellulose: surface modification and potencial applications. **Colloid and Polymer Science**, v. 292, p. 5-31, 2014.

KARADAGLI, I.; SCHULZ, B.; SCHESTAKOW, M.; MILOW, B.; GRIES, T. Production of porous cellulose

aerogel fibers by an extrusion process. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 106, p. 104-114, 2015.

KARAN, C. P.; RENGASAMY, R. S.; DAS, D. Oil spill cleanup by structured fibre assembly. **Indian Journal of Fibre & Textile Research**, n. 36, p. 190-200, jun. 2011.

KHALIL, H. P. S. A.; DAVOUDPOUR, Y.; ISLAM, N.; MUSTAPHA, A.; SUDESH, K.; DUNGANI, R.; JAWAID, M. Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: a review. **Carbohydrate Polymers**, v. 99, p. 649-665, 2014.

KHOSRAVI, M.; AZIZAN, S. Preparation of superhydrophobic and superoleophilic nanostructured layer on steel mesh for oil-water separation. **Separation and Purification Technology**, v. 172, p. 366-373, 2017.

KINGSTON, P. F. Long-term environmental impact of oil spills. **Spill Science & Technology Bulletin**, v. 7, p. 53-61, 2002.

KLEMM, D.; KRAMER, F.; MORITZ, S.; LINDSTROM, T.; ANKERFORS, M.; GRAY, D.; DORRIS, A. Nanocelluloses: a new family of nature-based materials. **Angewandte Chemie – International Edition**, v. 50, p. 5438-5466, 2011.

KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H. P.; BOHN, A. Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material angewandte. **Angewandte Chemie – International Edition**, v. 44, p. 3358-3393, 2005.

KORHONEN, J. T.; KETTUNEN, M.; RAS, R. H. A.; IKKALA, O. Hydrophobic nanocelulose aerogels as floating, sustainable, reusable and recyclable oil absorbents. **Applied Materials & Interfaces**, n. 3, p. 1813-1816, 2011.

LAROVATTI, A. **Desenvolvimento e caracterização de compósitos poliméricos poliéster/nanocelulose**. 2015. 79 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2015.

LEE, J. A.; YOON, M. J.; LEE, E. S.; LIM, D. Y.; KIM, K. Y. Preparation and characterization of cellulose nanofibers (CNFs) from microcrystalline cellulose (MCC) and CNF/Polyamide 6 composites. **Macromolecular Research**, v. 22, n. 7, p. 738-745, 2014.

LENGOWSKI, E. C. Caracterização e predição da cristalinidade de celulose através de espectroscopia no infravermelho e análise multivariada. 109f. 2012. Dissertação (Mestrado em engenharia Florestal) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

LI, J.; WANG, F.; LIU, C.. Tri-isocyanate reinforced grapheme aerogel and its use for ceude oil adsorption. **Journal of Colloid and Interface Science**, n. 382, p. 13-16, 2012.

MALEKI, H. Recent advances in aerogels for environmental remediation application: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 300, p. 98-118, 2016.

NAKAGAIATO, A. N.; KONDO, H.; TAKAGI, H. Cellulose nanofiber aerogel production and applications. **Journals of Reinforced Plastics and Composites**, n.32, p. 1547-1552, 2013.

NASCIMENTO, L. A. Remediação de solos contaminados com óleo diesel utilizando um sistema de lavagem com microemulsões. 104 f. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.

NIREESHA, G. R.; DIVYA, L.; SOWMYA, C.; VENKATESHAN, N.; BIRANJAN BABU, M.; LAVAKUMAR, V. Lyophilization/Freeze Drying – An Review. **International Journal of Novel Trends in Pharmaceutical Sciences**, v. 3, n. 4, p. 87-98, 2013.

NGUYEN, S. T.; FENG, J.; KAI NG, S.; WONG, J. P. W.; TAN, V. B. C.; DUONG, H. M. Advanced thermal insulation and absorption properties of recycled cellulose aerogels. **Colloids and Surfaces A: Physicochemlchal and Engineering Aspects**, n. 445, p. 128– 134, 2014.

