

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

PABLO BELUCK DE OLIVEIRA

PRODUÇÃO DE AEROGEL A PARTIR DE NANOFIBRAS DE CELULOSE
OBTIDAS DE RESÍDUOS DA INDÚSTRIA MOVELEIRA (*Pinus elliottii* var.
***elliottii*) PARA SORÇÃO DE ÓLEOS**

CAXIAS DO SUL

2017

PABLO BELUCK DE OLIVEIRA

**PRODUÇÃO DE AEROGEL A PARTIR DE NANOFIBRAS DE CELULOSE
OBTIDAS DE RESÍDUOS DA INDÚSTRIA MOVELEIRA (*Pinus elliottii* var.
elliottii) PARA SORÇÃO DE ÓLEOS**

Dissertação apresentada no Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, visando a obtenção de grau de mestre em Engenharia de Processos.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Godinho
Coorientador Prof. Dr. Ademir José Zattera.

CAXIAS DO SUL

2017

O48p Oliveira, Pablo Beluck de

Produção de aerogel a partir de nanofibras de celulose obtidas de resíduos da indústria moveleira (*Pinus elliottii* var. *elliottii*) para sorção de óleos. / Pablo Beluck de Oliveira. – 2017.

101 f.: il.

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

Orientação: Marcelo Godinho.

Coorientação: Ademir José Zattera.

1. Aerogel. 2. Sorção de óleo. 3. Explosão a vapor. 4. Hidrólise. 5. Nanocelulose. I. Godinho, Marcelo, orient. II. Zattera, Ademir José, coorient. III. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UCS com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Produção de aerogel a partir de nanofibras de celulose obtidas de resíduos da indústria moveleira (*Pinus elliottii* var. *elliottii*) para sorção de óleos

Pablo Beluck de Oliveira

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, 01 de novembro de 2017

Banca Examinadora:

Dr. Marcelo Godinho
Orientador
Universidade de Caxias do Sul

Dr. Ademir José Zattera
Coorientador
Universidade de Caxias do Sul

Dr. Alcides Lopes Leão
Universidade Estadual Paulista

Dr. Aldo José Pinheiro Dillon
Universidade de Caxias do Sul

Dra. Camila Baldasso
Universidade de Caxias do Sul

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	OBJETIVOS	15
2.1	OBJETIVO GERAL	15
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3	REFERENCIAL TEÓRICO	16
3.1	PETRÓLEO	16
3.2	ÓLEO VEGETAL	17
3.3	FIBRAS DE CELULOSE PARA ABSORÇÃO DE ÓLEOS	21
3.3.1	Celulose	21
3.3.2	Nanocelulose	23
3.3.3	Madeira como fonte de celulose	23
3.3.4	<i>Pinus elliottii</i> e resíduos da indústria moveleira	25
3.3.5	Aerogéis de celulose	32
3.3.6	Modificação superficial da celulose	31
3.4	EXPLOSÃO A VAPOR COMO MÉTODO PARA O PROCESSAMENTO DE RESÍDUOS DE MADEIRA	34
3.4.1	Hidrólise ácida de materiais lignocelulósicos e explosão a vapor	35
4	MATERIAIS E MÉTODOS	37
4.1	MATERIAIS	37
4.2	ETAPAS DA PRODUÇÃO DO AEROGEL	37
4.2.1	Pré-tratamento (Explosão a vapor)	41
4.2.2	Moagem das fibras	43
4.2.3	Liofilização e produção de aerogel	44
4.2.4	Modificação superficial do aerogel	44
4.3	CARACTERIZAÇÃO DO AEROGEL	45
4.3.1	Massa específica aparente	45
4.3.2	Porosidade	45
4.3.3	Ângulo de contato	46
4.3.4	Microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo	46
4.3.5	Ensaio de absorção de óleos	46
4.4	CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS.....	38
4.4.1	Celulose e hemicelulose	38
4.4.1.1	Holocelulose	39
4.4.1.2	Celulose	39
4.4.2	Extrativos	40

4.4.3	Cinzas	40
4.4.4	Lignina	40
4.5	EXPLOSÃO A VAPOR.....	40
4.5.1	Parâmetros de eficiência do processo	40
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO DE MADEIRA	50
5.2	EXPLOSÃO A VAPOR.....	51
5.2.1	Primeira Etapa Experimental	51
5.2.2	Segunda etapa experimental	54
5.2.3	Terceira Etapa Experimental	57
5.3	REFINAÇÃO DA FASE SÓLIDA OBTIDA NO PROCESSO DE EXPLOSÃO A VAPOR.....	60
5.3.1	Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo	61
5.4	CARACTERIZAÇÃO DAS NANOFIBRAS DE CELULOSE	62
5.4.1	Microscopia Eletrônica de Varredura	63
5.4.2	Ângulo de contato	65
5.5	CAPACIDADE DE SORÇÃO	66
5.6	CINÉTICA DE ABSORÇÃO	47
5.6.1	Absorção de petróleo e óleo vegetal em meio homogêneo	67
5.6.1.1	Petróleo	67
5.6.1.2	Óleo vegetal	69
5.6.2	Modelos Cinéticos	71
5.6.2.1	Forma linear dos modelos cinéticos	72
5.6.2.2	Forma não-linear dos modelos cinéticos	74
5.6.3	Sorção em meio heterogêneo	77
5.6.3.1	Forma linear dos modelos cinéticos	79
5.6.3.2	Forma não-linear dos modelos cinéticos	81
6	CONCLUSÕES	84
	REFERÊNCIAS	86
APÊNDICE A – BUSCA POR UM MÉTODO ANALÍTICO ADEQUADO À DETERMINAÇÃO DOS TEORES DE CELULOSE E HEMICELULOSE EM <i>Pinus elliotii</i> var. <i>elliotii</i>		
		Erro! Indicador não definido.
A.1	TAPPIT 203 CM-99	Erro! Indicador não definido.
A.2	MONÔMEROS DE AÇÚCARES - DETERMINATION OF STRUCTURAL CARBOHYDRATES AND LIGNIN IN BIOMASS.....	Erro! Indicador não definido.

A.3 APLICAÇÃO

METODOLOGIAS.....Erro!

Indicador

DAS
não

definido.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição típica de diferentes óleos vegetais	18
Tabela 2 - Composição do resíduo de madeira (<i>Pinus elliottii</i> var. <i>elliottii</i>) comparada com a encontrada na bibliografia	50
Tabela 3 - Parâmetros e propriedades do aerogel para determinação da CSMT	67
Tabela 4 - Parâmetros dos modelos cinéticos em sua forma linear	73
Tabela 5 - Parâmetros preditos pelos modelos cinéticos não-lineares	75
Tabela 6 - Parâmetros obtidos através dos modelos de difusão intrapartícula e difusão de filme líquido	76
Tabela 7 - Parâmetros dos modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem para sorção de petróleo em água	80
Tabela 8 - Parâmetros obtidos para os modelos cinéticos em suas formas não-lineares	81
Tabela 9 - Parâmetros obtidos através dos modelos de difusão intrapartícula e difusão de filme líquido	82

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Hidrocarbonetos típicos presentes no petróleo	17
Figura 2 - Representação típica de um triglicerídeo. Ácidos graxos à esquerda, glicerol à direita da imagem	18
Figura 3 - Emulsões em efluente contaminado com óleo. (a) emulsão simples e (b) emulsão múltipla	20
Figura 4 - Estrutura molecular básica da celulose com a celobiose como mero.	22
Figura 5 – Sistema de ligações de hidrogênio da Celulose I (a) e Celulose II (b) ...	23
Figura 6 - Macro e microestrutura genérica de materiais lignocelulósicos.....	24
Figura 7 - Açúcares precursores de hemiceluloses	24
Figura 8 - Álcoois precursores das ligninas e modelo de polímero	25
Figura 9 - Quantidade mensal de resíduo moveleiro na forma de serragem gerada por municípios da Serra Gaúcha	27
Figura 10 - Destino do resíduo de madeira e derivados das indústrias do pólo moveleiro da Serra Gaúcha	28
Figura 12 - Comparação da superfície de uma fibra de celulose antes e depois do tratamento com MTMS hidrolisado.	31
Figura 11 - Esquema do processo de congelamento lento para liofilização	33
Figura 13 - Imagem do resíduo de madeira (<i>Pinus elliottii</i> var. <i>elliottii</i>)	37
Figura 14 - Fluxograma de produção do aerogel hidrofóbico	38
Figura 15 - Reator de explosão a vapor	42
Figura 16 - Moinho de fricção ultrafina (pedras abertas mostrando o seu interior) ..	44
Figura 17 - Rendimentos de celulose (RC), hemicelulose (RH) e o rendimento total (RT) dos experimentos após o processo de explosão a vapor (180°C/90 minutos) ..	52
Figura 18 - Rendimentos de celulose (RC), hemicelulose (RH) e o rendimento total (RT) dos experimentos de hidrólise ácida (120°C/120 minutos)	55
Figura 19 - Imagens da abertura do reator evidenciando a formação de NO ₂	57
Figura 20 - Rendimentos de celulose (RC), hemicelulose (RH) e o rendimento total (RT) para diferentes razões ácido acético:ácido nítrico (experimentos conduzidos a 120 minutos)	57
Figura 21 - Rendimentos de celulose (RC), hemicelulose (RH) e do processo (RT) para diferentes tempos de reação (razão 15:2:1)	58

Figura 22 - Aparência das amostras após os tratamentos. (a) foi submetida por 2h de ebulição com a mistura de ácidos ($\text{HNO}_3+\text{CH}_3\text{COOH}$) à pressão ambiente ($\sim 102^\circ\text{C}$). (b) foi submetida por explosão a vapor com a mistura de ácidos a 120°C (2 bar absoluto).....	60
Figura 23 - Micrografias das fibras celulósicas após a etapa de refinação (aumento 100.000x).....	61
Figura 24 – Aparência do aerogel liofilizado e hidrofobizado	62
Figura 25 - Micrografias eletrônicas (MEV) do aerogel hidrofóbico. Aumento: (a) e (b) 50x; (c), 500x; (d) 1000x).....	63
Figura 26 - Micrografias do aerogel (MEV) com maiores aproximações: (a) 10.000x; (b) (c) e (d) 5.000x.	64
Figura 27 - Gota de água sobre o aerogel hidrofóbico	65
Figura 28 – Curva de sorção em função do tempo para o petróleo (25°C).....	68
Figura 29 – Taxa de sorção de petróleo em função do tempo	68
Figura 30 - Curva de sorção em função do tempo para o óleo vegetal (25°C)	69
Figura 31 - Taxa de sorção do óleo vegetal em função do tempo.....	70
Figura 32 – Ajuste dos dados experimentais aos modelos de pseudoprimeira ordem para (a) petróleo e (b) óleo vegetal e de pseudossegunda ordem para (c) petróleo e (d) óleo vegetal.....	72
Figura 33 – Curva de sorção predita pelos modelos cinéticos (petróleo).....	74
Figura 34 - Curva de sorção predita pelos modelos cinéticos (óleo vegetal)	75
Figura 35 – Curva de sorção em função do tempo para o sistema heterogêneo (água+petróleo)	77
Figura 36 - Taxa de sorção de petróleo em meio heterogêneo em função do tempo	78
Figura 37 - Ilustração do transporte do petróleo durante a sorção em meio (a) homogêneo e (b) heterogêneo	79
Figura 38 – Modelos cinéticos lineares de pseudoprimeira (a) e pseudossegunda (b) ordens para a sorção em meio heterogêneo.....	80
Figura 39 – Curva de sorção predita pelos modelos cinéticos (meio heterogêneo) .	81

RESUMO

O petróleo é uma matéria-prima de grande valor econômico. Buscando a substituição de matérias-primas não-renováveis, óleos vegetais vêm sendo usados cada vez mais como matéria-prima para combustíveis e polímeros. Derramamentos durante o manuseio de óleos são graves problemas ambientais. Fibras vegetais são usadas há muito tempo para a sorção de óleos em derramamentos. Resíduos de madeira na forma de serragem já são usados como sorventes de óleos, sendo um recurso barato e disponível. Entretanto, as características hidrofílicas das fibras vegetais reduzem sua capacidade de sorção de óleos. Os aerogéis de celulose tornaram-se um produto de grande interesse nessa área devido à sua alta porosidade (95 a 99%), baixa massa específica ($0,004$ to $0,15 \text{ g.cm}^{-3}$) e alta área superficial ($>60, \text{m}^2.\text{g}^{-1}$), além da abundância e sustentabilidade da celulose. O objetivo deste trabalho foi desenvolver um aerogel hidrofóbico de nanofibras de celulose a partir de resíduos da indústria moveleira (*Pinus elliottii* var. *elliottii*) processados por hidrólise ácida com explosão a vapor para a sorção de petróleo e óleos vegetais. No processo de explosão a vapor a melhor condição experimental foi observada para uma razão volumétrica de ácido acético e ácido nítrico 15:2:1 a 120°C e 30 minutos com rendimento superior a 90% em celulose e a remoção completa da hemicelulose e da lignina. Após a liofilização foi obtido um aerogel com massa específica $0,046 \pm 0,0013 \text{ g.cm}^{-3}$ e porosidade $97,08 \pm 0,08\%$. A hidrofobização do aerogel gerou um ângulo de contato de $138,78^\circ \pm 0,78^\circ$. O aerogel mostrou capacidade de sorção máxima experimental (CSME) de $19,55 \pm 0,10 \text{ g}_{\text{óleo}}.\text{g}_{\text{aerogel}}^{-1}$ para petróleo e $13,73 \pm 0,62 \text{ g}_{\text{óleo}}.\text{g}_{\text{aerogel}}^{-1}$ para o óleo vegetal. A produção de nanofibras de celulose deu-se através de meios físicos (moagem) e a hidrofobização foi efetuada por modificação superficial das fibras com organosilanos (MTMS) por deposição a vapor. Na hidrólise do resíduo da indústria moveleira dois reagentes ácidos (ácido acético e ácido nítrico) foram testados individual e simultaneamente, com variações de temperatura, tempos e quantidade de reagente. A fração sólida rica em celulose obtida foi cominuída em moinho de pedras por 5 horas a 2500 rpm em uma suspensão com 1,5% m/m. O gel obtido foi congelado por 48 horas a -20°C para posterior liofilização a -40°C por 50 horas. Os aerogéis obtidos na liofilização foram tratados com o organosilano via deposição em fase vapor por 5 horas a 70°C . O resíduo da indústria moveleira foi caracterizado quanto ao teor de celulose, hemicelulose, lignina, cinzas, extrativos e umidade. O processo de explosão a vapor foi caracterizado através do rendimento individual dos seus componentes (celulose e hemicelulose). Ensaio de massa específica aparente, ângulo de contato, porosidade, caracterização morfológica por microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo, ensaios de sorção de óleos e cinética de sorção em meio homogêneo e heterogêneo de sorção de petróleo e óleo de soja foram realizados para caracterizar o aerogel. Modelos cinéticos de pseudoprimeira, pseudossegunda e pseudoenésima ordem foram ajustados aos dados experimentais em suas formas lineares e não-lineares. A sorção em meio homogêneo de petróleo foi bem ajustada com o modelo linear de pseudoprimeira ordem. A sorção de óleo vegetal foi bem ajustada tanto pelo modelo de pseudoprimeira ordem quanto pelo modelo de pseudossegunda ordem. Os modelos na forma não-linear indicaram um melhor ajuste dos dados experimentais pelo modelo de pseudoenésima ordem ($n=0,95$) para o petróleo e pelo modelo de pseudoprimeira ordem para o óleo vegetal. Os ajustes cinéticos mostraram que em meio heterogêneo a CSME se mantém constante em relação ao meio homogêneo, mas foi observada uma menor taxa de sorção.

Palavras-chave: aerogel, sorção de óleo, explosão a vapor, hidrólise, nanocelulose.

ABSTRACT

Petroleum is a feedstock of great economic value. Due to the aim for non-renewable feedstocks substitution, vegetable oils have been used ever more as a feedstock for fuels and polymers. Spills during oil handling are serious environmental problems. Vegetable fibers have been used for a long time now as oil sorbents during spills. Wood residues as sawdust are currently used as oil sorbents, being a cheap and available resource. However, the hydrophilic profile of vegetable fibers reduce their capacity of oil sorption. Cellulose aerogels have become a product of great interest in the oil spill remediation field due to their high porosity (95 to 99%), low specific mass (0,004 to 0,15 g.cm⁻³) and high surface area (>60,m².g⁻¹), besides cellulose abundance and sustainability. The objective of this work was to develop a hydrophobic aerogel from nanocellulose nanofibers obtained from furniture industry residues (Pinus elliottii var. elliottii) processed via steam explosion acid hydrolysis for petroleum and vegetable oil sorption. In the steam explosion process the best experimental condition was observed for a volumetric acetic acid and nitric acid ratio of 15:2:1 at 120°C and 30 minutes with a cellulose yield higher than 90% and complete removal of hemicellulose and ligning. After lyophilization an aerogel of specific mass 0,046 ±0,0013 g.cm⁻³ and porosity 97,08 ±0,08% was obtained. Aerogel hydrophobization yielded a contact angle of 138,78° ±0,78°. The aerogel exhibited a top experimental sorption capacity (CSME) of 19,55 ±0,10 g_{oil}.g_{aerogel}⁻¹ for petroleum and 13,73 ±0,62 g_{oil}.g_{aerogel}⁻¹ for vegetable oil. Cellulose nanofibers were produced by physical means (grinding) and hydrophobization was accomplished via vapor-phase deposition of organosilane (MTMS). In wood residue hydrolysis two acids were tested (nitric acid and acetic acid) simultaneously and individually, with variations of temperature, time and reagent amount. The solid fraction rich in cellulose was grinded in a rock mill for 5 hours at 2500 rpm in a 1,5% m/m suspension in water. The obtained gel was frozen for 48 hours at -20°C for lyophilization at -40°C for 50 hours. The aerogels obtained by lyophilization were treated with organosilane via vapor-phase deposition for 5 hours at 70°C. The furniture industry residue was characterized as for its amounts of cellulose, hemicellulose, lignin, ashes, extractives and humidity. The process of steam explosion was characterized through the yields of individual components (cellulose and hemicellulose). Procedures like specific mass, contact angle, porosity, morphological characterization by scanning electron microscope with field emission gun, oil absorption tests and absorption kinetic in homogeneous and heterogeneous medium of petroleum and soy oil absorption were performed to characterize the aerogel. Kinetic models of pseudo-first, pseudo-second and pseudo-nth order were fitted to experimental data in their linear and non-linear forms. The absorption in homogeneous medium of petroleum was well fitted by pseudo-first linear kinetic model. Absorption of vegetable oil was well fitted by both pseudo-first and pseudo-second models. Models in non-linear form indicated a better fit for experimental data by the pseudo-nth order model (n=0,95) for petroleum and by pseudo-first order for vegetable oil. Kinetic adjusts showed that in heterogeneous medium CSME is maintained, but sorption rate is smaller.

Keywords: aerogel, oil absorption, steam explosion, hydrolysis, nanocellulose.