NGUYEN, S. T.; FENG, J.; LE, N. T.; LE, A. T. T.; HOANG, N.; TAN, V. B. C.; DUONG, H. M. Cellulose

- aerogel from paper waste for crude oil spill cleaning. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, p. 18386-18391, 2013.
- NRT-RRT Application of sorbents and solidifiers for oil spills. National Response Team - Science & Technology Committee, North Chelmsford, MA, 2007.
- NUNES, T. F. G. **Produção, caracterização e aplicação de nanofibras de celulose**. 2014. 63 f. Dissertação (Mestrado Integrado em Engenharia Química) – Universidade de Coimbra, Coimbra, 2014.
- OH, S. Y.; YOO, D. I.; SHIN, Y.; KIM, H. C.; KIM, H. Y.; CHUNG, Y. S.; PARK, W. H.; YOUK, J. H. Crystalline structure analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide by means of X-ray diffraction and FTIR spectroscopy. **Carbohydrate Research**, v. 340, p. 2376-2391, 2005.
- OKANO, T.; SARKO, A. Mercerizations of cellulose. II. Alkali-Cellulose intermediates and a possible mercerization mechanism. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 30, p. 325-332, 1985.
- OLIVEIRA, L. I. & LOUREIRO, C. O., 1998, Contaminação de aquíferos por combustíveis orgânicos em Belo Horizonte: Avaliação preliminar. In: X Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, set. 1998, São Paulo. **Anais...** São Paulo, 1998.
- ONWURAH, I. N. E.; OGUGUA, V.; ONYIKE, N. B.; OLAWALE, O. O. Crude oil spills in the environment, effects and some innovative clean-up biotechnologies. **International Journal of Environment Research**, v. 1, p. 307-320, 2007.
- O'SULLIVAN, A. C. Cellulose: the structure slowly unravels. **Cellulose**, v. 4, p. 173-207, 1997.
- PAN, Y.; WANG, F.; WEI, T.; ZHANG, C.; XIAO, H. Hydrophobic modification of bagasse cellulose fibers with cationic latex: adsorption kinetics and mechanism. **Chemical Engineering Journal**, v. 302, p. 33-43, 2016.
- PATRICIO, J. S.; HOTZA, D. and NONI Jr., A. De. Argilas adsorventes aplicadas à clarificação de óleos vegetais. **Cerâmica**, v.60, n.354, p.171-178, 2014.
- PLAZINSKI, W.; RUDZINSKI, W.; PLAZINKA, A. Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: a review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 152, p. 2-13, 2009.
- PENG, Y.; GARDNER, D. J.; HAN, Y.; KIZILTAS A.; CAI, Z.; TSHABALALA, M. A. Influence of drying method on the material properties of nanocellulose I: thermostability and crystallinity. **Cellulose**, v. 20, p. 2379-2392, 2013.
- PEREIRA, F. A. V.; YAMAMOTO, C. I.; CHIARO, S. S. X.; SOUZA, S. M. A. G. U.; SOUZA, A. A. U. Avaliação de adsorventes comerciais para a remoção de compostos de enxofre e nitrogênio presentes no óleo diesel comercial. In: XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, out.2014, Florianópolis. **Anais...** Florianópolis, 2014.
- PERONDI, D. **Conversão termoquímica do resíduo do triturador de sucata (RTS) de uma siderúrgica**. 245 f. 2017, Tese (Doutorado em Engenharia). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.
- QING, Y.; SABO, R.; ZHU, J. Y.; ARGAWAL, U.; CAI, Z.; WU, Y. A comparative study of cellulose nanofibrils disintegrated via multiple processing approaches. **Carbohydrate Polymers**, v. 97, p. 226-234, 2013.
- RAMBABU, N.; PANTHAPULAKKAL, S.; SAIN, M.; DALAI, A. K. Production of nanocelulose fibers from pinecone biomass: Evaluation and optimization of chemical and mechanical treatment conditions on mechanical properties of nanocelulose films. **Industrial Crops and Products**, v. 83, p. 746-754, 2016.
- RAO, A. V.; HEDGE, N. D.; HIRASHIMA, H. Adsorption and desorption of organic liquids in elastic superhydrophobic silica aerogels. **Journal of Colloid and Interface Science**, n. 305, p. 124-132, 2007.
- RODRÍGUEZ-TRIGO, G.; ZOCK, J. P.; POZO-RODRÍGUEZ, F.; GÓMEZ, F. P.; MANYARCH, G.; BOUSO, L.; COLL, D.; VERA, H.; ANTO, J. M.; FUSTER, C.; BARBERA, J.A. Health changes in fishermen 2 years after clean-up of the Prestige oil spill. **Annals of Internal Medicine**, v.153, p. 489-498, 2010.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. **Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications**. Academic press, London, 1999.

RUSSO, V.; TESSER, R.; TRIFUOGGI, M.; GIUGNI, M.; SERIO, M. D. A dynamic intraparticle model for fluid-solid adsorption kinetics. **Computers and Chemical Engineering**, v. 74, p. 66-74, 2015.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption process**. New York: John Wiley & Sons, 1984. 433 p.

SANTOS, R. M.; LEITE, S. G. F.; SOBRAL, L. G. S.; RIZZO, A. C. L. Remediação de solo contaminado por petróleo em biopilhas. In: 4º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, out.2007, Campinas. **Anais...** Campinas, 2007.

SANTOS, S. C. G.; MACHADO, S. W. M.; PEDROSA, A. M. G.; SOUZA, M. J. B. Adsorção de CO₂ em adsorventes compósitos micro-mesoporosos do tipo ZSM-12/MCM-41. In: X Encontro Brasileiro sobre Adsorção, abr.2014, Guarujá. **Anais...** Guarujá, 2014.

SCHNEIDER, E. L. **Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado**. 2008. 93f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2008.

SESCOUSSE, R.; GAVILLON, R.; BUDTOVA, T. Aerocellulose from cellulose-ionic liquid solution: preparation, properties and comparison with cellulose-NaOH and cellulose-NMMO routes. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, p. 1766-1774, 2011.

SEHAQUI, H. **Nanofiber networks, aerogels and biocomposites based on nanofibrillated cellulose from wood**. 2011. 82 f. Tese (Doutorado) – KTH School of Chemical Science and Engineering, Estocolmo, 2011.

SEHAQUI, H.; ZHOU, Q.; BERGLUND, L. A. High-porosity aerogel of high specific surface area prepared from nanofibrillated cellulose (NFC). **Composites Science and Technology**, v. 71, p. 1593-1599, 2011.

SHAW, D.J. **Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies**. São Paulo: Edgar Blucher Ltda. 1975.

SILVA, E. O.; ALMEIDA, A. R. F.; RODRIGUES, L. M.. Processo de adsorção do corante azul de metileno empregando a semente do mamão formosa. In: VII Salão Internacional de Ensino, Pesquisa e Extensão, v. 7, n. 2, 2015, Bagé. **Anais...** Bagé: Universidade Federal do Pampa.

SILVA, M. F.; PINEDA, E. A. G.; BERGAMASCO, R. Aplicação de óxidos de ferro nanoestruturados como adsorventes e fotocatalisadores na remoção de poluentes de águas residuais. **Química Nova**, v. 38, n. 3, p. 393-398, 2015.

SILVA, N. C. **Adsorção de antibióticos em meio aquoso utilizando diferentes adsorventes**. 2015. 169 f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Faculdade de Engenharia, 2015.

SIMONIN, J. P. One the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. **Chemical Engineering Journal**, v. 300, p. 254-263, 2016.

SINGH, V. Crude oil sorption by raw cotton. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 18, p. 6277-6281, abr. 2013.

SMITH, J. M.; Van NESS, H.C., ABBOTT, M.M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. 5.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000.

SONG, J.; ROJAS, O. J. Approaching super hydrophobicity from cellulosic materials: a review. **Paper Chemistry**, v. 28, p. 216-238, 2013.

SOKKER, H. H.; EL-SAWY, N. M.; HASSAN, M. A.; EL-ANADOULI, B. E. Adsorption of crude oil from aqueous solution by hydrogel of chitosan based polyacrylamide prepared by radiation induced graft polymerization. **Journal of Hazardous Materials**, v. 190, p. 359-365, 2011.

SPEIGHT, J. G. **The chemistry and technology of petroleum**. 2. ed., rev. e exp. New York, Estados Unidos: Marcel Dekker, 1991. xi, 760 p.

SZKLO, A. S.; ULLER, V. C.; BONFÁ, M. H. P. **Fundamentos do refino de petróleo: tecnologia e economia**. 3. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2012. 328 p.

TARRÉS, Q.; OLIVER-ORTEGA, H.; LLOP, M.; PELACH, M. A.; DELGADO-AGUILAR, M.; MUTJÉ, P. Effective and simple methodology to produce nanocellulose based aerogel for selective oil removal. **Cellulose**, v. 23, p. 3077-3088, 2016.

TEAS, C.; KALLIGEROS, S.; ZANIKOS, F.; STOURNAS, S.; LOIS, E. ANASTOPOULOS, G. Investigation of the effectiveness of absorbent materials in oil spills clean up. **Desalination**, v. 140, p. 259-264, 2001.

TERRONI, H. C.; DE JESUS, J. M.; ARTUZO, L. T.; VENTURA, L. V.; SANTOS, R. F.; DAMY-BENEDETTI, P. C. Liofilização. **Revista Científica Unilago**, v. 1, p. 271-287, 2013. Disponível em < <http://www.unilago.edu.br/revista/edicaoanterior/> >. Acesso em: abr. 2016.

TREYBAL, R. E. **Mass transfers operations**. 3. ed. New York: McGraw-Hill, 1980.

VASQUES, A. R. **Caracterização e aplicação de adsorvente para remoção de corantes de efluentes têxteis em batelada e colunas de leito fixo**. 2008. 153f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

WAHI, R.; CHUAH, L. A.; CHOONG, T. S. Y.; NGAINI, Z.; NOUROUZI, M. M. Oil removal from aqueous state by natural fibrous sorbent: an overview. **Separation and Purification Technology**, v. 113, p. 51-63, 2013.

WAN, C.; LU, Y.; CAO, J.; SUN, Q.; LI, J. Preparation, characterization and oil adsorption properties of cellulose aerogels from four kinds of plant materials via a NaOH/PEG aqueous solution. **Fibers and Polymers**, v. 16, p. 302-307, 2015.

WANG, D.; McLAUGHLIN, E.; PFEFFER, R.; LIN, Y. S. Adsorption of oils from pure liquid and oil-water emulsion on hydrophobic silica aerogels. **Separation and Purification Technology**, n. 99, p. 28-35, 2012.

WEBER, T. W.; CHAKRAVORTI, R. K. Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers. **AIChE Journal**, v. 20, n. 2, p. 228-238, 1974.

WEI, Q. F.; MATHER, R. R.; FOTHERINGHAM, A. F.; YANG, R. D. Evaluation of nonwoven polypropylene oil sorbents in marine oil-spill recovery. **Marine Pollution Bulletin**, v. 46, p. 780-783, 2003.

WU, D.; FANG, L.; QIN, Y.; WU, W.; MAO, C.; ZHU, H. Oil sorbents with high sorption capacity, oil/water selectivity and reusability for oil spill cleanup. **Marine Pollution Bulletin**, *in press*, 2014.

XIAO, S.; GAO, R.; LU, Y.; LI, J.; SUN, Q. Fabrication and characterization of nanofibrillated cellulose and its aerogels from natural pine needles. **Carbohydrate Polymers**, n. 119, p. 202-209, 2015.

YANG, S. Z.; JIN, H. J.; WEI, Z.; HE, R. X.; JI, Y. J.; LI, X. M.; YU, S. P. Bioremediation of oil spills in cold environments: a review. **Pedosphere**, v. 19, p. 371-381, 2009.

ZANINI, M. **Aerogéis hidrofóbicos de nanofibras de celulose**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos e Tecnologias) – Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2016.

ZANINI, M.; LAVORATTI, A.; LAZZARI, L. K.; GALIOTTO, D.; PAGNOCELLI, M.; BALDASSO, C.; ZATTERA, A. J. Producing aerogels from silanized cellulose nanofiber suspension. **Cellulose**, v. , p. , 2016.

ZANINI, M.; GALIOTTO, D.; ZIMMERMANN, M. V. G.; MATTANA, F.; BALDASSO, C.; ZATTERA, A. J. Caracterização de aerogéis de microfibras de celulose com e sem a presença de hidróxido de sódio. In: 13º Congresso Brasileiro de Polímeros, out.2015, Natal. **Anais...Natal**, 2015.

ZARO, M. **Capacidade de sorção e cinética de sorção/dessorção de óleos em mantas não tecidas de polipropileno**. 2014. 103 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos e Tecnologia). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologia – Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2014.