1 INTRODUÇÃO

O uso anual de petróleo no mundo todo é estimado em 4,33 bilhões de toneladas. Estima-se que, entre 2000 e 2011, 224.000 toneladas contaminaram os oceanos devido a acidentes com navios petroleiros (STATISTA, 2017). O acidente com a plataforma de petróleo Deepwater Horizon da empresa British Petroleum, em 2010, contaminou o Golfo do México com pelo menos 605.000 toneladas de petróleo (USGS, 2017). Deste total, apenas 25% do óleo foi recuperado (CENTER FOR BIOLOGICAL DIVERSITY, 2011). As primeiras estimativas compreendiam que mais de 82.000 aves, 6.000 tartarugas marinhas, 25,900 animais marinhos, e incontáveis peixes haviam sido afetados pelo acidente (CENTER FOR BIOLOGICAL DIVERSITY, 2011). No entanto, novas informações sobre ovos e filhotes elevaram a quantidade de tartarugas marinhas para 180.000 animais, bilhões de ostras (além de vida animal, fontes de renda para comunidades inteiras) e um impacto incalculável sobre a cadeia alimentar devido à morte de plâncton e krill (NOAA, 2015).

O cuidado com o meio ambiente não é mais uma questão apenas científica, mas social. Países que antes não tinham o meio ambiente como pauta de seus governos estão percebendo as consequências do uso desordenado dos recursos naturais do planeta. Na China, sessenta por cento da população considera que o governo deve dar prioridade ao desenvolvimento sustentável, associando o crescimento industrial à preservação do meio ambiente (HONGYI, 2014). O Papa Francisco, líder religioso de 1,2 bilhão de fiéis pelo mundo, declarou 1º de Setembro o dia mundial católico do meio ambiente (KING, 2015). A Costa Rica planeja banir plásticos de uso único (descartáveis) do país até 2021 (FORTUNA, 2017).

Diante disto, um dos maiores desafios é a redução do uso de combustíveis fósseis, tanto para a geração de energia, quanto como matéria-prima. Entretanto, o panorama atual indica que no curto prazo os combustíveis fósseis ainda terão papel significativo na matriz energética mundial. Desta forma, o uso intensivo do petróleo pela comunidade internacional será representativo nos próximos anos. Consequentemente, os derramamentos e vazamentos de petróleo ainda são uma ameaça ao meio ambiente, especialmente aos oceanos. As perdas causadas por derramamentos de petróleo não são apenas ambientais, com a perda e o desequilíbrio da fauna e da flora de ecossistemas, mas também econômicas.

Com a redução do uso de petróleo como combustível há o aumento do consumo de óleos vegetais tanto para combustível quanto para uso na indústria de polímeros. O óleo de soja é um óleo vegetal que, além do valor alimentício, é o mais utilizado no Brasil para a produção de biocombustíveis (biodiesel), expondo o meio ambiente a um novo tipo de risco de derramamentos.

Diferentes métodos têm sido empregados para a remediação de derramamentos em corpos d'água (físicos/químicos/biológicos). Os processos físicos consistem na sorção do óleo sobrenadante da água com materiais que tenham a capacidade de interagir seletivamente com o óleo. A sorção do óleo é um processo relativamente simples, prontamente aplicável, e em alguns casos possibilita o reaproveitamento do óleo coletado. Os materiais usados para a sorção do óleo podem ser de origem fóssil, como espumas de poliuretano e polipropileno, ou de origem natural, como serragem de madeira, casca de arroz e fibras naturais diversas.

Materiais celulósicos têm origem natural, de forma que a sua utilização causa um baixo impacto ao meio ambiente, tanto no seu descarte, quanto na sua obtenção, além de serem renováveis. As fibras de celulose podem ser obtidas de diferentes resíduos agrícolas/florestais, tais como bagaço de cana e serragem de madeira (eucalipto/pinus). A serragem de madeira é um subproduto do processamento da indústria moveleira, e normalmente tem destinos de baixo valor agregado, como a briquetagem e combustão para geração de energia ou camas de viveiros para animais. A biomassa lignocelulósica é composta basicamente de lignina, celulose e hemicelulose na forma de um compósito natural, no qual a lignina é a matriz e a celulose e a hemicelulose são estruturas de reforço. A celulose forma fibras unitárias que se entrelaçam para formar fibras maiores e mais resistentes. A biomassa lignocelulósica possui boas propriedades de sorção, tendo em vista a interação entre a superfície das suas fibras e o material a ser sorvido. Entretanto, para a sorção de óleos sua eficiência é reduzida devido à hidrofiliabilidade natural da celulose.

As nanoceluloses (nanocristais/nanofibras) têm sido aplicadas em áreas como nanocompósitos, indústria do papel e papelão (aumentando a força de ligação entre as fibras), espessante alimentício, área médica, separador de eletrólitos para baterias, aplicações cosméticas, remédios e recuperação de óleo. Aerogéis de nanocelulose têm sido utilizados para a sorção de óleos em água, como reforço em

nanocompósitos (nanoespumas) ou aerogéis de celulose pura. O aerogel é uma suspensão de nanofibras, na qual a água é substituída por ar, formando um produto com massa específica muito baixa (0,004 a 0,15 g.cm⁻³), alta porosidade (>95%), grande área superficial (> 60 m².g⁻¹), sendo apropriado para uso como sorvente de líquidos.

O processo de explosão a vapor é um tratamento usado em várias áreas, como o pré-tratamento de materiais lignocelulósicos na produção do etanol de segunda geração. No processo de explosão a vapor o substrato (material lignocelulósico) é submetido a elevada pressão e temperatura na presença de água, de forma que há a degradação de hemiceluloses e modificação da lignina, dependendo das condições do meio reacional, tais como temperatura, tempo de reação, uso de auxiliares químicos, granulometria do material, espécie do vegetal, entre outros. Durante o processo de explosão a vapor há a impregnação dos interstícios das fibras celulósicas com vapor d'água para a posterior redução instantânea da pressão (explosão), e conseqüente aumento do volume específico do vapor d'água, causando o rasgamento e expansão das fibras, além de reações químicas que degradam as hemiceluloses em açúcares. Em elevadas pressões e temperaturas a explosão a vapor tem potencial para degradar a celulose, mais cristalina que a hemicelulose. Na presença de reagentes, o processo de explosão a vapor tem potencial para uma desconstrução mais eficiente e seletiva das hemiceluloses e das ligninas do material lignocelulósico, gerando um produto com alto teor de celulose cristalina.

No presente trabalho foi desenvolvido um aerogel hidrofóbico de nanofibras de celulose para a sorção de óleos. A obtenção das nanofibras se deu a partir de resíduos da indústria moveleira (*Pinus elliotii* var. *elliotii*) processado por explosão a vapor associada à hidrólise ácida com posterior fibrilação através de moinho de fricção ultrafina. O processamento por explosão a vapor foi otimizado de modo a se preservar a maior quantidade de celulose possível com o menor uso de reagente e tempo de reação. A sorção do aerogel foi estudada por diferentes modelos cinéticos para a sorção de petróleo puro, óleo vegetal puro e petróleo sobre água.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Produzir um aerogel a partir de nanofibras de celulose obtidas de resíduos da indústria moveleira para a sorção de óleos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Este trabalho tem como objetivos específicos:

- a) Otimizar as condições reacionais do processo de explosão a vapor para obter um produto rico em celulose cristalina (alfa-celulose) a partir de resíduos da indústria moveleira;
- b) Produzir um aerogel hidrofóbico a partir de um produto (fase sólida) do processo de explosão a vapor;
- c) Estudar a sorção de petróleo e óleo vegetal em meio homogêneo no aerogel hidrofóbico através de diferentes modelos cinéticos.
- d) Estudar a sorção do aerogel hidrofóbico em meio heterogêneo (petróleo+água) através de diferentes modelos cinéticos, de modo a simular as condições de um derramamento de petróleo.

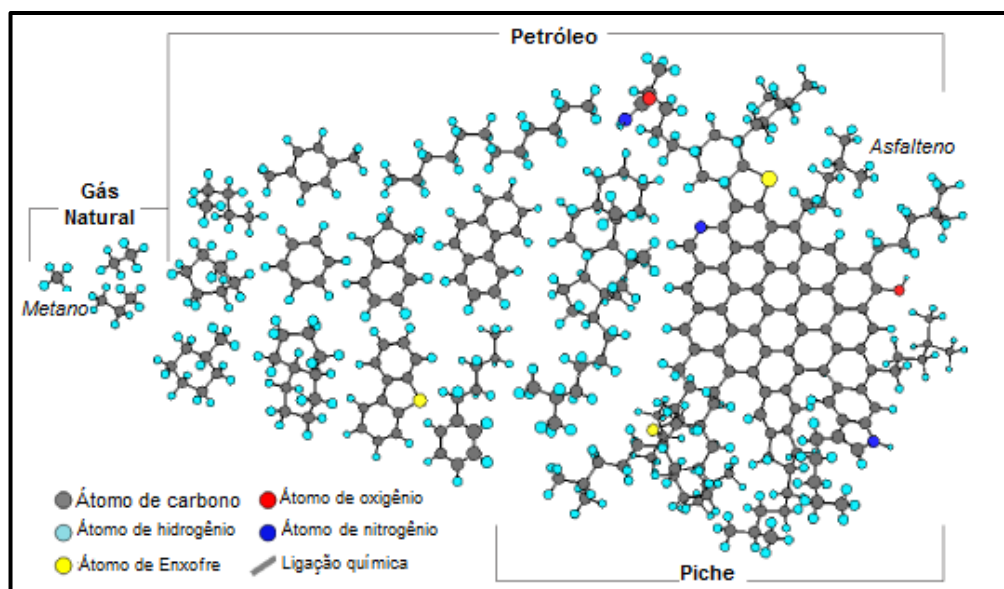
3 REFERENCIAL TEÓRICO

Neste capítulo serão apresentados os fundamentos teóricos e o estado da arte da literatura relacionados ao tema deste estudo.

3.1 PETRÓLEO

O petróleo é uma mistura de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos, sendo encontrado por todo o mundo a várias profundidades sob continentes e oceanos, formado através da decomposição de restos animais e vegetais sob intensa pressão e isolamento. Na indústria petrolífera, normalmente, o petróleo é designado como a fração líquida das reservas subterrâneas, junto com o gás natural (fração gasosa) e os asfaltos ou betume (fração sólida). O petróleo bruto tem massa específica menor do que a da água (de 800 a 950 kg/m³), viscosidade dinâmica a 50°C em torno de 180 cP, coloração negra a castanha e composição que varia de acordo com sua origem. Majoritariamente composto por hidrocarbonetos, o petróleo contém ainda compostos de enxofre ($\approx 4\%$ m/m), oxigênio ($< 1\%$ m/m), nitrogênio ($< 1\%$ m/m) e metais pesados. Parte desses compostos podem representar risco à saúde humana, animal e vegetal por serem potencialmente cancerígenos ou tóxicos. Devido à composição complexa e à versatilidade das substâncias que o compõe, o petróleo fornece vários produtos de elevado valor comercial, de combustíveis a matérias-primas, o que justifica economicamente o seu volume de exploração (AL-SAHHAF, ELKILANI, FAHIM, 2011; SHELL, 1986). A Figura 1 apresenta alguns componentes do petróleo in natura.

Figura 1 - Hidrocarbonetos típicos presentes no petróleo



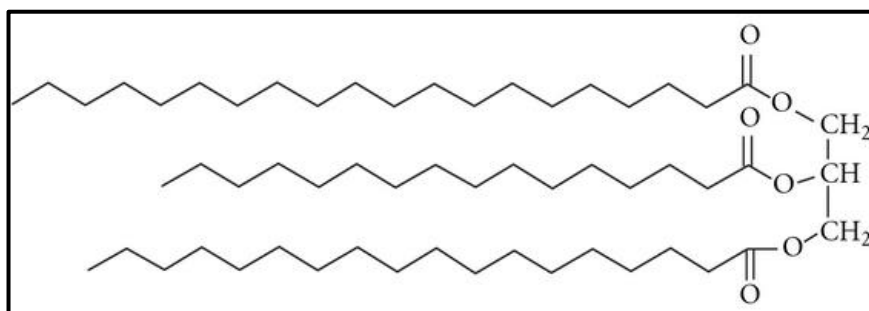
Fonte: adaptado de United States Geological Survey (USGS) (2017)

O uso anual de petróleo é estimado em torno de 4,33 bilhões de toneladas (STATISTA, 2017). Estima-se que entre 2000 e 2011, pelo menos 224.000 toneladas de petróleo contaminaram os oceanos do planeta devido a derramamentos por navios de transporte (WAHL et al., 2013). O acidente com a plataforma Deepwater Horizon derramou pelo menos 605.000 toneladas de petróleo no mar, e apenas um quarto desse total foi recuperado (USGS, 2017; CENTER FOR BIOLOGICAL DIVERSITY, 2011). Os impactos que apenas esse acidente gerou sobre o meio ambiente acabou sendo incalculável. As primeiras estimativas compreendiam que mais de 82.000 aves, 6.000 tartarugas marinhas, 25.900 animais marinhos, e incontáveis peixes haviam sido afetados pelo acidente (CENTER FOR BIOLOGICAL DIVERSITY, 2011). No entanto, novas informações sobre ovos e filhotes elevaram a quantidade de tartarugas marinhas para 180.000 animais, bilhões de ostras (além de vida animal, fontes de renda para comunidades inteiras) e o que tornou o impacto incalculável: milhões de toneladas de plâncton e krill foram mortas ou contaminadas, afetando toda a cadeia alimentar oceânica de maneira irremediável (NOAA, 2015).

3.2 ÓLEO VEGETAL

Os óleos vegetais são uma mistura composta principalmente de triglicerídeos, (ou triacilgliceróis) que são moléculas compostas a partir de três ácidos graxos, diferentes ou iguais, esterificados a um glicerol (Figura 2) (GUNSTONE, 2005; HAMMOND et al., 2005). A composição específica varia tanto devido a fatores inerentes à espécie da qual o óleo é extraído quanto devido a questões ambientais de crescimento do vegetal, como local geográfico, perfil de chuvas durante o crescimento, ataque de pragas e fertilização. Mais de 1000 ácidos graxos são conhecidos, mas menos de 20 são encontrados em quantidades significativas em óleos e gorduras de importância comercial. Os ácidos graxos mais comuns possuem cadeias de 16 e 18 carbonos (GUNSTONE, 2005; SCRIMGEOUR, 2005). A Tabela 1 apresenta a composição química típica do óleo de soja e de outros óleos vegetais.

Figura 2 - Representação típica de um triglicerídeo. Ácidos graxos à esquerda, glicerol à direita da imagem



Fonte: Ribeiro et al., 2011.

Tabela 1 - Composição típica de diferentes óleos vegetais

Componente					
% (m/m)	Soja	Girassol	Milho	Canola	Colza
Triacilgliceróis	94,4	98 – 99	95,6 – 98,9	94,4 – 99,1	91,8 – 99
Fosfolipídeos	3,7	0,5 – 1,2	1,2	2,5	0,8 – 35
Não-saponificáveis	1,3 - 1,6	0,5 – 1,5	3,1 – 4,5	0,5 – 1,2	0,5 – 1,2
Esteróis	0,236	0,24 – 0,46	0,47 – 1,2	ND	ND
Tocoferóis	0,123	0,152	0,06 – 0,17	0,07 – 0,12	0,07 – 0,10
Ácidos graxos livres	0,3 – 0,7	ND	0,03 – 1,7	0,4 – 1,2	0,5 – 1,8

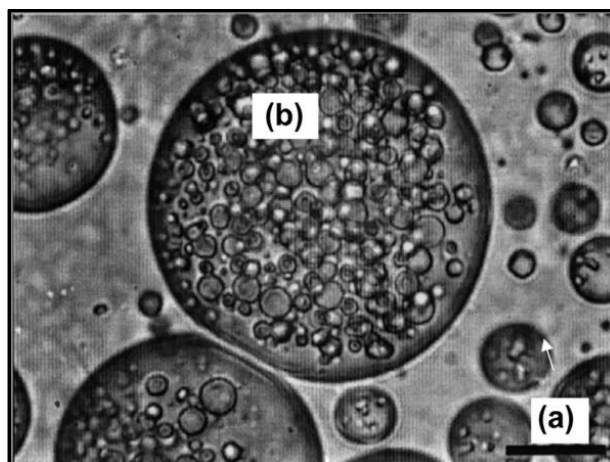
Fonte: adaptado de Shahidi et al., 2005.

O segundo óleo vegetal mais produzido no mundo é o óleo de soja, apenas atrás do óleo de palma para a produção de biodiesel na Ásia (LANE, 2016). A produção mundial de óleo de soja é estimada em 177 milhões de toneladas (AMERICAN SOYBEAN ASSOCIATION, 2017). No contexto de redução do uso de combustíveis fósseis como matéria-prima e devido à abundância no Brasil, o óleo de soja tem sido cada vez mais utilizado neste país como precursor para vários tipos de químicos, de plásticos a combustíveis. Atualmente, um quarto da produção de óleo de soja brasileira é utilizada para a produção de 82% do biodiesel brasileiro (APROBIO, 2017).

3.3 CONTAMINAÇÕES POR ÓLEOS

Óleos em efluentes podem ser encontrados como gorduras, lubrificantes, óleos de corte, hidrocarbonetos pesados e leves. Estes óleos podem ser divididos em óleos livres e emulsificados. A fração livre pode ser subdividida em óleo livre e óleo disperso, quando as gotículas são estabilizadas por cargas elétricas e outras forças intrapartícula. A fração livre é mais facilmente tratada por técnicas físicas, como decantação e coleta por recolhedores (*skimmers*). No entanto, as emulsões são mais difíceis de serem tratadas devido à dispersão de gotículas na fase aquosa, o que rende maior estabilidade à mistura. As misturas (emulsões) podem ser classificadas em emulsões simples, onde o óleo está disperso num sistema água-óleo imiscível; e emulsões múltiplas, onde emulsões adicionais ocorrem na própria emulsão, na qual gotículas podem ser encontradas dentro de glóbulos de uma emulsão múltipla, como ilustrado na Figura 3 (PINTOR, et al., 2016; WAHI et al., 2013).

Figura 3 - Emulsões em efluente contaminado com óleo. (a) emulsão simples e (b) emulsão múltipla



Fonte: Wahi et al. (2013)

Contaminações graves de óleo em corpos d'água trazem efeitos adversos sobre os organismos aquáticos, a economia e atividades turísticas, devido às propriedades de revestimento e aderência, bem como aparência e cheiro desagradáveis (SANTANDER, RODRIGUES, RUBIO, 2011). Aguilera et al. (2010) afirmam que componentes de óleo são bioacumuláveis, migrando através da cadeia alimentar e causando efeitos nocivos a seres humanos que consomem alimentos marinhos contaminados. Óleos e graxas têm baixa biodegradabilidade, e a sua liberação no meio ambiente causa impactos negativos, especialmente em ambientes aquáticos, onde mesmo uma fina película de óleo sobre a água pode afetar a vida aquática devido à redução da penetração de luz e oxigênio na coluna d'água (PINTOR et al., 2016).

Das três classes de processos existentes para a remediação de derramamentos de óleo em água (física/química/biológica), a mais promissora é a remediação física. A remediação química é eficiente, entretanto possui elevado potencial poluente, enquanto a remediação biológica é lenta e permite pouco controle sobre o processo. Os métodos físicos (sorção) também possuem baixa eficiência, mas recentemente, a sorção do óleo sobre a água tem se mostrado um método de reduzido custo e consumo energético, além de fácil operação, a ponto de se tornar o mais comumente utilizado (WAHI et al., 2013; FENG et al., 2015).