ZHANG, T.; KONG, L.; DAI, Y.; YUE, X.; RONG, J.; QIU, F.; PAN, J. Enhanced oils and organic solvents absorption by polyurethane foams composites modified with MnO₂ nanowires. **Chemical Engineering Journal**, v. 309, p. 7-14, 2017.

ZHANG, Z.; SEBE, G.; RENTSCH, D.; ZIMMERMANN, T.; TINGAUT, P. Ultralightweight and flexible silylated nanocellulose sponges for the selective removal of oil from water. **Chemistry of Materials**, v. 26, n. 2659-2668, 2014.

ZHANG, Y.; NYPELO, T.; SALAS, C.; ARBOLEDA, J.; HOEGER, I. C.; ROJAS, O. J. Cellulose nanofibrils: from strong materials to bioactive surfaces. **Journal of Renewable Materials**, v.1, n.3, p. 195-211, 2013.

ZHOU, F.; CHENG, G.; JIANG, B. Effect of silane treatment on microstructure of sisal fibers. **Applied Surface Science**, v. 292, p. 806-812, 2014.

ZIMMERMANN, M. V. G. **Desenvolvimento de compósitos expandidos de poli(etileno-co-acetato de vinila) – EVA reforçados com pó de madeira e com fibra de bananeira**. 116 f. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos e Tecnologias) – Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2013.

APÊNDICE A – INFLUÊNCIA DO TEMPO DE MOAGEM NA OBTENÇÃO DAS NANOFIBRAS DE CELULOSE

Inicialmente foi preparada uma suspensão na concentração de 2,5% (m/m) de celulose fibra longa não branqueada (FLNB) *Pinus elliottii* em água destilada (ZANINI, 2016). A suspensão inicial foi moída sendo que amostras desta foram retiradas nos períodos de 1, 3 e 5 h de moagem. As amostras foram acondicionadas em moldes cilíndricos e então, secas por liofilização para ser possível realizar os ensaios apresentados a seguir. As amostras foram denotadas pelos acrônimos que se encontram na Tabela A.1.

Tabela A. 1 – Nomenclatura das amostras.

Amostra	Tempo de moagem (h)
FLNB-1	1
FLNB-2	3
FLNB-5	5

A Tabela A.2 apresenta a concentração real de celulose, a massa específica e a porosidade de cada amostra após o processo de secagem por liofilização.

Tabela A. 2– Concentração real de celulose (%), massa específica ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) e porosidade (%) da amostra.

Amostra	Massa específica da amostra ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) ¹	Porosidade (%) ²	Concentração real de celulose (%) ³
FLNB-1	0,023	95,65	1,79
FLNB-3	0,023	95,64	1,71
FLNB-5	0,027	94,88	2,03
Celulose	0,533	-	-

Legenda: FLNB-1(suspensão com 1 h de moagem); FLNB-3 (3 h de moagem) e FLNB-5 (5 h de moagem).

Nota: 1- desvio padrão inferior a $0,01 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; 2 - desvio padrão inferior a 1% e 3 – desvio padrão inferior a 0,1%.

O processo de desfibrilação proporcionou uma diminuição (em média 94%) nas massas específicas das amostras quando comparado com a celulose de origem. Avaliando os dados da Tabela A.2, pode-se observar que a massa específica das amostras não apresentou grandes diferenças entre as mesmas, ficando entre $0,023$ e $0,027 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Esses valores foram próximos aos encontrados, para diferentes tipos celulosos, por Han et al. (2016) de $0,0185 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, Jin et al. (2015) $0,020 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, Zanini (2016) de $0,0320 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ e Ganesan et al. (2016) de $0,084 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. A porosidade está relacionada à baixa massa específica do material. Para as amostras estudadas a porosidade também não sofreu alterações significativas, sendo

os valores inferiores aos encontrados por Jin et al. (2015) de 96,8%, Karadagli et al. (2015) de 98% e superior ao encontrado por Zanini (2016) de 92,2%. Tanto a porosidade, quanto a massa específica, podem variar de acordo com o tipo e a concentração de celulose utilizada, método de secagem, entre outros fatores.

A concentração final de celulose em todas as amostras foi inferior à concentração inicial de 2,5% em massa de celulose, em virtude de perdas durante o processo de moagem e armazenamento nos moldes. As concentrações finais nas amostras de celulose variaram de 1,71 a 2,03%.

A.1 CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS DE CELULOSE

A morfologia das fibras nas amostras foi estudada a partir das micrografias apresentadas na Figura A.1. Todas as amostras apresentaram fibras na escala nanométrica, porém, percebe-se ainda a presença de muitas fibras na escala micrométrica. Apesar disso, a fibrilação pode ser considerada um processo ambientalmente amigável para a obtenção de nanofibras de celulose, pois não necessita da adição de reagentes químicos.

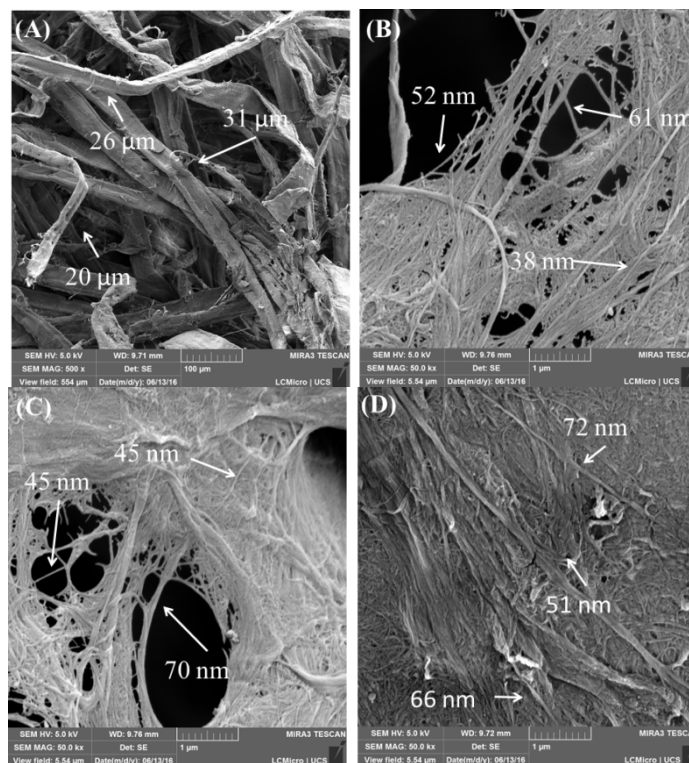


Figura A. 1 - Micrografias das amostras: (A) Celulose ampliação original de 500 vezes, (B) FLNB-1, (C) FLNB-3 e (D) FLNB-5 ampliação original de 50.000 vezes.
Legenda: FLNB-1(suspensão com 1 h de moagem); FLNB-3 (3 h de moagem) e FLNB-5 (5 h de moagem).

Segundo Qing et al. (2013) e Nunes (2014), para uma maior eficiência na obtenção das nanofibras de celulose por fibrilação mecânica é necessário utilizar um pré-tratamento com enzimas ou a oxidação com o reagente 2,2,6,6-tetrametilpiperidine-1-oxil (TEMPO).

Com apenas cinco passes e rotação de 1500 rpm, Iwanomoto, Nakagaiato e Yano (2007) obtiveram uma maioria das fibras em escala nanométrica, utilizando um moinho de pedras e uma polpa de fibras *Pinus radiata* dissolvida. Zanini et al. (2016) também obteve nanofibras (40 a 60 nm) a partir de placas de celulose da espécie *Eucalyptus sp.* utilizando um moinho de pedras a 2500 rpm e 5 h.

Rambabu et al. (2016) realizou diversos tratamentos químicos em pinhas, para obter uma polpa de celulose. Esta polpa foi passada pelo moinho de pedras a 500 rpm para desfibrilar e separar as nanofibras. Os autores obtiveram cerca de 67% das fibras entre 5 e 25 nm. Xiao et al. (2015) também obtiveram nanofibras de celulose (30-70 nm) porém com a utilização de uma série de tratamentos químicos para facilitar a fribilação seguido da ultrasonificação.

A Figura A.2 apresenta os espectros DRX obtidos das amostras para comparação com o espectro da celulose de origem. Analisando os espectros, percebe-se que todas as amostras exibiram picos de difração em $14,8^\circ$, $16,5^\circ$ e $22,3^\circ$, correspondente aos planos (1-10), (110) e (200), respectivamente (PENG et al., 2013). Esses resultados foram encontrados também por Xiao et al. (2015) e Han et al. (2016). Estes planos são padrões típicos de celulose I, indicando que a estrutura cristalina da celulose foi preservada.

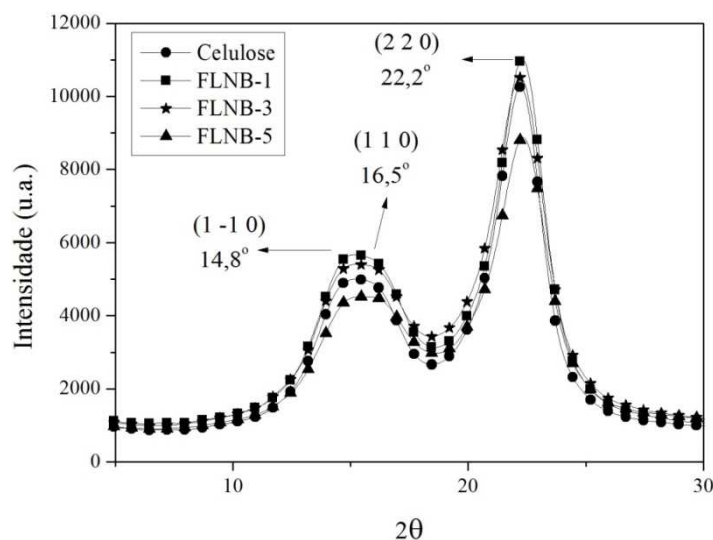


Figura A. 2 - Espectros DRX das amostras.

Legenda: FLNB-1(suspensão com 1 hora de moagem); FLNB-3 (3 horas de moagem) e FLNB-5 (5 horas de moagem).

Em relação à intensidade dos picos há uma diminuição no sinal dos mesmos com o

aumento do tempo de moagem, e conseqüentemente o número de passes da solução pelo moinho. Este comportamento também foi notado por Lengowski (2013) onde os autores compararam o índice de cristalinidade, de folhas secas de celulose Kraft de *Eucalyptus spp.* branqueada industrialmente, em função de diferentes rotações e número de passes para a moagem dessas folhas em um moinho semelhante ao usado neste trabalho.

A partir da Equação 14, tornam-se possível calcular o índice de cristalinidade das fibras, apresentadas na Figura A.3.