Diferentes fibras naturais têm sido propostas para a sorção de óleos, entre elas palha de cevada (HUSSEIEN et al., 2008), palha de algodão (SUNI et al.,

2004), cascas de arroz (ALI et al., 2012), fibras de mafumeira (ALI et al., 2012), bagaço de cana (ALI et al., 2012) e fibras de coco (KHAN, VIROJNAGUD, RATPUKDI, 2004). Oliveira (2010), em testes com fibras naturais brasileiras, obteve valores de 1,23 g/g (turfa), 0,76 g/g (coco), 1,12 (curauá), 7,36 g/g (paina), 1,96 g/g (taboa) e 1,83 g/g (aguapé) para sorção de óleo diesel. A autora também testou a sorção de biodiesel, com resultados similares. A fibra *in natura* é hidrofílica, e conseqüentemente absorve quantidades significativas de água. Tratamentos físicos não têm efeitos sobre a hidrofílicidade das fibras naturais, embora aumentem a capacidade de sorção devido ao aumento da área superficial. Tratamentos térmicos a altas temperaturas aumentam razoavelmente a hidrofobicidade, mas são lentos e demandam altas quantidades de energia. Deste modo, processamentos de redução do tamanho de partículas e de tratamento superficial para modificar a química da superfície da fibra (celulose) são necessários para melhorar a sua capacidade de sorção (WAHI et al., 2013).

3.3 FIBRAS DE CELULOSE PARA SORÇÃO DE ÓLEOS

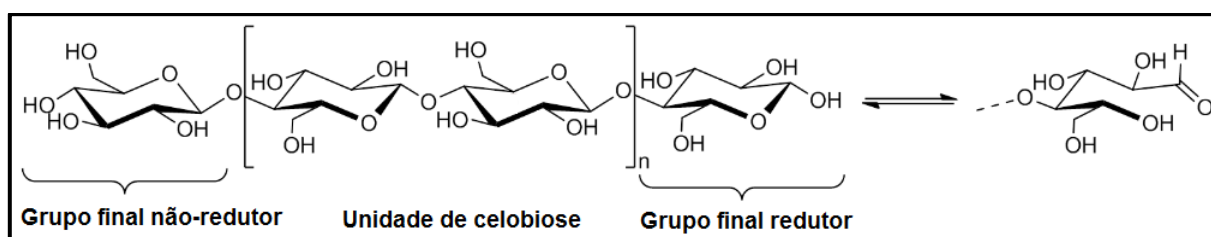
Fibras de celulose têm sido usadas como materiais de baixo custo, pronta disponibilidade, fácil disposição e possibilidade de aplicação associadas a outros métodos para a remediação de derramamentos de óleo, tanto em terra quanto em corpos d'água. Formas processadas com essa função (por exemplo, turfa prensada) quanto como reutilização de resíduos de outros processos (por exemplo, serragem) estão disponíveis. Apesar dos custos baixos associados ao uso de um resíduo, sua capacidade de sorção é baixa, o que sugere a necessidade do processamento desses materiais para um melhor rendimento (MAHFOUDI, BOUFI, 2017; PINTO, ATHANASSIOU, FRAGOULI, 2016; WAHI et al., 2013).

3.3.1 Celulose

A celulose é o polímero mais abundante na natureza, estando presente em todos os tecidos vegetais, tecidos de algas, fungos, sendo produzida por algumas bactérias (secretadas extracelularmente) e presente em alguns animais marinhos. (JONOOBI et al., 2015). A principal função da celulose na natureza é estrutural (ROJAS, 2016).

Independentemente da origem, a celulose é um polissacarídeo formado por unidades de β -D-glicose ligados através dos carbonos 1 e 4, e não tem cadeias ramificadas, mas alto grau de polimerização e alta cristalinidade. Os dímeros de glicose são denominados celobiose. Estes são considerados a unidade básica do polímero celulose, e não a glicose. A Figura 4 mostra a estrutura básica de uma cadeia de celulose (IPT, 1988; POLETTO, ORNAGHI JUNIOR, 2015).

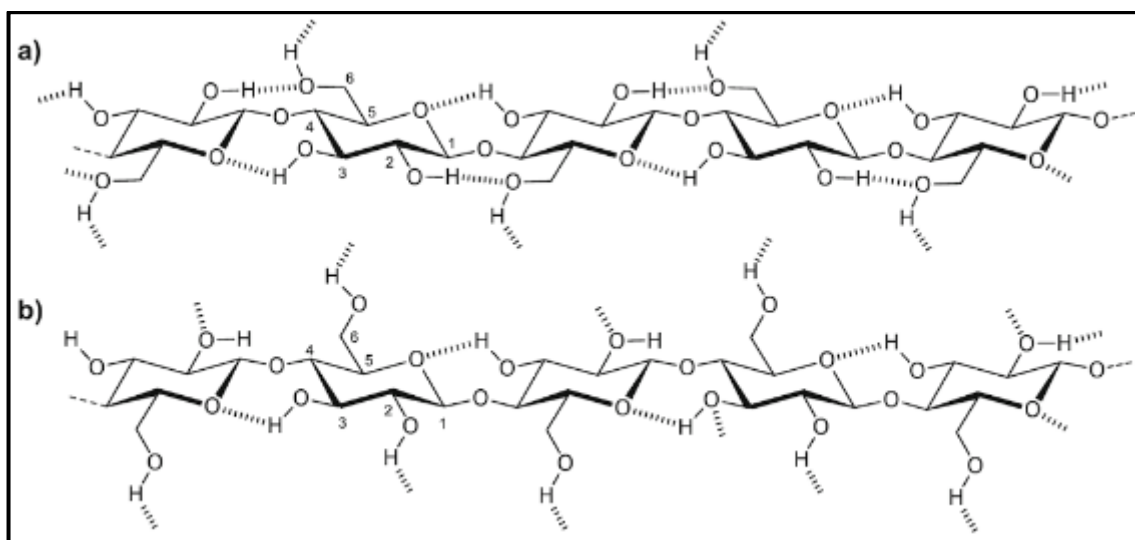
Figura 4 - Estrutura molecular básica da celulose com a celobiose como mero.



Fonte: adaptado de Poletto, Ornaghi Junior, 2015.

O grupo redutor pode ser um hemiacetal livre ou um aldeído. Esta propriedade se deve ao processo de formação das cadeias, através de policondensação, o que gera diferentes finais de cadeias do polímero. A unidade de celobiose se repete várias vezes, formando longas cadeias. Os grupos hidroxilas presentes na superfície da celulose são os locais principais para a modificação da celulose (ROJAS, 2016; MOHANTY, MISRA, DRZAL, 2001). Devido à estrutura linear e regular da celulose, e os vários grupos hidroxila na molécula, os polímeros de celulose formam estruturas cristalinas ordenadas ligadas entre si por ligações de hidrogênio. Estas ligações podem ser intermoleculares ou intramoleculares. As primeiras formam a estrutura lamelar do material, enquanto as ligações intramoleculares garantem rigidez à cadeia polimérica. De acordo com o tipo de ligação, a celulose pode ser classificada em Celulose I e Celulose II. A diferença entre elas, como mostra a Figura 5, é que a Celulose II tem mais ligações intracadeia, o que faz com que as moléculas se apinhem e compactem, aumentando a massa específica e reduzindo a reatividade. A alta cristalinidade e ligações de hidrogênio tornam a celulose insolúvel em água e na maior parte dos solventes orgânicos. No entanto, devido aos grupos hidroxila, a celulose possui fortes interações com a água quando em suspensão (ROJAS, 2016; POLETTO, ORNAGHI JUNIOR, 2015).

Figura 5 – Sistema de ligações de hidrogênio da Celulose I (a) e Celulose II (b)



Fonte: adaptado de Rojas, 2016.

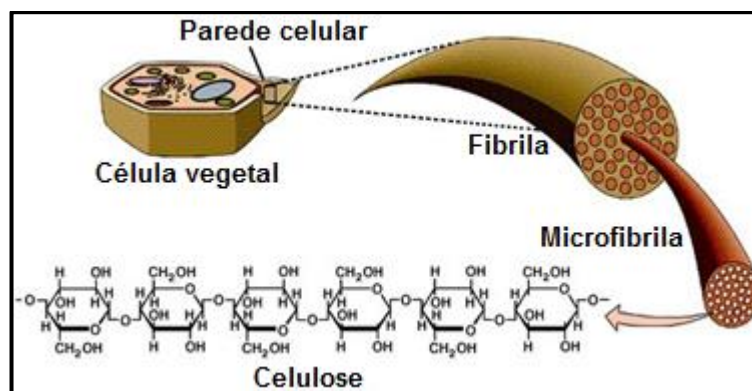
A estrutura da fibra de celulose de vegetais pode ser dividida em nível molecular (Figura 4 e Figura 5), supramolecular (formação de cadeias poliméricas ordenadas) e morfológico (fibras de celulose e paredes celulares da biomassa) (POLETTI, ORNAGHI JUNIOR, 2015).

3.3.2 Madeira como fonte de celulose

As árvores podem ser diferenciadas botanicamente em duas classes principais: *Angiospermae* (folhosas, ex. *Eucalyptus*) e *Gymnospermae* (coníferas, ex. *Pinus*). A madeira possui uma estrutura química bastante complexa, formada basicamente por lignina e polissacarídeos (celulose e hemiceluloses), podendo ser considerada um compósito natural composto por uma matriz de lignina reforçada com fibras de celulose e hemicelulose, como ilustrado na Figura 6 (PASQUINI et al., 2010; IPT, 1988).

A rigidez e resistência mecânicas das fibras naturais vêm da formação de microfibrilas a partir das cadeias de celulose, organizadas em feixes trançados estabilizados supramolecularmente por ligações de hidrogênio. Essas microfibrilas unem-se para formar uma macrofibrila, as quais são orientadas em diferentes camadas na parede celular. Essas camadas diferem entre si em direção das fibrilas, densidades e texturas (POLETTI, ORNAGHI JUNIOR, 2015).

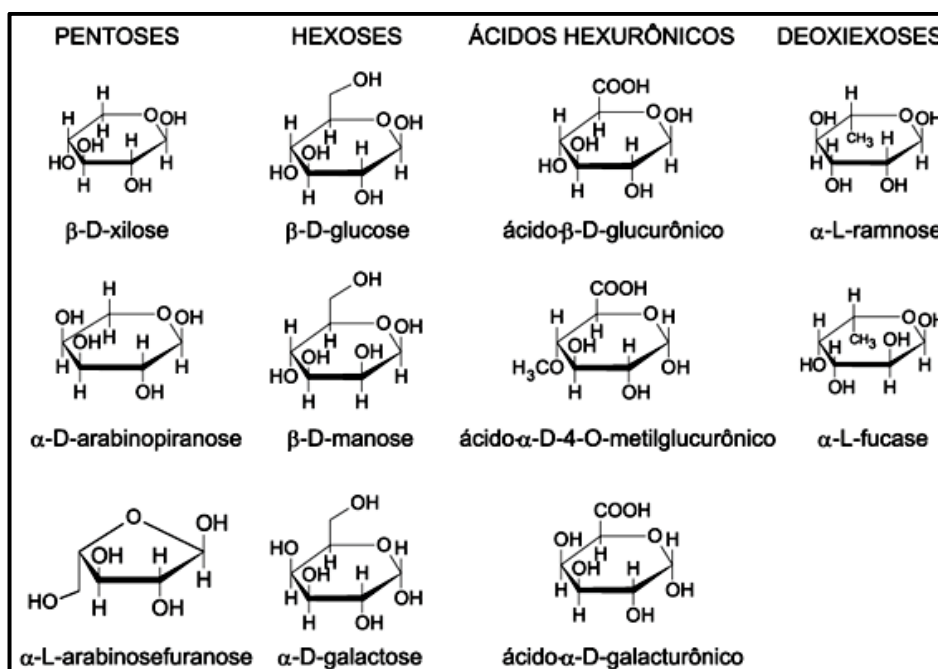
Figura 6 - Macro e microestrutura genérica de materiais lignocelulósicos



Fonte: adaptado de Poletto, Ornaghi Junior, 2015.

As hemiceluloses são polímeros compostos por diferentes açúcares precursores (Figura 7), pelo menos duas unidades diferentes de açúcares (a celulose é formada apenas por unidades de β-D-glicose), o que faz com que possuam cadeia ramificada e com número muito inferior de monômeros em comparação à cadeia da α-celulose, o que as torna essencialmente amorfas (PASQUINI et al., 2010; SENAI, 2013).

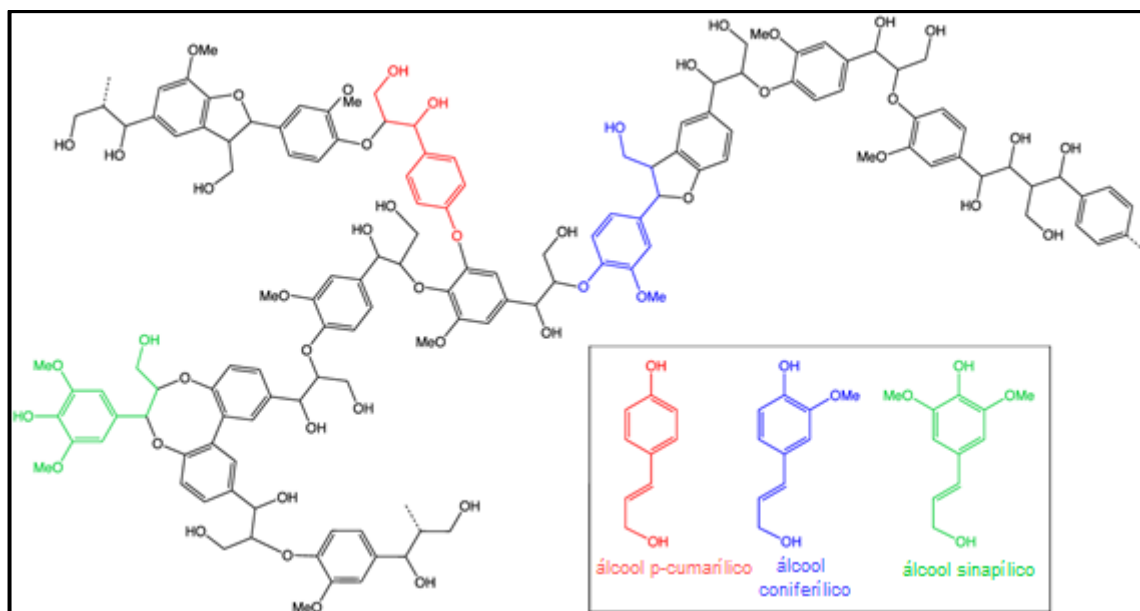
Figura 7 - Açúcares precursores de hemiceluloses



Fonte: adaptado de SENAI (2013).

A lignina é um polímero não-linear (Figura 8) com grupos variados na sua estrutura (LI, GE, WAN, 2014). Em plantas coníferas (*softwoods*), a lignina é derivada exclusivamente de monômeros de álcool coniferílico, enquanto em folhosas (*hardwoods*) é formada tanto deste álcool quanto do álcool sinapílico. Nas gramíneas e palhas, a lignina é formada por ambos os monômeros (álcool coniferílico/álcool sinapílico) mais o álcool paracumárico. A lignina atua como um ligante entre as microfibras de celulose, tornando a estrutura como um todo resistente à compressão, dobra e impacto (RAMOS, 2003; SENAI, 2013; IPT, 1988). A lignina tem maior resistência térmica do que hemicelulose (180-350 °C) e celulose (275 – 350°C), degradando-se a temperaturas entre 250 e 500 °C (BOTOMÉ, 2016).

Figura 8 - Álcoois precursores das ligninas e modelo de polímero



Fonte: adaptado de Clifford, 2017.

No Brasil, destacam-se as culturas de *Pinus elliottii* var. *elliottii* e *Pinus taeda* entre as gimnospermas e de *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus citriadora* entre as angiospermas (JUNGES, 2015).

3.3.3 *Pinus elliottii* e resíduos da indústria moveleira

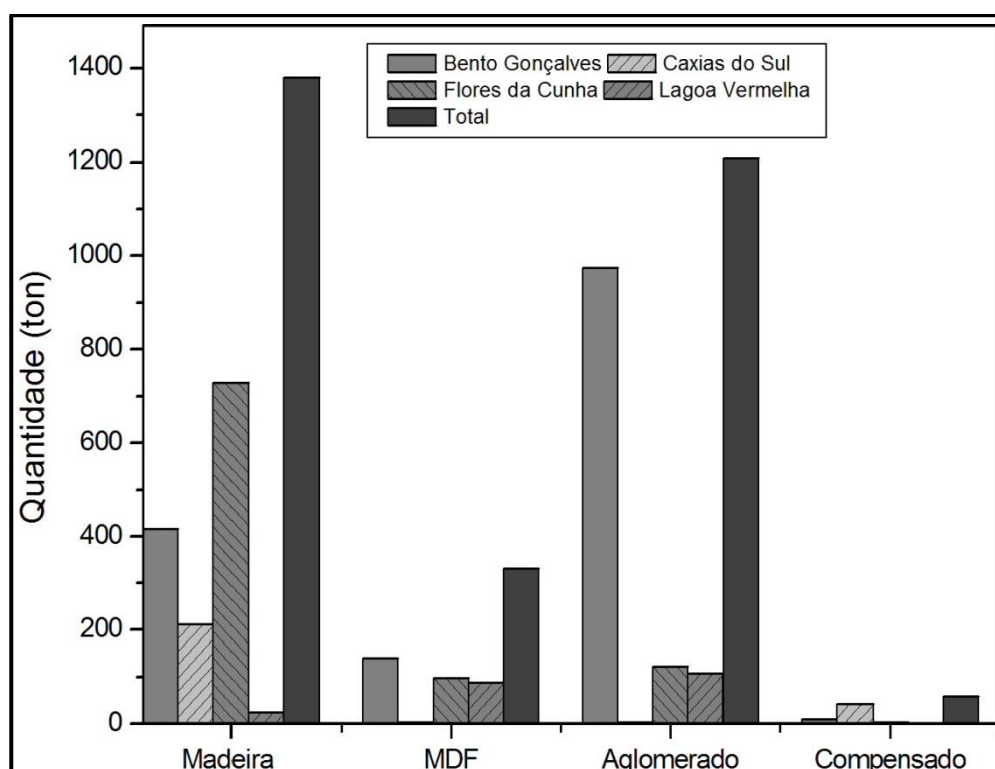
O *Pinus elliottii* faz parte de um grupo denominado “Pinheiros duros” (em oposição aos “Pinheiros macios”). Os pinheiros duros possuem maior massa

específica da madeira (400 – 450 kg/m³ para macios contra 450 – 680 kg/m³ para duros), maior dureza, apresentam uma transição mais abrupta entre lenhos iniciais e tardios, e possuem aparência de grãos irregular. Especificamente, o *Pinus elliotii* se encontra em um subgrupo denominado “Pinheiros Amarelos Sulistas”, referindo-se ao sul dos Estados Unidos, que também engloba espécies como o *P. echinata*, *P. palustris*, *P. caribaea*, *P. taeda* e outros. Este subgrupo é o que possui as características mais clássicas de “Pinheiros duros”, possuem as densidades mais altas e os grãos mais irregulares (JUDD et al., 2009).

O *Pinus elliotii* possui teores aproximados de celulose, hemiceluloses, lignina e extrativos de 45%, 30%, 20% e 10%, respectivamente (HORST et al., 2014; BALLONI, 2009).