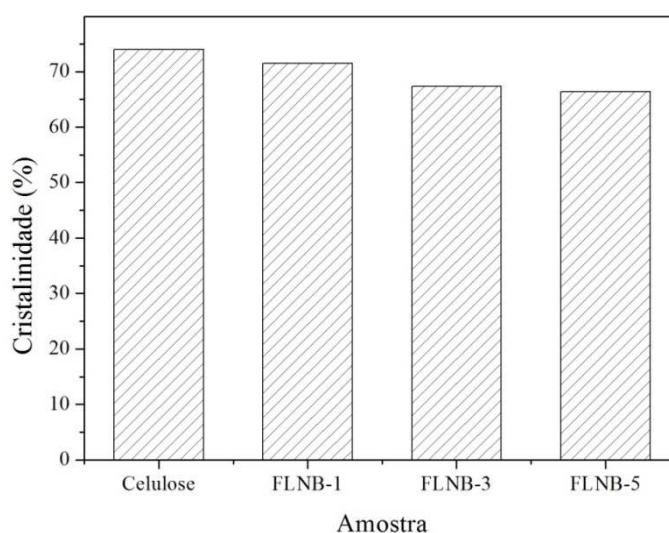


Figura A. 3 - Cristalinidade das fibras.

Legenda: FLNB-1(suspensão com 1 hora de moagem); FLNB-3 (3 horas de moagem) e FLNB-5 (5 horas de moagem).

Avaliando os dados da Figura A.3 pode-se perceber que a cristalinidade das fibras diminui levemente com o passar do tempo, de 74% (celulose de origem) para 66,4% (FLNB-5). Essa redução ocorre, pois a micronização causa o desgaste nas fibras e a destruição das regiões cristalinas (KALIA et al., 2014).

Com condições de 1500 rpm e 6 h de moagem em um micronizador, Qing et al. (2013) obtiveram uma diminuição de 15% no grau de cristalinidade da celulose de eucalipto branqueada. Iwamoto, Nakagaiato e Yano (2007) avaliaram o índice de cristalinidade com o número de passes da suspensão no micronizador, e observaram uma queda de cerca de 20% na cristalinidade após 30 passes. Os autores também concluem que a diminuição do índice de cristalinidade diminui o módulo de elasticidade das fibras, pois a elasticidade da celulose depende da estrutura cristalina da mesma.

Xiao et al. (2015) obtiveram um aumento da cristalinidade em suas amostras em comparação com a matéria-prima, porém os mesmos realizaram tratamentos químicos nas fibras, o que removeu a maioria da hemicelulose existente na região amorfa. Segundo os

autores, a diminuição do número de regiões cristalinas diminui a rigidez da celulose, conduzindo a uma menor resistência a tração das fibras.

Avaliando os resultados encontrados até aqui, onde o tempo de moagem proporciona diferenças não significativas na massa específica e porosidade das amostras; obteve-se nanofibras de celulose em todas as amostras, independentemente do tempo de moagem; e, que a diminuição da cristalinidade após 5 h de moagem foi inferior a 8%, decidiu-se realizar o teste de capacidade de adsorção e resistência a compressão nessas amostras.

A.2 ENSAIOS DE CAPACIDADE DE ADSORÇÃO E RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

Foi realizado um teste de adsorção homogênea com óleo motor (conforme item 4.2.3.3), e um ensaio de compressão com as amostras FLNB-1, FLNB-3 e FLNB-5 para avaliar a capacidade de adsorção e a resistência a compressão de cada uma, os resultados são apresentados na Tabela A.3.

Os ensaios de resistência à compressão foram realizados em um equipamento universal de ensaios EMIC - modelo DL 2000 (Brasil), com velocidade de compressão de $1,3 \text{ mm.min}^{-1}$, para medir a tensão necessária para reduzir a espessura do corpo de prova em até 50% da sua espessura inicial, conforme adaptação da norma D695-15 da American Society of Testing and Materials (ASTM, 2015).

Tabela A. 3 – Capacidade de sorção e resistência a compressão das amostras.

Amostra	Massa aerogel inicial (g)	Massa aerogel final (g)	Massa de óleo adsorvida (g.g^{-1})	Resistência a compressão (kPa) com 50% de deformação
FLNB-1	0,488	18,800	$37,67 \pm 0,92$	$20,02 \pm 1,76$
FLNB-3	0,438	16,624	$37,94 \pm 4,93$	$24,79 \pm 2,05$
FLNB-5	0,444	14,327	$31,51 \pm 1,50$	$69,52 \pm 4,05$

Legenda: FLNB-1(suspensão com 1 hora de moagem); FLNB-3 (3 horas de moagem) e FLNB-5 (5 horas de moagem).

Com base nos dados da Tabela A.3, observa-se que as amostras FLNB-1 e FLNB-3 não apresentaram diferenças relevantes, considerando o desvio padrão, entre a adsorção de óleo e a resistência a compressão. A maior diferença entre as 3 amostras testadas é na resistência a compressão da amostra FLNB-5, que apresentou uma resistência entre 64 e 71% maior que para as amostras FLNB-1 e FLNB-3, respectivamente. Porém, a amostra FLNB-5 apresenta uma massa de óleo adsorvida 17% menor que as outras duas amostras, isso porque

apresentou uma maior concentração real de celulose em comparação as demais amostras, o que acarreta em uma menor porosidade como foi visto na Tabela 3.

Em estudos realizados por Karadagli et al. (2015) e Jin et al. (2015) os autores compararam a resistência nos aerogéis de celulose em função da concentração de fibras nos mesmos. O resultado encontrado em ambas as pesquisas foi de um aumento da resistência com o aumento da concentração de fibras. Jin et al. (2015) obtiveram um aumento de 75% na resistência aumentando a concentração de fibras de 2 para 3%. Com um aumento de 3% na concentração de fibras (de 3 para 6%), Karadagli et al. aumentou em 325% a resistência do aerogel. Ambos os autores utilizaram métodos diferentes para a obtenção dos aerogéis.