A indústria da madeira é uma das maiores geradoras de resíduos celulósicos aproveitáveis. Através de seus diversos processos e subprocessos na utilização de madeira, vários tipos de resíduos são gerados, como cavacos com casca, resíduos de lâminas de madeira, serragem e rolo-resto (HILLIG, SCHNEIDER, PAVONI, 2009). Segundo Pereira e Tomaselli (2004), 60% do compensado e 35% da madeira serrada produzidos no Brasil são produzidos a partir de *Pinus* spp., e uma das regiões na qual o uso de *Pinus elliotii* é mais expressivo é a região sul do país. A Figura 9 mostra os dados para a geração de serragem em alguns municípios do Rio Grande do Sul (HILLIG, SCHNEIDER E PAVONI, 2009).

Figura 9 - Quantidade mensal de resíduo moveleiro na forma de serragem gerada por municípios da Serra Gaúcha



Fonte: adaptado de Hillig, Schneider, Pavoni (2009).

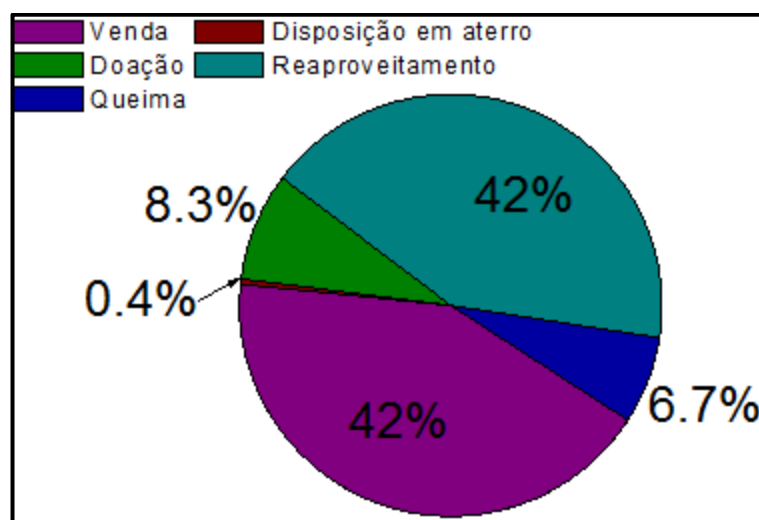
No ano da referida pesquisa apresentada na Figura 9, 71,7 milhões de peças foram produzidas no Polo Moveleiro do Rio Grande do Sul. Em 2015, último ano com dados de produção disponíveis, 85,3 milhões de peças foram produzidas, aumentando, por consequência, a quantidade de serragem produzida por essa indústria (PRADO, BEZADO, 2009; PRADO, BEZADO, 2015).

Cerca de oitenta por cento dos resíduos de madeira são gerados no processamento primário da madeira (serrarias e laminadoras). O aproveitamento de toras de madeira é baixo, atingindo valores em torno de 50% (em base volumétrica) de produto final a partir das toras de árvores (HILLIG, SCHNEIDER, PAVONI, 2009). Maffessoni e Meneguzzi (2012) reportaram que no município de Bento Gonçalves - RS há uma geração de 14,15% (volume) de resíduos em comparação às matérias primas da indústria moveleira, nomeadamente, chapas de MDF, madeira bruta, aglomerado, compensado e fórmica. Ou seja, há uma perda de 50% da madeira bruta e mais 14% na transformação de produtos primários de madeira em móveis.

Segundo Hillig, Schneider e Pavoni (2009), em seus estudos da região da Serra Gaúcha, o principal destino dos resíduos de serragem é a venda e o

reaproveitamento (Figura 10), sem definir qual o exato uso praticado pelos compradores e reaproveitadores desse resíduo. Grande parte dos resíduos de madeira (maravalha, retalhos ou serragem) é destinada para a combustão em fornos de olarias, sendo comercializado a baixo custo. O município de Bento Gonçalves é o maior representante dentre as indústrias moveleiras da região da Serra Gaúcha, tanto no consumo de matéria-prima de madeira, quanto na geração de resíduos e produção final (HILLIG, SCHNEIDER, PAVONI, 2009; MENEGUZZI E MAFFESSIONI, 2012). A disposição de material orgânico em aterros leva à emissão de metano (CH₄), que tem um potencial de efeito estufa 21 vezes maior do que o CO₂. Pesquisas indicam que outras alternativas para a destinação (em substituição à combustão e a disposição em aterro) como o processamento e reuso da madeira em aglomerados e placas com adesivos de uréia, amônia e hidróxido de sódio ou fabricação de compósitos são soluções de baixo custo que também podem ser hostis ao meio ambiente, ao contrário da reciclagem, cujo impacto ambiental é muito menor (LYKIDIS, GRIGORIOU, 2008).

Figura 10 - Destino do resíduo de madeira e derivados das indústrias do pólo moveleiro da Serra Gaúcha



Fonte: Adaptado de Hillig, Schneider, Pavoni, 2009.

Diferentes aplicações são propostas para os resíduos de madeira, desde a produção de etanol de segunda geração (SINGH, SUHAG, DHAKA, 2014), reforço em compósitos poliméricos (KU, PRAJAPATI, CARDONA, 2011; SILVA, 2010) até o tratamento de águas, como adsorção de glifosato com cascas de *Pinus elliottii* (STREY et al., 2013), remoção de metais pesados em água através da lignina pura

(LI, GE, WAN, 2015) ou associada a outros materiais (KLAPISZEWSKI et al, 2015) e adsorventes para remoção de óleos (WAHI et al., 2013).

3.3.4 Nanocelulose

Em recentes anos tem aumentado o interesse no uso da nanocelulose para processos de sorção. A nanocelulose pode ser definida pela presença de pelo menos uma de suas dimensões na escala nanométrica (normalmente o diâmetro), podendo superar 1 μm de comprimento. Há dois tipos de nanocelulose: as nanofibras de celulose e os nanocristais de celulose (JONOOBI et al., 2015). Os nanocristais de celulose são as regiões cristalinas das nanofibras de celulose, descritas como a região monocristalina da celulose, sem apresentar regiões amorfas na sua estrutura, tornando-as muito pouco flexíveis, e devido à sua rota de produção química, que causa a clivagem aleatória das ligações da celulose, não possui uniformidade de tamanhos (BRINCHI et al., 2013). Os nanocristais de celulose podem variar de 100 a 1000 nm de comprimento e possuir de 4 a 24 nm de diâmetro.

As nanofibras (ou nanofibrilas) de celulose possuem pelo menos uma de suas dimensões (o diâmetro) com dimensão inferior a 100 nm, e alta razão comprimento/diâmetro (razão de aspecto). A celulose encontra-se nesta forma nas próprias paredes celulares, mas com diâmetro de 2-20 nm e alguns micrômetros de comprimento. Embora seja uma forma de nanofibras de celulose (livre de lignina e hemicelulose), alguns autores separam a nanocelulose produzida por bactérias em sua própria categoria devido às suas características específicas e método de obtenção (crescimento da colônia bacteriana sobre a nanocelulose) (KHALIL et al., 2014).

Normalmente as nanofibras de celulose são obtidas por meios físicos, associados ou não a pré-tratamentos químicos alcalinos, enzimáticos ou levemente ácidos. Os nanocristais de celulose são obtidos por meios químicos, em condições fortemente ácidas ou meio enzimático, sem a utilização de meios físicos (JONOOBI et al., 2015; EICHHORN, 2010).

A produção de nanofibras de celulose ocorre pelo processamento mecânico do material lignocelulósico. Estes processos incluem refinamento e homogeneização a altas pressões, microfluidização, moagem (micronização), crioesmagem e

ultrasonicação de alta intensidade. Todos esses processos consomem elevada quantidade de energia para reduzir o tamanho das fibras de celulose a escalas nanométricas, e normalmente pré-tratamentos são usados para reduzir o consumo de energia durante o processamento. Dentre os pré-tratamentos são utilizados tratamentos enzimáticos, ácido-alcálicos e com líquidos iônicos (sais orgânicos dissolvidos) (KHALIL et al., 2013).

Durante o processamento para a produção de nanocelulose normalmente é utilizada água, a qual produz ligações de hidrogênio com a nanocelulose. Nas nanofibras de celulose a água penetra nas regiões amorfas das fibras, e nos cristais liga-se à superfície dos mesmos por ligações de hidrogênio. Parte dessa água apenas interage com a nanocelulose, ou seja, é água livre (associada); parte é água ligada a grupos hidroxila da celulose; e parte é a água que fica ligada e não é detectável por transição térmica, localizada relativamente longe dos grupos hidroxila das moléculas de celulose.

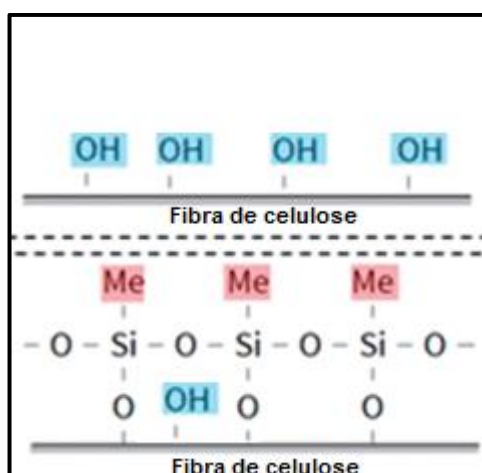
O processo de secagem da nanocelulose é um desafio, devido à dificuldade da manutenção da sua estrutura original. Solventes de substituição para remoção da água aumentam a espessura das fibras. Interações das nanofibras com o ar e com as outras fibras formam aglomerados de celulose. Adicionalmente, ligações de hidrogênio e forças de Van der Waals mantêm as fibras unidas depois da remoção da água, já que com a água presente as fibras são impedidas de entrarem em contato e interagir. Normalmente, três métodos são utilizados para a secagem do nanomaterial de celulose: liofilização, *spray drying* e secagem supercrítica (PENG, GARDNER, HAN, 2012). Em cada método de secagem ocorre a aglomeração das nanofibras de diferentes formas. Na liofilização acontece o emaranhamento (ou entrelaçamento) das fibras, com dimensões em escalas nanométricas, resultando na estruturação do material (KHAJEH, LAURENT, DASTAFKAN, 2013). O método de *spray-drying*, devido à formação de gotículas para evaporar a água, forma pequenas partículas de nanocelulose de tamanho baseado nas dimensões das gotículas geradas no processo. Durante o processo de extração por gás carbônico supercrítico, após substituir o solvente (água) do gel por outra substância mais facilmente removível nas condições supercríticas do CO₂, com etanol. O solvente é então removido e substituído pelo gás carbônico supercrítico, por este ter menor tensão superficial que líquidos. Um fluido em estado supercrítico não gera interações líquido-vapor, e, portanto, não há pressão capilar que aproxime as fibras, evitando

alterações na estrutura do gel. O gás posteriormente migra para a atmosfera quando o material é retirado do extrator supercrítico (PENG, GARDNER, HAN, 2012; GAVILLON, 2007).

3.3.5 Modificação superficial da celulose

A nanocelulose permite a inserção de grupos funcionais em sua superfície, aumentando sua eficiência e seletividade (CARPENTER, DE-LANNOY, WIESNER, 2015). Essa capacidade de funcionalização da superfície está ligada aos grupos hidroxila presentes nas moléculas de celulose, que dão à molécula sua característica hidrofílica. Normalmente a funcionalização está ligada à substituição dos grupos hidroxila por outros grupos de interesse, o que possibilita a hidrofobização da superfície para a sorção de óleos. A modificação superficial com organosilanos é um método simples (MACEDO, 2015), porém há métodos mais avançados, como o recobrimento de um aerogel de nanocelulose com TiO_2 (KORHONEN et al., 2011) ou a acetilação da fibra (WANG et al, 2015). A Figura 12 apresenta a alteração da superfície de uma fibra de celulose pelo tratamento com metiltrimetóxisilano (MTMS) hidrolisado.

Figura 11 - Comparação da superfície de uma fibra de celulose antes e depois do tratamento com MTMS hidrolisado.



Fonte: adaptado de Tang, Hess e Breedveld (2015)

O tratamento superficial torna a fibra de celulose hidrofóbica devido ao caráter apolar dos grupos funcionais adicionados à superfície, em substituição às hidroxilas. Mesmo que o tratamento seja incompleto no sentido de reação com todas

as hidroxilas disponíveis, as ligações formadas entre os organossilanos formam uma camada atômica contínua, e os grupos hidroxila remanescentes acabam isolados pela camada de grupos hidrofóbicos, que estarão disponíveis ao adsorbato (GLASS et al., 2011).

Vários métodos para a exposição da fibra ao organossilano tem sido reportados, entre eles a deposição em fase vapor. O referido método tende a formar uma monocamada hidrofóbica, sem alterar significativamente a espessura das fibras do material, pois neste método não há a formação de múltiplas camadas. Além disso, a monocamada formada por deposição a vapor é de maior ordem e qualidade, e o vapor tem a capacidade de penetrar em todos os poros e espaços vazios do aerogel, promovendo uma melhor eficiência de recobrimento do material, já que o organossilano alcança todas as superfícies disponíveis para modificação (GLASS et al., 2011).

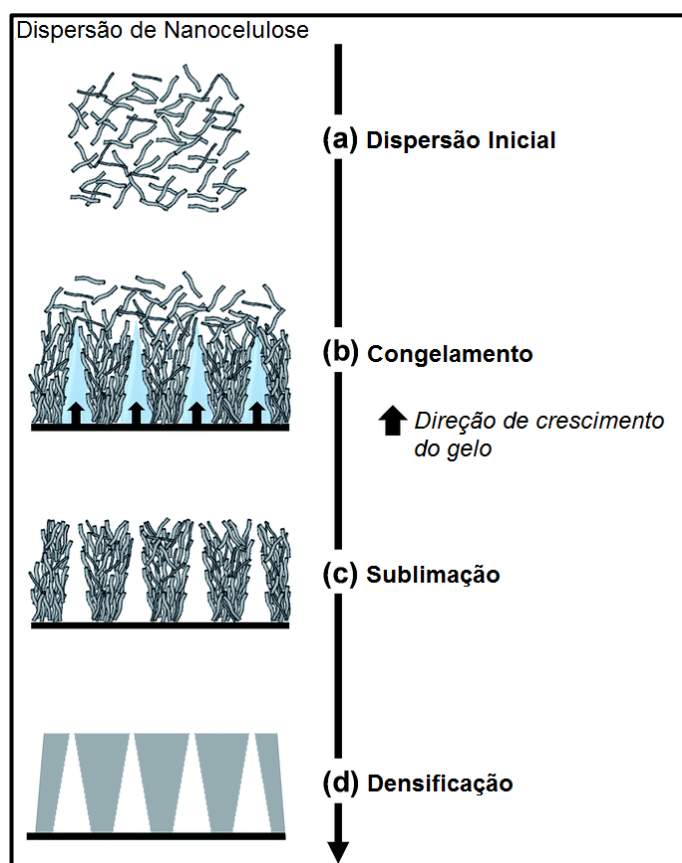
3.3.6 Aerogéis de celulose

Aerogéis são materiais com estrutura aberta, de alta porosidade (95 a 99%), baixa massa específica ($0,004$ a $0,15 \text{ g.cm}^{-3}$) e grande área superficial ($>60 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). São preparados pela substituição do solvente (fase líquida) de um gel por ar sem grandes mudanças na rede estrutural ou volume do gel. Dessa maneira, ao trabalhar-se com aerogéis de nanocelulose, o principal desafio é a remoção do solvente sem causar o colapso da estrutura, já que as nanofibras de celulose, ao se aproximarem pela remoção do solvente, ligam-se através de ligações de hidrogênio, eliminando o espaço entre as fibras (MAHFOUDHI, BOUFI, 2017; MUELLER et al., 2015; JONOOBI et al., 2015).

Diversas técnicas têm sido usadas para a produção de aerogéis estruturados com alto teor de vazios, sendo uma das mais utilizadas a liofilização. Na liofilização o solvente é congelado e sublimado a baixa temperatura e pressão. Sem transição para o estado líquido, não há movimentação das fibras no processo de secagem devido às forças capilares, o que causa a sua estruturação. A Figura 11 apresenta um esquema do processo de organização das fibras durante o processo de liofilização. Diferentes morfologias e tamanhos de poro podem ser obtidas através de técnicas de congelamento rápido (imersão em nitrogênio ou etanol líquido). Normalmente, o congelamento lento promove a criação de macroporos

devido à movimentação das nanofibras, o que não ocorre em processos de congelamento rápido. A movimentação causada pelo crescimento dos cristais de gelo cria estruturas características lamelares e bidimensionais no aerogel, enquanto o congelamento lento cria estruturas fibrilares mais homogêneas. Além de atuar sobre o tamanho de poro, a movimentação das nanopartículas cria uma interconectividade mais elevada entre os poros do aerogel do que se observa em processos de congelamento rápido. O efeito dos cristais de gelo é mais pronunciado em aerogéis de nanocristais de celulose, já que nanofibras podem criar tramas e redes que limitam o crescimento dos cristais de gelo e reduzem a movimentação da celulose durante o processo de congelamento (JONOOBI et al., 2015; DE FRANCE, HOARE, CRANSTON, 2017; MAHFOUDI, BOUFI, 2017).

Figura 12 - Esquema do processo de congelamento lento para liofilização



Fonte: Adaptado de Lavoine, Bergström, 2017

Os aerogéis de celulose possuem aplicações que não se restringem apenas a processos de sorção (absorção/adsorção). Devido à sua alta porosidade, possuem baixa condutividade térmica e elétrica, de forma que os aerogéis apresentam

elevado potencial como isolantes térmico e elétrico, além de isolante acústico e aplicações de armazenamento energético (baterias), aplicações farmacológicas (regulando a taxa de liberação de medicamentos no corpo) e cultura celular (DE FRANCE, HOARE, CRANSTON, 2017; LAVOINE, BERGSTRÖM, 2017).

Na sorção de óleos existem dois processos ocorrendo simultaneamente: absorção e adsorção. A adsorção refere-se apenas à superfície do material, e tem escala muito menor que o processo de absorção, que envolve a penetração do sorbato no material e sua retenção nos poros através de interações com outras moléculas de óleo e as paredes do sorvente. A sorção ocorre em um mecanismo de três fases, consistindo de difusão, ação capilar e aglomeração em estruturas porosas e rugosas do material (PINTO, ATHANASSIOU, FRAGOULI, 2016).

Modelos cinéticos podem ser utilizados para prever o comportamento da sorção do óleo em um aerogel. A cinética de sorção inclui a transferência de massa externa (filme líquido), a difusão intrapartícula (poro) e a difusão superficial. Os modelos cinéticos mais reportados na literatura são o pseudoprima ordem e o pseudossegunda ordem (QIU et al., 2009). O modelo de ordem "n" (ordem que pode ser diferente de 1 ou 2) também tem sido utilizado para descrever a cinética de sorção (TSENG et al., 2014). Além destes modelos são reportados o modelo de difusão intrapartícula e o modelo de difusão no filme líquido para ajustar os dados experimentais de processos de sorção de óleo (NWADIOGBU, AJIWE, OKOYE, 2016).