Feng et al. (2015) estudaram a capacidade de adsorção de óleo motor 5W50 de aerogéis de celulose com adição de MTMS em função da variação da concentração de fibras. Para uma concentração de 0,5%, os autores encontraram uma capacidade máxima de adsorção de $62,6 \text{ g.g}^{-1}$ e para uma concentração de 1% a capacidade encontrada foi de $45,9 \text{ g.g}^{-1}$, ou seja, aproximadamente 27% a menos.

Sendo assim, para tentar obter um equilíbrio entre a capacidade de adsorção e a resistência a compressão dos criogéis, a celulose foi moída em uma concentração de fibras de 1,5% e pelo período de 5 h. Além disso, foram adicionados a celulose o MTMS e NaOH para melhorar as propriedades citadas acima.

APENDICE B - CARACTERIZAÇÃO DA CELULOSE E DOS ÓLEOS

B.1 CARACTERIZAÇÃO DO PETRÓLEO E ÓLEO MOTOR

A viscosidade do petróleo e óleo motor foi determinada com um viscosímetro Anton Paar (Austria) e do *software* Rheoplus, o qual faz 120 medições por amostra.

A massa específica foi determinada com picnômetro de vidro, o que foi previamente calibrado com água deionizada à temperatura controlada de $20 \pm 3^\circ\text{C}$. Tendo a massa específica da água a 20°C ($\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 998,16 \text{ kg.m}^{-3}$) e a massa do picnômetro, foi possível verificar o volume do mesmo através da Equação B.1.

$$v = \frac{m_{\text{pic}+\text{H}_2\text{O}} - m_{\text{pic}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (\text{B.1})$$

sendo, $m_{\text{pic}+\text{H}_2\text{O}}$ é a massa do picnômetro com água deionizada, m_{pic} é a massa do picnômetro (g), $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ é a massa específica da água deionizada à 20°C (g.cm^{-3}) (SMITH; NESS; ABBOTT, 2000) e v é o volume do picnômetro (cm^3). Posteriormente, foi utilizado a Equação B.2 para determinar a massa específica de cada óleo.

$$\rho = \frac{m_{\text{pic}+\text{H}_2\text{O}} - m_{\text{pic}}}{v} \quad (\text{B.2})$$

sendo, $m_{\text{pic}+\text{fluido}}$ é a massa do picnômetro com fluido (g), m_{pic} é a massa do picnômetro (g), v é o volume do picnômetro (cm^3) e ρ é a massa específica do fluido à 20°C (g.cm^{-3}).

A partir da massa específica e viscosidade determinada para o petróleo e óleo motor (Tabela B.1), os fluídos foram classificados como leve, médio e pesado conforme a norma ASTM F726-12. A determinação dessas propriedades foi necessária para determinar o tempo de dessorção, para cada tipo de fluido, ao final do ensaio de capacidade de adsorção.

Tabela B. 1– Caracterização do petróleo e óleo motor.

	Massa específica (kg.m ⁻³)	Viscosidade Dinâmica (cP)	Tempo de dessorção (s)
Petróleo	891,26	61,99	30
Óleo motor SAE	864,23	244,06	30

A classificação dos fluídos se enquadraram entre leve e médio, por isso o tempo de dessorção foi de 30 s para os dois fluidos utilizados.

B.2 CARACTERIZAÇÃO DA CELULOSE

B.2.1 Composição da celulose

A composição da celulose foi determinada através do método utilizado por Zanini (2016) e é apresentada na Tabela B.2.

Tabela B. 2- Composição da celulose fibra longa não branqueada.

Componente	Teor percentual (%)
Lignina	5,69 ± 0,019
α-celulose	60,2 ± 0,27
β-celulose	13,33 ± 0,17
γ-celulose	0,84 ± 0,01

B.1.2 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica é a técnica utilizada para investigar o comportamento térmico do material. A TG foi realizada utilizando cerca de 10 mg de material a uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ por uma faixa de temperatura de 23 a 800°C em atmosfera de nitrogênio. O equipamento utilizado será uma termobalança da marca Shimadzu® - modelo TGA-50 (Japão).

A Figura B.1 apresenta a análise termogravimétrica da celulose de origem e da celulose após o processo de moagem pelo período de 5 h (FLNB-5) assim como a termogravimetria derivada das mesmas. Para uma melhor compreensão dos dados da Figura

23, o gráfico foi dividido em 3 regiões tal como foi realizado por Peng et al. (2013). Na Região 1 observa-se uma leve perda de massa para todas as amostras entre 24-250°C em consequência da perda de umidade do material. O maior percentual de perda de massa ocorre na Região 2 na faixa de temperatura de 250°C a 400°C, devido à despolimerização da celulose resultando na formação de voláteis, e na Região 3 a partir dos 400°C inicia-se a degradação das fibras de celulose. Percebe-se que a temperatura de degradação da amostra FLNB-5 (347,99°C) diminui aproximadamente 10°C quando comparada à celulose de origem (358,14°C). Isso ocorre devido aos processos de fibrilação e a liofilização que ocasiona fibras menores.