3.4 EXPLOSÃO A VAPOR COMO MÉTODO PARA O PROCESSAMENTO DE RESÍDUOS DE MADEIRA

A explosão a vapor é um pré-tratamento que vem sendo proposto no processo de produção de nanocelulose, pois tem o potencial de degradação seletiva da hemicelulose, aumento da cristalinidade da celulose e deslignificação do material (TUZZIN et al., 2016; JACQUET et al., 2015). A técnica de explosão a vapor consiste em submeter cavacos de madeira (ou outros materiais lignocelulósicos) à ação da água sob pressão em um reator apropriado, de modo que a pressão possa ser rapidamente liberada. A redução da pressão promove a expansão instantânea da água presente no interior das fibras, e rompe parte da estrutura lignocelulósica, hidrolisando parcialmente as hemiceluloses e permitindo acesso às fibras

celulósicas (TUZZIN, 2015). Alguns processos de explosão a vapor em modo contínuo foram desenvolvidos, bem como em alguns processos é utilizado um gás inerte como auxiliar para o aumento da pressão do meio. Em processos que utilizam gás inerte, pressões mais elevadas podem ser obtidas a temperaturas mais baixas, provocando menos degradação ao substrato (TALEBNA, KARAKASHEV, ANGELIDAKI, 2010; GARROTE, DOMÍNGUEZ, PARAJÓ, 1999). A explosão a vapor tem sido usada como um pré-tratamento para a produção de etanol a partir de resíduos industriais, como bagaço de cana, palha de trigo, caules de girassol, casca de arroz e madeiras como *Pinus patula* e *Eucalyptus globulus* (GARROTE, DOMÍNGUEZ, PARAJÓ, 1999; SINGH, SUHAG, DHAKA, 2014).

A temperaturas na faixa de 150-230 °C, os materiais lignocelulósicos sofrem reações de hidrólise através da própria ionização da água, cujo hidrônio age como um catalisador. As condições de temperatura normalmente não ultrapassam 230 °C, pois, numa faixa de 210-220 °C ocorre a degradação da α -celulose. Dependendo das condições operacionais, polissacarídeos, principalmente hemiceluloses, são despolimerizados a oligômeros e monômeros, e o produto final é rico em açúcares, e possivelmente, a forma desidratada desses açúcares (furfural/hidroximetilfurfural) (GARROTE, DOMÍNGUEZ, PARAJÓ, 1999).

Os principais parâmetros associados ao processo de explosão a vapor são temperatura e tempo de residência no reator. Fatores como pH, composição da biomassa (teores de holocelulose, lignina e extrativos) e tamanho da partícula também influenciam o desempenho do processo. A adição de reagentes químicos, normalmente com a função de catalisadores, no meio reacional tem grande influência no processo. Tendo em vista a degradação da α -celulose a temperaturas mais elevadas, em processos onde o produto de interesse é a α -celulose é recomendável a utilização de temperaturas mais baixas e tempos de residência mais longos (TALEBNA, KARAKASHEV, ANGELIDAKI, 2009; SINGH, SUHAG, DHAKA, 2014).

3.4.1 Hidrólise ácida em explosão a vapor de materiais lignocelulósicos

A hidrólise ácida é um método para a recuperação de açúcares de hemiceluloses, também sendo utilizada para expor a superfície da celulose a

ataques enzimáticos, de forma a se obter glicose, sem causar a degradação da celulose (JACQUET et al., 2015; MUSSATTO, 2016). Vários ácidos são utilizados para a hidrólise de biomassas, incluindo ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido clorídrico, ácido fosfórico, ácido acético, ácido peracético, ácido fosfórico, e ácido oxálico (SINGH, SUHAG, DHAKA, 2015).

O pré-tratamento mais associado à hidrólise ácida para a conversão de hemiceluloses em açúcares e posterior fermentação é a explosão a vapor, especialmente quando o ácido é utilizado em quantidades diluídas (JACQUET et al., 2015; ABRAHAM et al., 2011). A transferência de massa dos ácidos para o interior das partículas de biomassa, especialmente da madeira, é mais eficiente do que a transferência de massa dos álcalis (hidróxido de sódio), o que torna o processo mais eficiente e homogêneo (ZIMBARDI et al., 2007).

Estudos indicam que o uso de reagentes alcalinos para a hidrólise de hemiceluloses não é eficiente, especialmente para coníferas. Folhosas e biomassas não-lenhosas apresentam melhores resultados devido aos menores teores de lignina. Altas temperaturas desfavorecem a hidrólise alcalina, e estudos com hidróxido de sódio e ureia a -15°C apresentaram uma degradação de 80% das hemiceluloses de madeira de abeto. A hidrólise alcalina remove a lignina da matriz lignocelulósica e hidrolisa parcialmente as hemiceluloses, mas reduz o grau de cristalinidade da celulose, afetando suas propriedades mecânicas. Álcalis do meio reacional, quando em contato com a biomassa, geram sais irrecuperáveis e contaminantes da amostra (SINGH, SUHAG, DHAKA, 2015; HENDRIKS, ZEEMAN, 2009).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

O substrato (matéria-prima) usado no presente trabalho é o resíduo de madeira (*Pinus elliottii* var. *elliottii*) gerado no processo de planagem da empresa PinusPlac de Bento Gonçalves – RS. A Figura 13 apresenta a aparência do material.

Todos os demais reagentes (ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido acético, clorito de sódio, hidróxido de sódio, hipoclorito de sódio, benzeno, etanol anidro, hipoclorito de sódio, sulfito de sódio) são de grau analítico, fornecidos pela empresa Labstock, Caxias do Sul - RS.

O petróleo utilizado foi fornecido pela Refinaria Alberto Pasqualini (Canoas – RS), e o óleo vegetal utilizado foi óleo de soja refinado da empresa Bungue (Canoas – RS).

Todos os ensaios e metodologias foram realizados em triplicata.

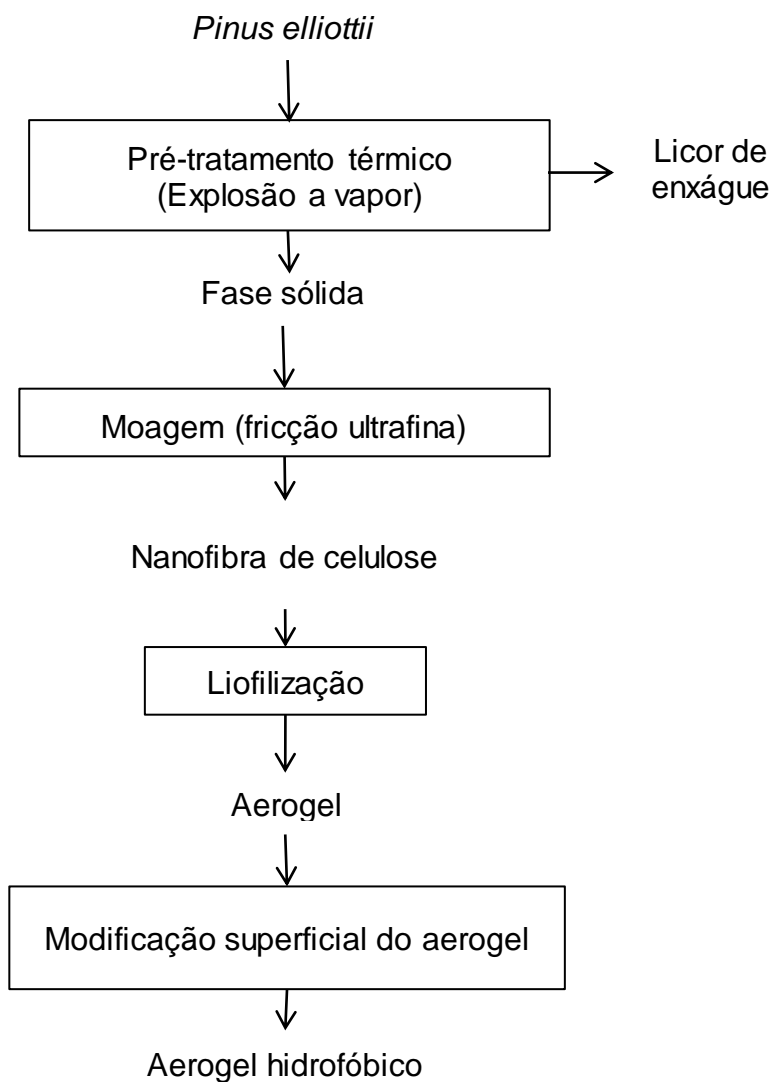
Figura 13 - Imagem do resíduo de madeira (*Pinus elliottii* var. *elliottii*)



4.2 ETAPAS DA PRODUÇÃO DO AEROGEL

A Figura 14 apresenta o fluxograma com as diferentes etapas a serem utilizadas para a obtenção do aerogel.

Figura 14 - Fluxograma de produção do aerogel hidrofóbico



Fonte: o autor (2017)

4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS

Para a determinação da composição química do resíduo de madeira (*Pinus elliottii*) foram conduzidos e avaliados diferentes métodos analíticos, apresentados a seguir.

4.3.1 Celulose e Hemicelulose

Na presente metodologia os teores de alfa e hemicelulose foram determinados a partir da reação de clorito de sódio em meio ácido (ácido acético). Toda a metodologia apresentada neste item 4.3.1 é adaptada de Leão (2016), sendo descrita a seguir.

4.3.1.1 Holocelulose

Em um Erlenmeyer de 500 mL foram colocados 3 gramas de amostra com granulometria menor de 40 mesh (livre de extrativos e umidade) e 120mL de água destilada. Acrescentou-se 1 mL de ácido acético glacial e, em seguida, 2,5g de clorito de sódio (teor 80,60%). O Erlenmeyer foi fechado com rolha e colocado em banho a 70°C isolado em capela por uma hora. Após esse tempo foram adicionados mais 2,5g de clorito de sódio e 1 mL de ácido acético glacial. Aguardou-se mais uma hora antes de nova adição de 2,5g de clorito de sódio e 1 mL de ácido acético. Após mais 3 horas no banho, totalizando 5 horas de branqueamento, colocou-se o conjunto em banho de gelo por 30 minutos. A amostra foi então filtrada e lavada até pH neutro e seca por 18 horas em estufa a 80°C. O teor de holocelulose foi calculado através da Equação 1:

$$\text{Holocelulose (\%)} = \frac{M_f - M_{op}}{M_0} \quad (1)$$

Onde M_f é a massa de papel filtro e amostra final (seca), M_0 é a massa inicial de amostra e M_{op} é a massa inicial do papel filtro seco.

4.3.1.2 Celulose

Um grama da holocelulose obtida no branqueamento foi colocada em um Erlenmeyer de 100 mL. Foram adicionados 15 mL de solução de NaOH 17,5% (m/v). Após 10 minutos de reação, foram adicionados 50 mL de água destilada para interromper a reação. A amostra foi filtrada e lavada com água destilada até pH neutro e seca em estufa a 80°C por 18 horas. O teor de celulose foi calculado por:

$$\text{Celulose (\%)} = \frac{M_f - M_{op}}{M_0} \quad (2)$$

Onde M_f é a massa de papel filtro e amostra final secos, M_0 é a massa inicial de amostra e M_{0p} é a massa inicial do papel filtro seco.

4.3.2 Extrativos

Os extrativos foram analisados de acordo com a norma TAPPI T 204 cm-97, com extração por solução etanol-benzeno (1:2) em extrator Soxhlet. Após 4 horas de extração e evaporação do solvente com água fervente e secagem da amostra, os extrativos são determinados por diferença gravimétrica da amostra extraída e da amostra inicial livre de umidade.

4.3.3 Cinzas

O teor de cinzas na amostra foi determinado pela norma TAPPI T 211 om-02. Uma amostra livre de umidade é colocada em mufla a 525°C por tempo suficiente para não haver mais material negro (carbono). A massa do resíduo remanescente é medida.

4.3.4 Lignina

Todas as análises de lignina foram efetuadas de acordo com a norma TAPPI T 222om-02. A hidrólise das frações de celulose e hemicelulose da amostra é efetuada com ácido sulfúrico (72%) (m/m) seguida de fervura por 4 horas em solução de ácido sulfúrico diluído. O resíduo sólido é a lignina insolúvel em ácido. A lignina solúvel em ácido não será determinada neste trabalho.

4.4 EXPLOSÃO A VAPOR

O processo de pré-tratamento por explosão a vapor foi avaliado quanto à sua eficiência através de parâmetros de rendimento, definidos a seguir.

4.4.1 Parâmetros de eficiência do processo

Para a verificação da eficiência do processo de explosão a vapor foram definidos alguns parâmetros. O rendimento do processo (R) é definido pela Equação 3.

$$\text{Rendimento } (R) = \frac{M_f}{M_0} \quad (3)$$

Onde M_0 é a massa de amostra alimentada no reator e M_f é a massa da fase sólida removida do reator.

O rendimento por componente ($R_{\text{componente}}$) é definido pela equação 4:

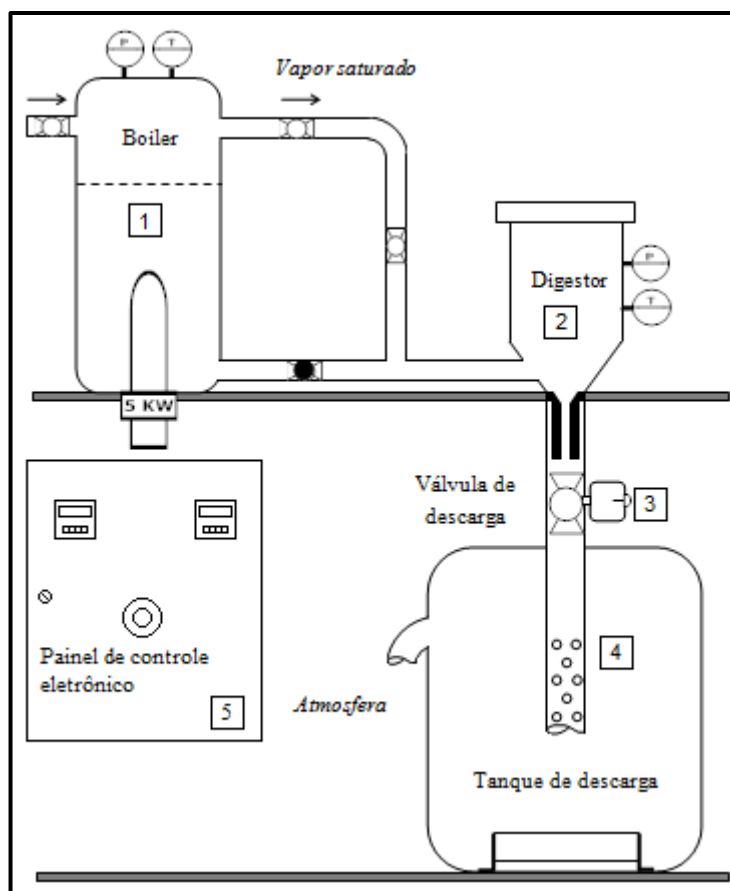
$$R_c = \frac{X_f}{X_0} \cdot R \quad (4)$$

Onde X_f é a fração mássica do componente (celulose/hemicelulose) na fase sólida e X_0 é a fração mássica do componente no resíduo alimentado no reator. O rendimento dos componentes será apresentado segundo a seguinte nomenclatura: R_c (rendimento em celulose), R_H (rendimento em hemicelulose) e R_L (rendimento em lignina).

4.4.2 Pré-tratamento (Explosão a vapor)

Os experimentos de explosão a vapor do resíduo de madeira (*Pinus elliottii*) foram conduzidos em um reator de explosão a vapor do Laboratório de Energia e Bioprocessos da UCS. A Figura 15 apresenta um desenho esquemático do reator de explosão a vapor utilizado nos experimentos.

Figura 15 - Reator de explosão a vapor



Fonte: adaptado de Tuzzin, 2015

O equipamento foi projetado e construído em um trabalho de mestrado anterior ao presente trabalho (TUZZIN, 2015) para o processamento de materiais lignocelulósicos. O material lignocelulósico (*Pinus elliottii*) é acondicionado no reator digestor (2), podendo ou não conter coadjuvantes químicos para a reação, de acordo com o experimento. O reator digestor é equipado com uma camisa isolante que contém uma resistência para controle da temperatura do reator. Após seu fechamento, vapor saturado proveniente da caldeira (*boiler*) (1) é enviado por válvulas manuais para o fundo do reator digestor, onde entra em contato direto com a amostra. Após o tempo de reação, a válvula manual é fechada. A válvula de esfera (3), localizada na base do reator digestor (2), possui acionamento pneumático, sem graduação de abertura, ou seja, possui apenas dois estados: aberta e fechada. Com o tanque de expansão (4) fechado frontalmente (há um respiro na parte posterior do tanque para a atmosfera), através do painel de controle (5), a válvula de descarga (3) é aberta. Após a explosão (redução brusca de pressão do reator digestor (2)) a

tampa do tanque de expansão (4) pode ser aberta e a amostra (fase sólida+licor de enxague) processada coletada.

As amostras de resíduo de madeira foram secas antes da alimentação no reator (24h a 105°C). Ao final do experimento (após a explosão) o licor de enxague e a fase sólida (fibras) foram separadas por lavagem simples com água destilada e posterior filtração. Os experimentos foram conduzidos com uma massa inicial de resíduo (*Pinus elliottii*) em torno de 50 – 60 gramas, o que corresponde volumetricamente a aproximadamente a 1/3 do total da altura do reator. A granulometria da amostra foi > 3/4 mesh Tyler.

Em experimentos com adição de reagentes químicos, os mesmos foram primeiramente colocados em contato com a amostra em um béquer para depois a mistura ser acondicionada no reator digestor (2).

A fase sólida coletada no fundo do reator, bem como o licor de enxágue com partículas em suspensão proveniente do enxágue do reator digestor (2), foram filtrados em papel filtro quantitativo de porosidade média (faixa branca). Após a remoção do licor de enxague, novas lavagens foram efetuadas com água até que o licor não apresentasse mais coloração.

4.4.3 Moagem das fibras

A fase sólida rica em celulose processada na explosão a vapor foi cominuída via processamento físico (nanofibrilação). O processo de cominiuição da fase sólida foi conduzido em um moinho de pedras (Figura 16) com fricção ultrafina (espaçamento entre pedras 0,00 – 0,05mm) modelo MKCA6-2 da marca MASUKO, fabricado por MASUKO SANGYO CO., LTD, do Laboratório de Polímero da UCS. O moinho opera através da passagem forçada de uma suspensão com água da fase sólida obtida no processo de explosão a vapor, obtendo-se como produto um hidrogel de nanofibras de celulose e água.

A suspensão em água da fase sólida foi adicionada ao moinho e processada durante 5 horas (aproximadamente 55 passes) a 2500 rpm.

Figura 16 - Moinho de fricção ultrafina (pedras abertas mostrando o seu interior)



Fonte: Macedo (2015)

4.4.4 Liofilização e produção do aerogel

Para produzir o aerogel, 30 mL de suspensão de nanofibras de celulose em água foram acondicionados (formas cilíndricas) e congelados por 48 horas a -20°C . O congelamento lento foi escolhido pelo seu potencial de criar macroporos e vazios maiores propícios à adsorção de óleo, bem como de manter uma rede interligada de poros. O processo de liofilização foi realizado em um liofilizador da marca Lio Top – Modelo L101 (Brasil). As amostras permaneceram na câmara de vácuo a -40°C por aproximadamente 50 horas para a sublimação do gelo e secagem e formação do aerogel.

4.4.5 Modificação superficial do aerogel

A produção do aerogel hidrofóbico foi conduzida a partir de um processo de modificação superficial do aerogel, conforme a metodologia adaptada de Lazzari

(2017), Feng et al. (2015) e Cervin et al. (2012). O processo consiste na deposição em fase vapor de metiltrimetoxissilano (MTMS) na superfície do aerogel.

O aerogel liofilizado foi colocado em um recipiente de vidro equipado com uma tela de modo a manter o aerogel suspenso do fundo do recipiente. Neste foi colocada uma placa de Petri com 5 mL de MTMS. O sistema inteiro foi acondicionado em estufa a 70°C por 5 horas.

4.5 CARACTERIZAÇÃO DO AEROGEL

Nesta seção serão apresentadas as técnicas utilizadas para a caracterização do aerogel.

4.5.1 Massa específica aparente

O volume do aerogel foi obtido através de medições (quintuplicata) de seu diâmetro e altura para posterior cálculo pelo volume de um cilindro. A massa do aerogel foi medida em uma balança Digimed. A massa específica do aerogel foi obtida conforme a Equação 5.

$$\rho_{aerogel} = \frac{m_a}{v_a} \quad (5)$$

Onde $\rho_{aerogel}$ é a massa específica aparente do aerogel ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), m_a é a massa do aerogel e v_a é o volume do aerogel.

4.5.2 Porosidade

A porosidade do aerogel foi calculada através do método proposto por Li et al. (2017) (Equação 2), comparando a massa específica do aerogel com a massa específica do seu precursor. No presente trabalho o aerogel foi obtido das nanofibras de celulose, e conseqüentemente foi considerada a massa específica da celulose para a obtenção da porosidade.

$$\text{Porosidade (\%)} = \left(1 - \frac{\rho_{aerogel}}{\rho_{celulose}}\right) \quad (6)$$

4.5.3 Ângulo de contato

De modo a verificar a hidrofobicidade do aerogel após a modificação superficial com organosilano, medidas do ângulo de contato entre o aerogel e a água foram efetuadas através do Método da Gota Sessão. O aerogel foi ambientado a 25°C por 48h e uma gota de água destilada foi adicionada sobre o mesmo com uma seringa em um ponto aleatório. O procedimento foi repetido três vezes. As imagens foram registradas com uma câmera fotográfica digital e analisadas através do *software* Surftens para a determinação do ângulo de contato entre a água destilada e a superfície do aerogel. No *software* três medições foram efetuadas para cada fotografia, totalizando nove medições no total. Ângulos de contato maiores que 90° entre água e adsorvente indicam hidrofobicidade, já que nestas condições considera-se que o sólido não é embebido (PAYNE et al., 2012).

4.5.4 Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo

A morfologia do aerogel foi avaliada utilizando um equipamento da marca Tescan modelo FEG Mira 3 (República Tcheca). Essa análise também foi utilizada, através da emissão de campo, para verificação do diâmetro das fibras após a moagem. Devido ao caráter não-condutor do aerogel, efetuou-se a deposição de íons metálicos de ouro sobre as amostras por cerca de 1 min. A tensão de aceleração utilizada foi 15 kV. A análise foi realizada no Laboratório Central de Microscopia da Universidade de Caxias do Sul.

4.6 ENSAIOS DE SORÇÃO DE ÓLEOS

Os ensaios de sorção foram conduzidos através da exposição direta do aerogel de tamanho conhecido a uma quantidade conhecida de adsorbato. O aerogel foi removido do banho em determinados intervalos de tempo para verificação da sua massa. Durante essa remoção, foi aguardado um tempo de 30 segundos no qual o aerogel ficou suspenso sobre o óleo para escorrer. Decorrido esse tempo, o aerogel foi pesado e sua massa registrada.

Os tempos utilizados foram definidos experimentalmente para cada óleo. Aerogel e absorvato foram aclimatados por 24 horas antes dos ensaios a 25°C.

Para os ensaios de sorção em meio heterogêneo (petróleo+água), adicionou-se sobre uma grande camada de água petróleo suficiente para formar uma película de aproximadamente 200 µm, considerado o pior cenário de derramamento de petróleo por organizações ambientais (BONN AGREEMENT, 2016). Medidas foram tomadas para que a sorção do óleo não reduzisse significativamente a espessura do filme de modo a afetar a transferência de massa do óleo para o interior do aerogel. Dessa maneira, utilizou-se uma área superficial grande o suficiente para que a quantidade de óleo em massa fosse 15x a massa máxima a ser adsorvida pelo aerogel e a espessura da película se mantivesse em 200 µm. Devido às características encontradas para a sorção de óleo vegetal em meio homogêneo (taxa de sorção e tempo de ensaio), foi utilizado apenas o petróleo no meio heterogêneo.

4.6.1 Capacidade de sorção

As capacidades máximas de sorção teórica do aerogel (CSMT) para o petróleo e o óleo vegetal foram calculadas a partir de método adaptado de Zimmerman (2013), conforme Equação 7, bem como através do método de Pinto, Athaniassiou e Fragouli (2016), conforme Equação 8.

$$CSMT = \frac{\left(\left(1 - \frac{\rho_{aerogel}}{\rho_{polímero sólido}} \right) \times V_{aerogel} \times \rho_{óleo} \right)}{m_{aerogel}} \quad (7)$$

$$CSMT = \frac{\left(1 - \frac{\rho_{aerogel}}{\rho_{polímero sólido}} \right)}{\frac{\rho_{aerogel}}{\rho_{polímero sólido}}} \times \frac{\rho_{óleo}}{\rho_{polímero sólido}} \quad (8)$$

4.6.2 Cinética de sorção

A cinética de sorção do petróleo e do óleo vegetal no aerogel foi avaliada segundo os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e ordem n.

O modelo de pseudoprimeira ordem em sua forma não-linear é dado pela Equação 9.

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (9)$$

Onde q_t é a massa absorvida no tempo t ($g_{\text{óleo}}/g_{\text{absorvente}}$), q_e é a massa absorvida no equilíbrio ($g_{\text{óleo}}/g_{\text{absorvente}}$) e k_1 (s^{-1}) é a constante da taxa de sorção. A equação linearizada do modelo de pseudoprimeira ordem é representada pela Equação 10.

$$\ln \frac{q_e}{q_e - q_t} = k_1 t \quad (10)$$

O modelo de pseudossegunda ordem em sua forma não-linear é representado pela Equação 11.

$$q_t = \frac{q_e t}{(1/k_2 q_e) + t} \quad (11)$$

onde k_2 é a constante da taxa de sorção ($g \cdot g^{-1} s^{-1}$). A forma linearizada do modelo de pseudossegunda ordem é dada pela Equação 12.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e} t + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (12)$$

Onde o termo $k_2 q_e^2$ representa a taxa de sorção em $t = 0$ (\dot{m}_0) ($g_{\text{óleo}} \cdot (g_{\text{aerogel}} \cdot s)^{-1}$).

A forma não-linear do modelo de ordem n é dada pela equação 13.

$$q_t = q_e \left[1 - \frac{1}{[1 + (n-1) q_e^{n-1} k_n t]^{1/(n-1)}} \right] \quad (13)$$

Onde k_n é a constante de sorção ($g^{(n-1)}/g^{(1-n)} \cdot s$) do modelo cinético. A forma linear desta modelo não será utilizada neste trabalho, pois o modelo não-linear será ajustado pelo software Origin.

A verificação do ajuste dos referidos modelos aos dados experimentais foi realizada a partir da soma dos quadrados dos erros (SSE), segundo Equação 14.

$$SSE = \sqrt{\frac{\sum(q_{texp} - q_{tcal})^2}{N}} \quad (14)$$

Onde N é o número de pontos experimentais, q_{texp} é a massa de óleo absorvida no tempo t obtida experimentalmente e q_{tcal} é a massa de óleo absorvida predita pelo modelo.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos no trabalho

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO DE MADEIRA

A composição (celulose/hemicelulose/lignina/cinzas) do resíduo de madeira (*Pinus elliottii*) é apresentada na Tabela 2.

Tabela 2 - Composição do resíduo de madeira (*Pinus elliottii* var. *elliotti*) comparada com a encontrada na bibliografia

Constituinte	Valor ¹ (% m/m)	
	Resíduo	Bibliografia ²
Celulose	38,41 ±1,04	45,3
Hemicelulose	31,21 ±2,51	30,5
Lignina	31,46 ±1,83	22,9
Cinzas	0,40 ±0,07	ND

¹Todos os resultados são expressos em base seca e livre de extrativos. A umidade do resíduo de madeira (*Pinus elliottii*) foi de 7,69% ±0,20 (m/m) e o teor de extrativos foi 3,02% ±0,47 (m/m).

²Fonte: Horst et al., 2014

O teor de celulose do resíduo de madeira se encontra abaixo de valores encontrados por outros autores para a espécie *Pinus elliottii* em base seca e livre de extrativos. O teor de hemicelulose é semelhante aos reportados na literatura, enquanto o teor de lignina é maior do que o reportado por outros autores.

Segundo Tsoumis (1969) e Wodzicki (2001) como a madeira ser um material de origem biológica (biomassa) a sua composição pode variar de acordo com vários fatores, tais como idade, espécie e meio de crescimento. Indivíduos que crescem sob stress mecânico (vento/ gravidade/ competição espacial) apresentam maiores teores de lignina em sua estrutura. Fatores ambientais, como temperatura ambiente durante o crescimento, tipo de solo, chuvas, intensidade luminosa, geadas,

incêndios e até fatores antropogênicos (poluição atmosférica e podas), também influenciam na composição da biomassa (PEREIRA, TOMASELLI, 2004).

5.2 EXPLOSÃO A VAPOR

Os experimentos de explosão a vapor do resíduo de madeira foram conduzidos em duas etapas distintas, sendo a primeira etapa constituída de ensaios exploratórios para a definição de condições experimentais mais adequadas para a obtenção de uma fase sólida rica em celulose. A partir dos resultados dos experimentos conduzidos na primeira etapa, na segunda etapa foi avaliado o efeito da variação das condições experimentais sobre a produção de uma fase sólida rica em celulose após o processo de explosão a vapor.

5.2.1 Primeira Etapa Experimental

As hemiceluloses de folhosas são compostas de heteroxilanos altamente acetilados, enquanto as hemiceluloses de coníferas apresentam um conteúdo maior de glucomananas acetiladas e galactoglucomananas, bem como um baixo conteúdo de xilanos (IPT, 1988; RAMOS, 2003). Desta forma, a reação das hemiceluloses de folhosas com o vapor d'água (hidrônio) disponível no meio reacional do processo de explosão a vapor tem como um dos produtos o ácido acético, produto da reação do vapor d'água com os grupos acetila. O ácido acético contribui para a hidrólise preferencial de hemiceluloses (e não de celulose) em açúcares (autocatálise) (RAMOS, 2003; BIERMANN, 1996). Folhosas possuem de 3% a 5% de grupos acetila em sua estrutura, enquanto as coníferas apresentam menores teores, geralmente variando entre 1% e 2% (BIERMANN, 1996). Durante a extração com água quente saturada (160°C) de hemiceluloses de folhosas, Walton et al. (2010) obtiveram 26 mg¹ de ácido acético por grama de madeira. Song, Pranovich e Holmbom (2012), com extração por água quente saturada (170°C) em coníferas obtiveram um máximo de aproximadamente 6 mg de ácido acético por grama de madeira. Ambos os trabalhos utilizaram o mesmo tempo de residência (60 minutos) e madeira livre de extrativos e umidade.

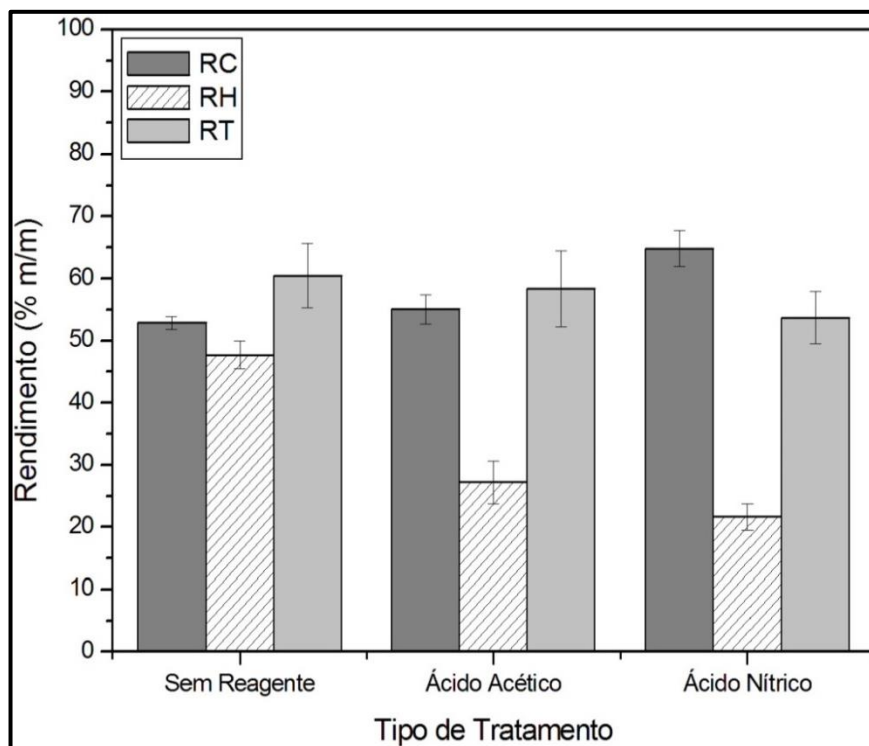
¹ Valor calculado a partir dos dados fornecidos no trabalho com base na metodologia descrita pelos autores.

As hemiceluloses de folhosas são compostas principalmente de pentosanas (polímeros formados por pentoses), enquanto as hemiceluloses de coníferas têm alto teor de hexosanas, o que as torna mais quimicamente resistentes (RAMOS, 2003). Portanto, a formação de ácido acético não é favorecida no tratamento a vapor da madeira de coníferas, tendo em vista o seu baixo conteúdo de grupos acetila na estrutura da sua hemicelulose, bem como a sua maior resistência química das hemiceluloses de coníferas por estas últimas serem compostas, primariamente, de hexoses (BIERMANN, 1996; IPT, 1988; RAMOS, 2003).

Diante disto, foi avaliado o efeito de reagentes (ácido acético/ácido nítrico) sobre os rendimentos (expressos com base na massa seca inicial de resíduo de madeira) na hidrólise ácida durante o processo de explosão a vapor. A razão de ácido acético utilizada foi baseada na massa de ácido produzida naturalmente pela explosão a vapor de madeira de folhosas, 2,8g de ácido acético/100g de madeira. Fariás-Sánchez et al. (2015), trabalhando com hidrólise de *Pinus silvestres* obtiveram maior rendimento de açúcares de hemiceluloses com ácido nítrico, e uma razão igual à dos autores foi utilizada para esta etapa, ou seja, 36 g de ácido nítrico/100g de madeira.

Os resultados para rendimentos para cada reagente são apresentados na Figura 17.

Figura 17 - Rendimentos de celulose (RC), hemicelulose (RH) e o rendimento total (RT) dos experimentos após o processo de explosão a vapor (180°C/90 minutos)



O rendimento total do processo (RT) se mantém relativamente constante nos experimentos conduzidos com ambos os ácidos (ácido acético/ácido nítrico) em relação aos experimentos realizados sem reagente. Entretanto, o rendimento em celulose (RC) aumenta na presença dos reagentes em relação aos experimentos sem reagente, acompanhado de uma redução do rendimento em hemicelulose (RH). O maior rendimento em celulose, bem como o menor rendimento em hemicelulose, foi observado nos experimentos com ácido nítrico.

Horst, Petter e Behainne (2011) avaliaram a eficiência da hidrólise na presença de diferentes ácidos ($\text{CH}_3\text{COOH}/\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$) sobre biomassas provenientes de várias espécies (*Hymenolobium petraeum*, *Tabebuia cassinoides*, *Myroxylon peruiferum*, *Nectandra lanceolata*, *Ocotea catharinensis*, *Cedrelinga catenaeformis*, *Cedrela fissilis Vell*, *Ocotea porosa*, *Laurus nobilis*, *Balfourodendron riedelianum*, *Pinus elliotti*, *Brosimum*) com 1h de tempo de contato a 120°C, mas sem o uso de explosão a vapor. Os autores reportaram que a maior eficiência de hidrólise de hemiceluloses e lignina ocorreu nos experimentos conduzidos com ácido nítrico.

O ácido nítrico promove o craqueamento das ligações entre os constituintes principais da biomassa (celulose/hemicelulose/lignina) através da nitração oxidativa da lignina (SKIBA et al., 2017). Chong et al. (2004) reportaram que durante a

hidrólise do bagaço de cana com ácido nítrico foram obtidas concentrações mais elevadas de xilose do que glicose no licor residual. Como a xilose é um monômero que compõe a hemicelulose, o resultado indica uma tendência de reação preferencial do ácido nítrico com as hemiceluloses em detrimento da celulose. Desta forma, o menor rendimento em hemicelulose (RH) nos experimentos com ácido nítrico está em concordância com os dados reportados na literatura, e indica a maior capacidade do ácido nítrico para a hidrólise da hemicelulose. Entretanto, o rendimento de celulose foi muito reduzido, bem como o rendimento em hemicelulose foi muito elevado, nos experimentos com ambos os ácidos.

Altas temperaturas ($>160^{\circ}\text{C}$) no processo de explosão a vapor causam a hidrólise e a repolimerização da lignina (indicada visualmente pelo escurecimento da amostra), o que aumenta sua cristalinidade e resistência química, blindando a celulose e a hemicelulose contra o ataque das espécies químicas, reduzindo a eficiência do processo (MONSCHEIN, NIDETZKY, 2016; DIOP, LAVOIE, HUNEALT, 2015; LI, GELLERSTEDT, TOVEN, 2009). Em altas temperaturas, especialmente na presença de ácidos orgânicos, os grupos hidroxila dos α -carbonos tornam-se reativos e levam à formação de íons carbônio. A partir disso, ocorrem duas reações competitivas entre si. Primeiro, os íons carbônios desestabilizam a ligação β -4-O entre os vários grupos fenólicos e induzem a despolimerização de unidades de lignina. No entanto, os íons carbônios também reagem com os carbonos 2 e 6 dos anéis de benzeno causando a repolimerização da lignina, o que a torna mais resistente a ataques químicos (JACQUET et al., 2015). Deste modo, ocorre preferencialmente a hidrólise da celulose e da hemicelulose, e ainda a hemicelulose será preferencialmente degradada devido à sua menor cristalinidade e resistência química (GARROTE, DOMINGUEZ, PARAJÓ, 1999; HORST et al., 2011).