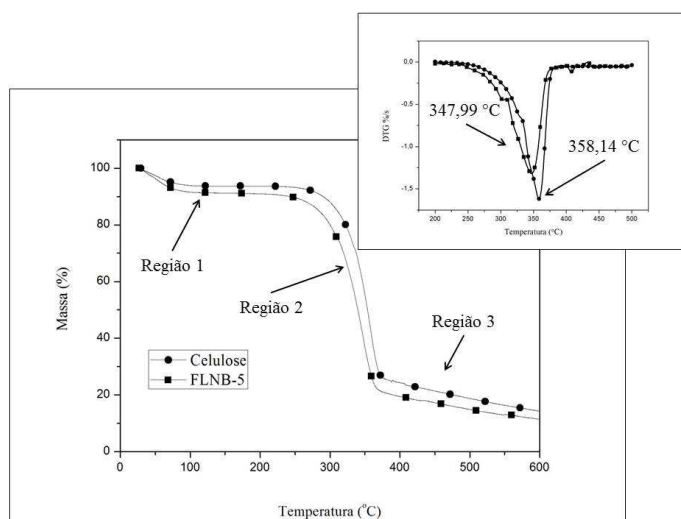


Figura B. 1 - Análise termogravimétrica e termogravimetria derivada.
*FLNB-5: 5 horas de moagem.

Peng et al. (2013) obtiveram uma temperatura de degradação de 350°C para as nanofibras de celulose sendo provenientes do mesmo método de secagem empregado neste trabalho (a liofilização). Para uma melhor visualização dos parâmetros de cada evento, os mesmos são apresentados na Tabela B.3, assim como a temperatura máxima de degradação de cada amostra.

Tabela B. 3- Análise termogravimétrica da celulose moída e celulose de origem.

Amostra	Primeiro evento		Segundo evento		Terceiro evento	
	T (°C)	Massa percentual % (m/m)	T (°C)	Massa percentual % (m/m)	Massa residual % (m/m)	T _{máx} (°C)
FLNB.5	24-100	8,6	250-400	71,4	4,7	347,99
Celulose	24-100	6,2	250-400	68,5	8,2	358,14

APÊNDICE C - ANÁLISE DE VARIÂNCIA ONE WAY PARA ENSAIO DE RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO

A análise de variância (ANOVA) é um método extremamente importante na análise exploratória e confirmatória dos dados. No presente estudo, essa técnica foi utilizada para avaliar os resultados obtidos no ensaio de resistência à compressão dos criogéis FLNB-4H e FLNB-4D apresentados no item 5.3.3. Os dados obtidos durante o ensaio estão apresentados na Tabela C.1.

Tabela C. 1 – Resultado do ensaio de resistência à compressão dos criogéis FLNB-4H e FLNB-4D.

Criogéis		
	FLNB-4H	FLNB-4D
Resistência a compressão (kPa)	91,89	86,18
	99,69	91,89
	94,63	94,63
Total =	286,2	272,7
N° Observações =	3,00	3,0
Média =	95,41	90,9

Com os dados recolhidos durante o ensaio e apresentados na Tabela B.1, foi gerada a tabela ANOVA, no software Excel, apresentada na Tabela C.2.

Tabela C. 2– Tabela ANOVA.

Fonte	Soma Quadrada	Graus de Liberdade	Média entre variância	Teste F	Valor p	F tabelado
Entre Grupos	30,39	2,00	15,20	0,67	0,58	9,55
Dentro Grupos	68,45	3,00	22,82			
Total	98,84	5,00				

Com base nos dados da Tabela C.2, compara-se os valores de “Teste F” e “F tabelado” e faz-se a análise do “Valor p”. O valor de “F tabelado” é superior ao “Teste F”, e também, o “Valor p” maior que 0,05, por isso pode-se concluir que não há diferença significativa entre os grupos (FLNB-4H e FLNB-4D). Para comprovar isso, foi realizada a comparação múltipla de médias entre os dois criogéis.

Desvio padrão das médias: $S_{x\text{barra}} = 2,76$

Limite de decisão: $Ld = 8,27$

Comparação das médias:

$$M1-M2 = 4,50$$

Não há diferença significativa entre os grupos nos quais o valor da diferença das médias for menor que L_d . Portanto, é comprovado que não há diferença significativa entre os grupos 1 (FLNB-4H) e 2 (FLNB-4D). A Figura C.1 apresenta o resultado da comparação múltipla de médias na forma de gráfico para uma melhor compreensão.

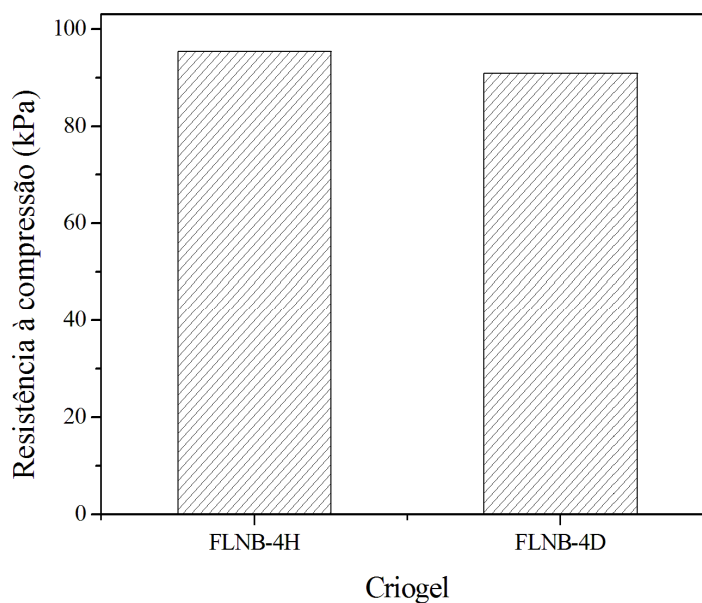


Figura C. 1– Comparação múltipla de médias.

Os resultados obtidos pela análise de variância One Way confirmam que há diferença significativa na resistência à compressão entre os criogéis FLNB-4H e FLNB-8H. Porém, como o criogel FLNB-4H possui a maior resistência à compressão, a concentração de NaOH escolhida para a continuação da pesquisa será de 4%.