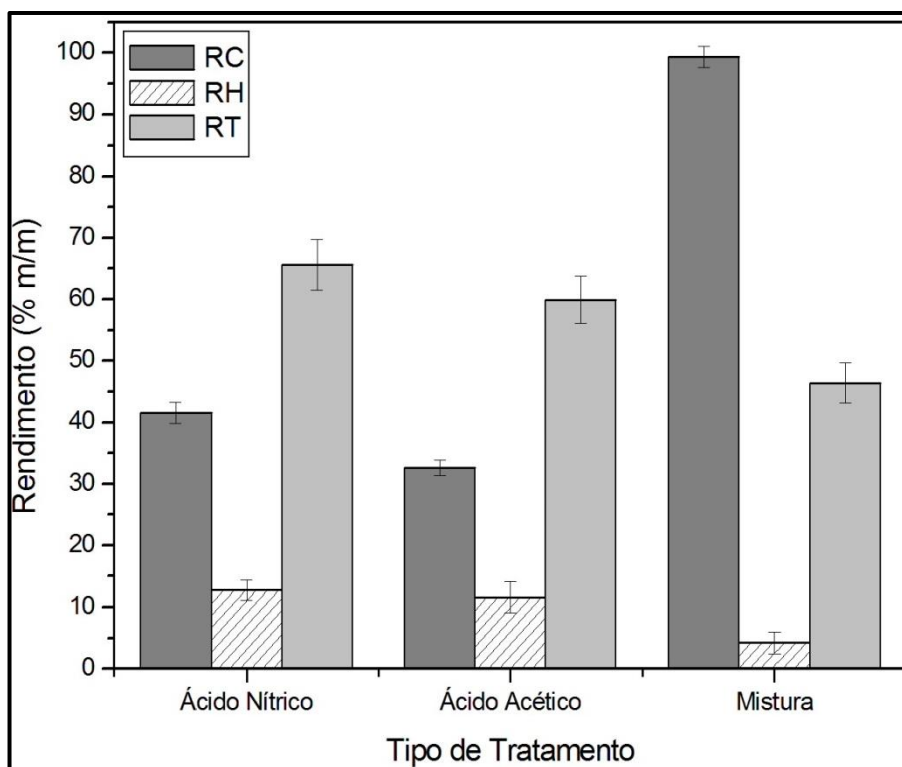
5.2.2 Segunda etapa experimental

Kurschner e Hanak (1930 apud CRAMPTON E MAYNARD, 1937), sugerem um método para o isolamento de celulose utilizando uma mistura de ácidos ($\text{CH}_3\text{COOH}/\text{HNO}_3$) à temperatura de ebulição ($\sim 102^{\circ}\text{C}$), estudado e otimizado por outros autores (BRENDDEL, IANNETTA E STEWART (2000) E SUN et al. (2004)).

A partir disto, foram conduzidos experimentos de explosão a vapor (120°C) com ácido acético e nítrico. Os experimentos com a mistura dos referidos ácidos

foram executados na razão volumétrica ($\text{CH}_3\text{COOH}(80\%): \text{HNO}_3(65\%):$ biomassa (g)) sugerida por Brendel, Iannetta e Stewart (2000) de 20:2:1. Os resultados obtidos nos experimentos são apresentados na Figura 18.

Figura 18 - Rendimentos de celulose (RC), hemicelulose (RH) e o rendimento total (RT) dos experimentos de hidrólise ácida ($120^\circ\text{C}/120$ minutos)



Ambos os experimentos com ácido acético e ácido nítrico a 120°C (Figura 18) apresentaram menores rendimentos em hemicelulose (R_H) e celulose (R_C), em relação aos experimentos conduzidos a 180°C . Dado resultado é um indicativo da hidrólise das hemiceluloses, mas também da degradação da celulose. A maior capacidade de hidrólise das hemiceluloses deve estar associada ao menor potencial de repolimerização e migração à superfície da lignina a temperaturas mais baixas.

Os resultados dos experimentos conduzidos com a mistura ácida ($\text{HNO}_3+\text{CH}_3\text{COOH}$) indicam um elevado rendimento em celulose ($\sim 100\%$), acompanhado de um baixo rendimento em hemicelulose (R_H). A lignina não foi detectada. Segundo Xiao, Clarkson, (1997) o ácido nítrico e o ácido acético, separadamente, não são eficientes para a remoção de lignina, mesmo com aumento de temperatura, embora Sun et al. (2004) afirmem que o ácido acético atua como

solvente parcial de certos tipos de lignina. Bian et al. (2012) afirmam que durante o tratamento com uma mistura ácido acético/ácido nítrico, o ácido nítrico é degradado em dióxido de nitrogênio, oxigênio e água ($4\text{HNO}_3 \leftrightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$). A decomposição é endotérmica, sendo que o calor necessário à decomposição é disponibilizado pelo vapor de água no interior do reator, deslocando o equilíbrio de modo a favorecer a produção de NO_2 , mesmo que a água seja um produto dessa reação, e possa deslocar o equilíbrio na direção do ácido nítrico (JOHNSTON, FOERING, WHITE, 1955). O ácido acético é um bom solvente do NO_2 , permitindo o acesso do gás ao interior do material lignocelulósico (RODRIGUEZ, TIJERO, 1989; LIU et al., 2013). Durante o processo de explosão a vapor foi possível observar a liberação de uma névoa castanha imediatamente após a abertura da tampa do reator (Figura 19), o que sugere a formação de NO_2 .

Sun et al. (2004) afirmam que a forma com que o ácido nítrico reage com a celulose depende da umidade do meio. Em situações de umidade nula, a reação com o dióxido de nitrogênio leva à nitração da celulose, sem oxidação. Na presença de água ligada estruturalmente, se favorece a oxidação de grupos CH_2OH em radicais $-\text{COOH}$, enquanto em condições de água livre, como no reator de explosão a vapor, o ácido nítrico livre inibe a oxidação da celulose, favorecendo a degradação de hemicelulose e ligninas. O dióxido de nitrogênio causa uma desmetilação parcial das ligninas e fragmentação de suas ligações éter, com a consequente formação de novos grupos fenólicos livres. Além disto, várias reações ocorrem seletivamente com a lignina, tais como substituição, clivagem e oxidação. Assim, há um aumento da reatividade da lignina, e uma redução da possibilidade do ataque à celulose por radicais livres presentes no meio. A mistura ácida não degrada somente as hemiceluloses livres, mas também as ligadas à celulose, mais resistentes ao ataque ácido, o que não ocorre nos tratamentos alcalinos. No entanto, se o meio for pobre em ligninas ou hemiceluloses, a celulose será atacada pela mistura ácida e sofrerá degradação (BAJPAI, 2012; BIAN et al, 2012; SUN et al, 2004).

Figura 19 - Imagens da abertura do reator evidenciando a formação de NO_2



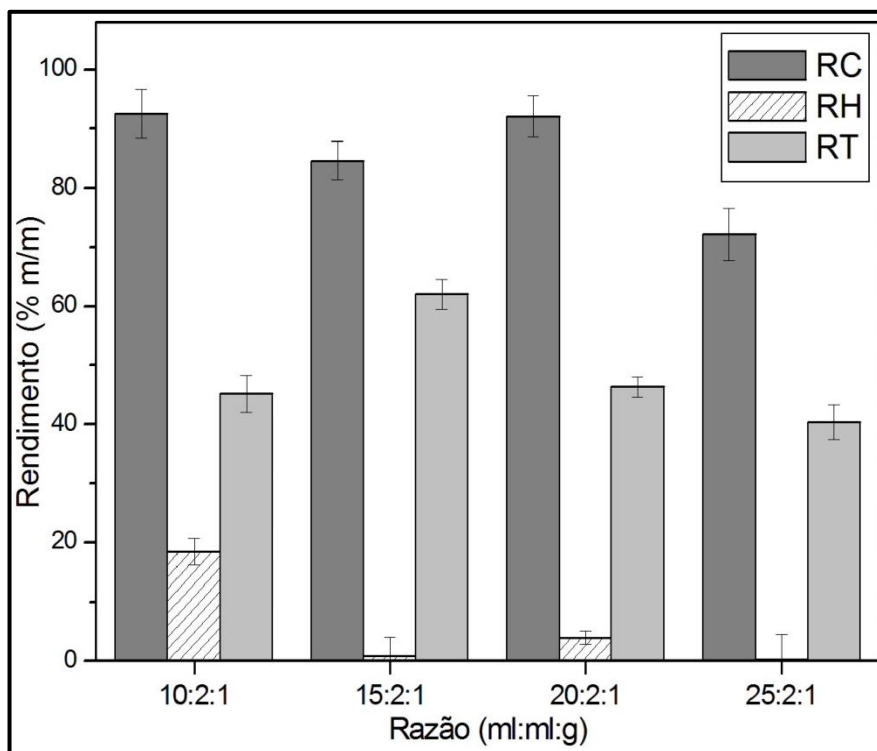
5.2.3 Terceira Etapa Experimental

A partir dos resultados obtidos na segunda etapa experimental fica evidente que a produção de uma fase sólida rica em celulose é favorecida na presença de uma mistura de ácido acético e ácido nítrico a baixa temperatura (120°C). Diante disto, nesta etapa será avaliada a influência da razão ácido acético:ácido nítrico² e do tempo de reação sobre a fase sólida obtida nos experimentos de explosão a vapor.

A Figura 20 apresenta o efeito da razão ácido acético:ácido nítrico sobre os rendimentos do processo de explosão a vapor.

Figura 20 - Rendimentos de celulose (RC), hemicelulose (RH) e o rendimento total (RT) para diferentes razões ácido acético:ácido nítrico (experimentos conduzidos a 120 minutos)

² A razão 10:2:1, por exemplo, indica a adição de 10 mL de ácido acético 80% (v/v) e 2 mL de ácido nítrico (65% v/v) por grama de resíduo de madeira. Todas as razões são apresentadas nesse formato ao longo do trabalho.

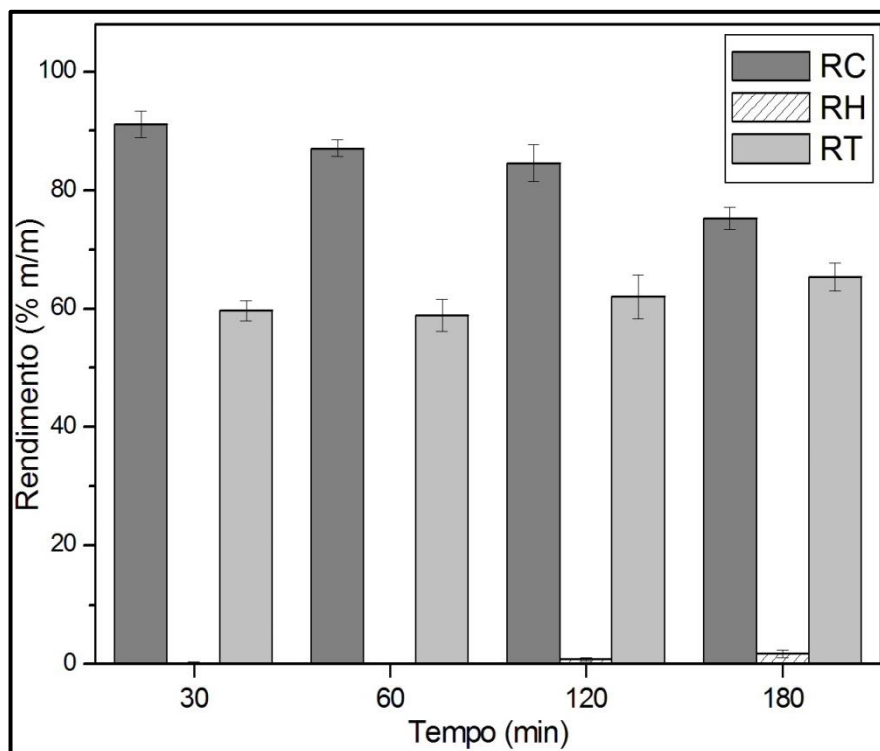


Durante o tratamento com a menor razão (10:2:1) observa-se um rendimento maior em hemicelulose, enquanto para as razões mais elevadas há uma redução do rendimento, tendendo a zero para as razões 15:2:1 e 25:2:1. Tal resultado corrobora os dados disponíveis na literatura (RODRIGUEZ, TIJERO, 1989), ou seja, o ácido acético atua como um solvente para o NO_2 formado pela decomposição do ácido nítrico no meio reacional. A maior disponibilidade de ácido acético no meio reacional possivelmente favorece a transferência de massa do NO_2 para o interior do material lignocelulósico, contribuindo para a reação do gás com a hemicelulose e a lignina.

Tendo em vista o menor consumo de reagente, a razão 15:2:1 foi definida como a mais adequada para a avaliação do efeito do tempo de reação sobre os rendimentos do processo de explosão a vapor. Dada razão é inferior à originalmente proposta em outros trabalhos reportados na literatura (BRENDDEL, IANNETTA E STEWART, 2000; SUN et al., 2004), que é de 20:2:1.

Na Figura 21 são apresentados os resultados dos experimentos conduzidos para avaliar o efeito do tempo de reação sobre os rendimentos do processo de explosão a vapor.

Figura 21 - Rendimentos de celulose (RC), hemicelulose (RH) e do processo (RT) para diferentes tempos de reação (razão 15:2:1)

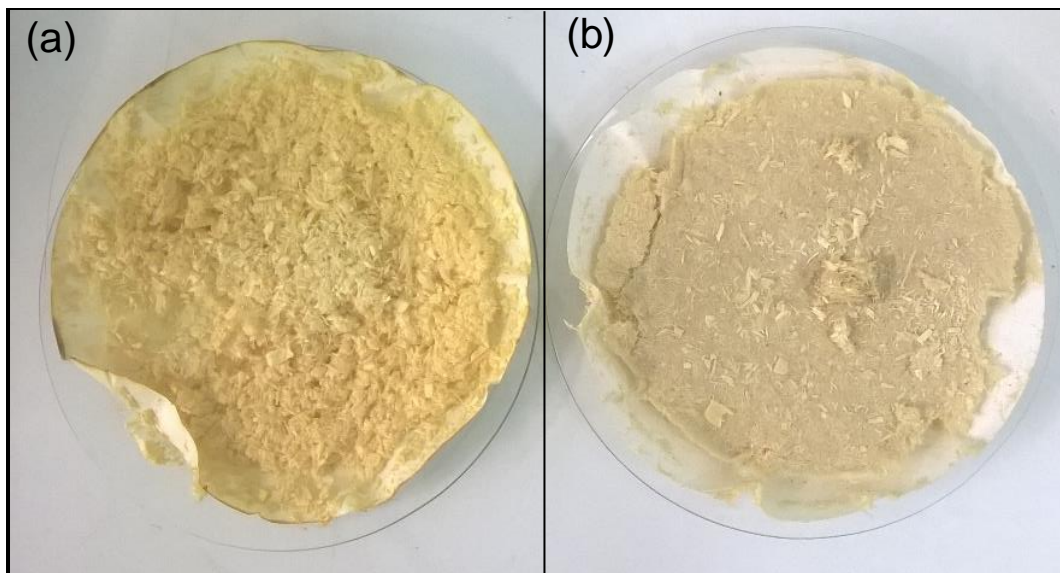


A partir da Figura 21, é possível observar que o rendimento em hemicelulose (RH) é insignificante para todos os tempos de reação, tendendo a zero para 30 e 60 minutos. No entanto, é possível observar uma tendência à degradação da celulose com o aumento do tempo de reação.

Diante dos resultados obtidos nos experimentos de explosão a vapor do resíduo de madeira (*Pinus elliottii*), foram realizados diversos experimentos com 30 minutos de tempo de reação com uma razão ácido acético:ácido nítrico de 15:2:1 para a produção de uma fase sólida rica em celulose para a produção da nanocelulose.

Devido à aparência da fase sólida (Figura 22), análises do teor de lignina foram realizadas em triplicata (item 4.4.4) na fase sólida obtida nos experimentos conduzidos com a mistura ácida a 120°C. Não foi detectada lignina na amostra.

Figura 22 - Aparência das amostras após os tratamentos. (a) foi submetida por 2h de ebulição com a mistura de ácidos ($\text{HNO}_3 + \text{CH}_3\text{COOH}$) à pressão ambiente ($\sim 102^\circ\text{C}$). (b) foi submetida por explosão a vapor com a mistura de ácidos a 120°C (2 bar absoluto).



Embora tenha havido perda de coloração, as amostras apresentaram coloração amarelada após a hidrólise. A coloração amarela das amostras ocorre quando são formados grupos carbonila na celulose (IPT, 1988). Portanto, a coloração das amostras pode ser atribuída à acetilação da celulose causada pela presença do ácido acético no meio reacional, sendo a acetila um grupo carbonila ligado a um grupo metila.

Também é possível observar um menor tamanho de partícula no material que sofreu a explosão a vapor, demonstrando a capacidade do processo de desfibrar e romper a estrutura do material (LIAO et al., 2016; TUZZIN, 2015).

5.3 MOAGEM DA FASE SÓLIDA OBTIDA NO PROCESSO DE EXPLOSÃO A VAPOR

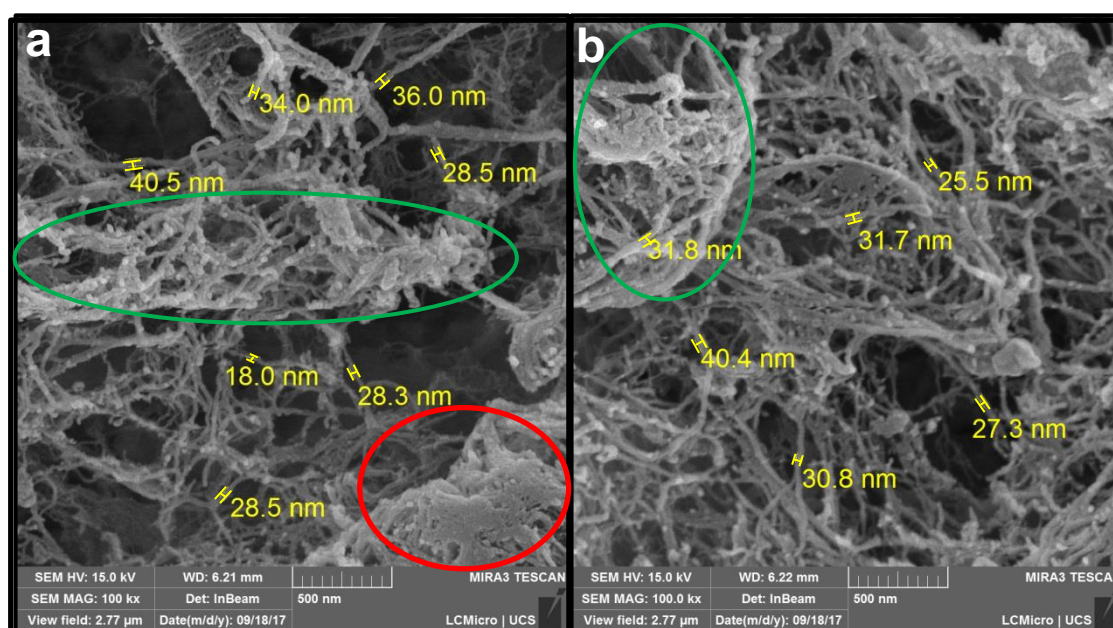
A fase sólida produzida no reator de explosão a vapor foi processada (cominuída) em moinho de fricção ultrafina. Após uma avaliação preliminar, encontrou-se uma concentração máxima de processamento de 1,5% (m/m) na suspensão em água. A operação do moinho com suspensões mais concentradas não foi viável, tendo em vista a quantidade de espuma gerada pelo cisalhamento, a

turbulência no interior do moinho e a interação entre as fibras celulósicas e a água. Acetona e etanol foram avaliados como dispersantes para minimizar os efeitos causados pela elevada concentração da suspensão, porém foram ineficientes em melhorar o processamento.

5.3.1 Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo das fibras obtidas após refinação

As micrografias eletrônicas das fibras celulósicas após a etapa de refinação estão apresentadas na Figura 23.

Figura 23 - Micrografias das fibras celulósicas após a etapa de refinação (aumento 100.000x)



As micrografias confirmam a formação de nanofibras de celulose a partir do material processado (fase sólida) no reator de explosão a vapor. As fibras têm comprimentos variados, mas diâmetros abaixo de 100 nm. As fibras de celulose são formadas de fibras menores entrelaçadas e as pedras do moinho causam o desfibramento e desentrelaçam essas fibras, expondo os diâmetros menores. É possível observar tanto fibras individuais, quanto tramas maiores em processo de separação (elipses verdes). Na Figura 23 (a) é possível observar no canto inferior

direito (elipse vermelha) um aglomerado de fibras formado no processo de corte da amostra.

5.4 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOFIBRAS DE CELULOSE

A suspensão em água das nanofibras de celulose foi submetida aos processos de liofilização e de modificação superficial com organossilano (MTMS). A Figura 24 mostra a aparência dos corpos de prova do aerogel hidrofóbico obtido no presente trabalho.

Figura 24 – Aparência do aerogel liofilizado e hidrofobizado

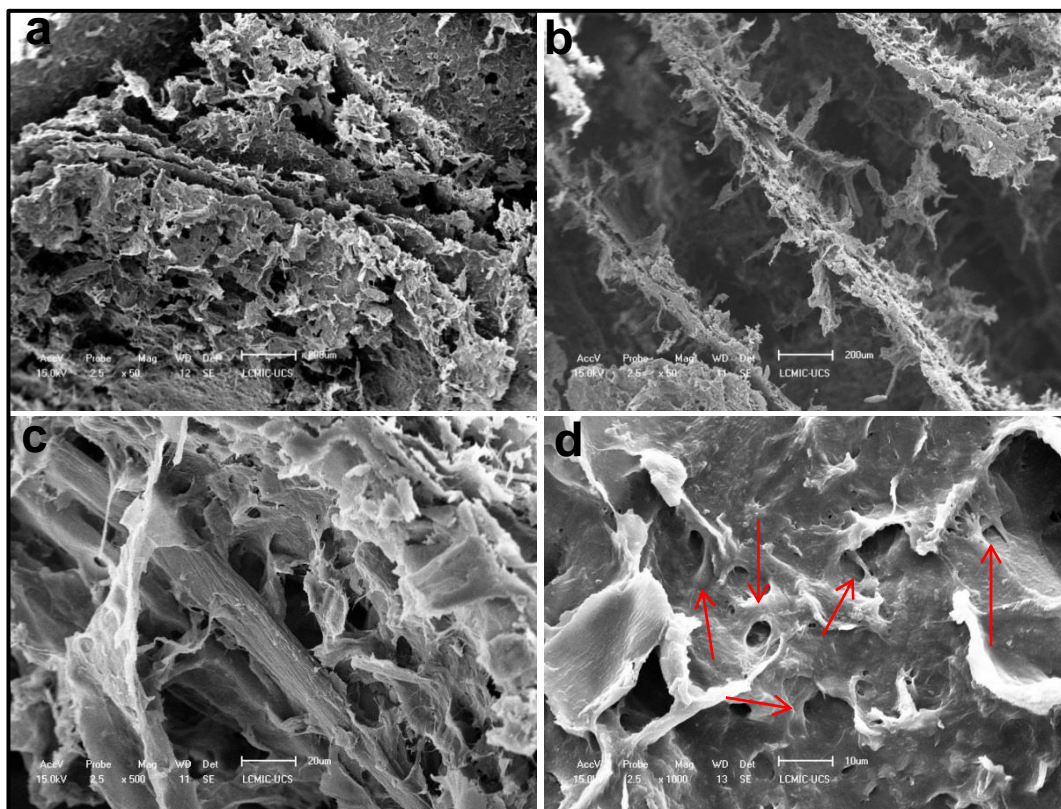


Os corpos de prova (aerogel hidrofóbico) obtidos são cilíndricos e possuem coloração amarelada, atribuída à acetilação parcial da celulose. Na sua parte interna, é possível observar a estruturação lamelar bidimensional causada pela orientação forçada durante o processo de congelamento da amostra (liofilização). Dado processo organiza as fibras em estruturas bidimensionais características da liofilização de nanofibras de celulose (LAVOINE, BERGSTRÖM, 2017). Estas estruturas tem função tanto estrutural, melhorando a resistência mecânica, quanto de formação de macroporos que atuam no processo de sorção. As fibras interagem entre si e estruturam o material por meio de ligações de hidrogênio (FENG et al., 2015).

5.4.1 Microscopia eletrônica de varredura do aerogel hidrofóbico

A Figura 25 apresenta micrografias do aerogel hidrofóbico produzido no presente trabalho.

Figura 25 - Micrografias eletrônicas (MEV) do aerogel hidrofóbico. Aumento: (a) e (b) 50x; (c), 500x; (d) 1000x



As micrografias evidenciam a formação de espaços entre as estruturas bidimensionais na ordem de 300 μm (Figura 25 b), característicos de aerogéis produzidos por liofilização, pois esses são os espaços que foram previamente ocupados por cristais de gelo formados em processos de congelamento lento (PINTO, ATHANASSIOU, FRAGOULI, 2016). Além dessas estruturas, é possível visualizar vazios menores, na ordem de até $\sim 3 \mu\text{m}$ (Figura 25 (d)), setas). Na Figura 25 (c) é possível visualizar estruturas de uma rede de vazios disponíveis para sorção.

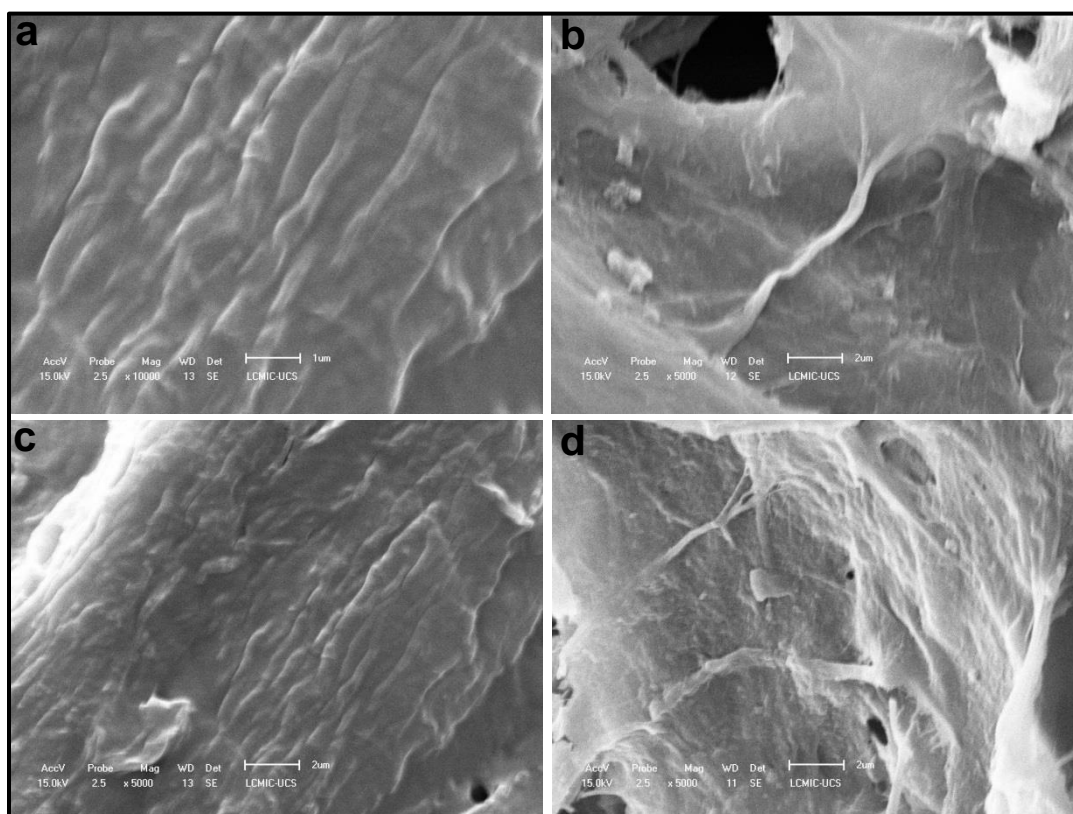
Segundo Wang et al. (2017), Pinto, Athanassiou e Fragouli (2016) e Payne et al. (2012) os macroporos ($\phi > 50 \mu\text{m}$ (IUPAC, 1997)) favorecem a sorção de óleos,

enquanto os microporos favorecem a sorção de moléculas de menor dimensão, tais como gases ou em processos de catálise, onde a área superficial tem influência maior do que o volume de vazios.

Wang et al. (2016) obtiveram os melhores resultados para a sorção de óleos de diversas viscosidades com espumas de poliuretano com poros de diâmetro médio de 600 μm , e relacionaram uma maior viscosidade a uma maior capacidade de retenção de óleo. Pinto, Athanassiou e Fragouli (2016) obtiveram os melhores resultados para sorção de óleo com materiais com poros de 400 a 500 μm .

A Figura 26 apresenta micrografias com maiores aproximações do aerogel hidrofóbico.

Figura 26 - Micrografias do aerogel (MEV) com maiores aproximações: (a) 10.000x; (b) (c) e (d) 5.000x.



As imagens da Figura 26 mostram a superfície do aerogel como uma película, e não uma trama de nanofibras de celulose. Magnificações maiores não apresentaram melhor visualização da superfície, mostrando a mesma superfície uniforme.

Resultados semelhantes foram obtidos por Zhou, Cheng e Jiang (2014) e Lazzari (2017) trabalhando com nanofibras de celulose modificadas superficialmente com silanos, e por Tarrés et al. (2016) trabalhando com modificação superficial de nanocelulose com dímeros alquil cetona. A superfície (película) é formada pela deposição do agente hidrofobizante (organosilano) sobre as fibras. Essa película é a superfície com a qual o óleo interage durante a sorção. Uma película uniforme sobre as fibras também é um indicativo de que a metodologia para a modificação superficial atingiu o equilíbrio de sorção do organosilano sobre a celulose. O recobrimento dos espaços entre as fibras causado pela formação de camada do organosilano pode causar a obstrução de nanoporos e alguns mesoporos, reduzindo o teor de vazios do material. No entanto, estes tamanhos de poros são menos relevantes na sorção de óleos (PINTO, ATHANASSIOU, FRAGOULI, 2016; PAYNE et al., 2012; ZHOU, CHENG, JIANG, 2014).

5.4.2 Ângulo de contato do aerogel hidrofóbico

O resultado obtido nos ensaios de ângulo de contato do aerogel foi de $138,78^\circ \pm 0,78$, confirmando a sua hidrofobicidade, bem como a efetividade do tratamento superficial com o organosilano. Antes da hidrofobização não foi possível medir o ângulo de contato, pois a gota foi prontamente absorvida pelo aerogel. A Figura 27 apresenta uma imagem obtida no ensaio de ângulo de contato.

Figura 27 - Gota de água sobre o aerogel hidrofóbico



Xiao et al. (2015), trabalhando com aerogéis produzidos a partir de agulhas de pinheiro processadas e tratados por deposição a vapor de trimetilclorosilano obtiveram ângulos de contato de 135° . Meng et al. (2017) reportaram ângulos de contato de 149° com aerogéis de celulose comercial pirolisados (aerogéis de carbono). Liao et al. (2016) mediram um ângulo de 141° com aerogéis de celulose comercial de algodão modificados via deposição a vapor de metiltriclorosilano

(MTMS). Após tratamento superficial com deposição a vapor de MTMS, Feng et al. (2015) obtiveram ângulos de contato de $153,5^\circ$, o que denominaram super hidrofobicidade. Meng et al. (2017), trabalhando com aerogéis compósitos de celulose e quitosana tratados superficialmente em fase líquida com estearato de sódio, reportaram ângulos de contato de 156° .

5.5 CAPACIDADE DE SORÇÃO

As variáveis utilizadas para a determinação das CSMT para sorção de petróleo e óleo vegetal são apresentadas na Tabela 3, bem como as CSMT obtidas para cada absorbato. O aerogel é composto basicamente de celulose, a qual foi considerada como o polímero sólido.

É possível observar que de 30 ml acondicionados nas formas antes da liofilização, o volume médio dos aerogéis obtido foi de $26,7 \pm 2,5$ ml, indicando um encolhimento após remoção do solvente de 11%. Encolhimentos na ordem de 10% a 15% são considerados inevitáveis mesmo em condições de processamento consideradas ótimas (substituição de solvente a -20°C e secagem por extração supercrítica) (LAVOINE, BERGSTROM, 2017). Isso indica uma boa preservação da estrutura do gel e uma baixa taxa de colapso dos vazios durante a secagem, sugerindo uma liofilização eficiente do material. Um teor de encolhimento baixo também indica uma boa estruturação do material. Líquidos com baixa tensão superficial, como n-heptano, podem ser adicionados ao gel para reduzir o encolhimento em aerogéis de silicatos (OLALEKAN, DADA, ADESINA, 2014).

Tabela 3 - Parâmetros e propriedades do aerogel para determinação da CSMT

m_{aerogel}^3 (g)	$1,230 \pm 0,107$
V_{aerogel}^3 (cm ³)	$26,7 \pm 2,5$
ρ_{aerogel} (g.cm ⁻³)	$0,046 \pm 0,0013$
Porosidade (%)	$97,08 \pm 0,08$
$\rho_{\text{celulose cristalina}}$ (g.cm ⁻³)	$1,58^a$
$\rho_{\text{petróleo}}$ (g.cm ⁻³)	$0,902 \pm 0,003^b$
CSMT_{petróleo} (g_{óleo}.g_{aerogel}⁻¹)	$19,00 \pm 0,54$
$\rho_{\text{óleo vegetal}}$ (g.cm ⁻³)	$0,912 \pm 0,006^b$
CSMT_{óleo vegetal} (g_{óleo}.g_{aerogel}⁻¹)	$19,21 \pm 0,54$

^aFonte: Habibi et al., 2016; Sun, 2005.

^bFonte: O Autor.

Ambas as equações forneceram os mesmos valores de CSMT, tanto para a sorção de petróleo, quanto para a sorção do óleo vegetal. Conforme observa-se pelas equações, a única propriedade do fluido que é levada em conta para a determinação da CSMT é a sua massa específica. Tendo em vista que as massas específicas dos fluidos são muito semelhantes, as respectivas CSMT também são muito próximas.

5.5.1 Sorção de petróleo e óleo vegetal em meio homogêneo

5.5.1.1 Petróleo

A capacidade de sorção de petróleo no aerogel em função do tempo é apresentada na Figura 28, enquanto a taxa de sorção de óleo em função do tempo é apresentada na Figura 29.

³ A massa e o volume do aerogel utilizados para a determinação da sua massa específica foram determinados antes e depois do tratamento superficial com organossilano. Não foram detectadas alterações significativas nos referidos parâmetros, indicando que o tratamento superficial não tem influência sobre a massa específica do aerogel.

Figura 28 – Curva de sorção em função do tempo para o petróleo (25°C)

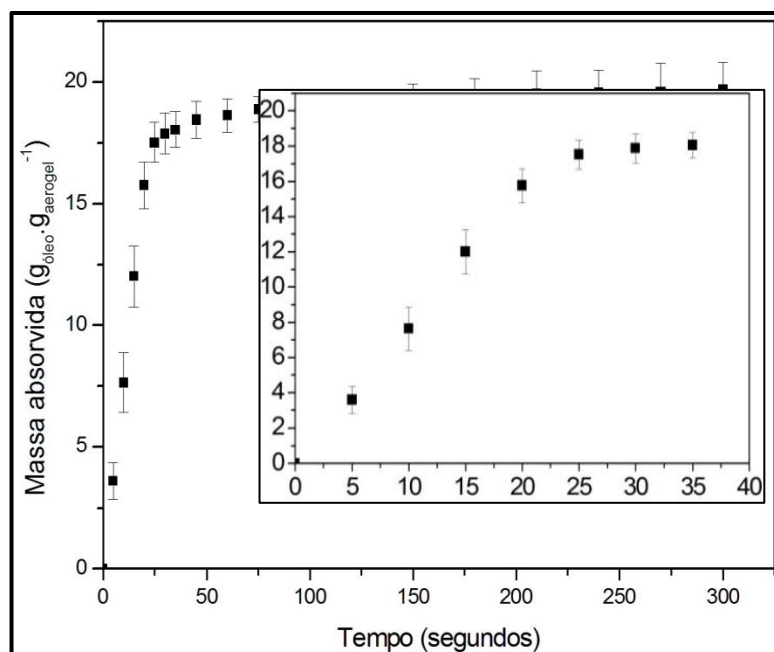
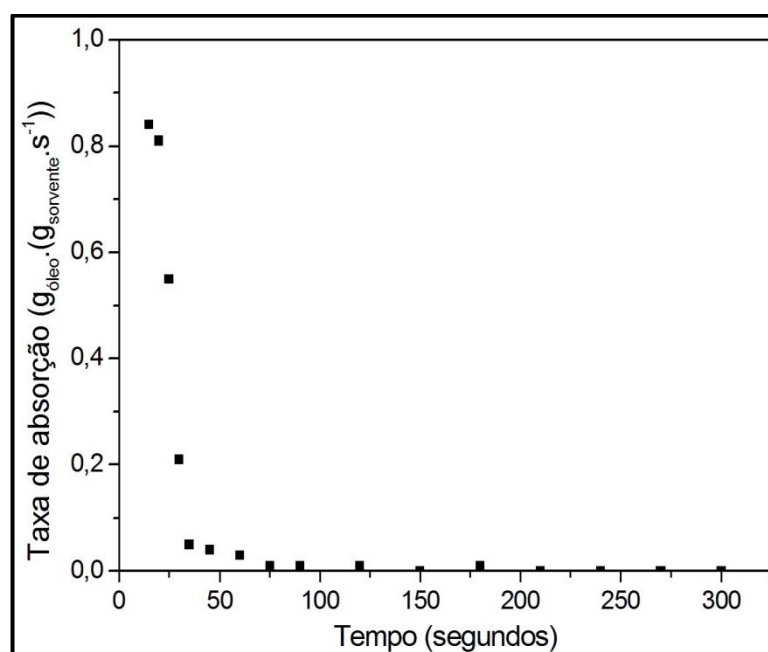


Figura 29 – Taxa de sorção de petróleo em função do tempo



Conforme as Figuras 28 e 29 há uma redução significativa da capacidade de sorção do aerogel a partir de 35s, bem como a taxa de sorção máxima é observada nos instantes iniciais do experimento. A partir de 75 s a taxa de sorção tende a zero, ou seja, ocorre a saturação do aerogel. Conforme a Figura 28, a capacidade de sorção máxima experimental (CSME) é muito próxima da respectiva CSMT calculada a partir das Equações 7 e 8 ($19,00 \pm 0,54 \text{ g}_{\text{óleo}} \cdot \text{g}_{\text{aerogel}}^{-1}$). A CSME ($19,55$

$\pm 0,10 \text{ g}_{\text{óleo}} \cdot \text{g}_{\text{aerogel}}^{-1}$) foi obtida através da média dos valores de q_t nos tempos cuja taxa de sorção (\dot{m}) é nula, indicando a estabilidade da sorção. Para o petróleo estes valores estão compreendidos no intervalo $180\text{s} \leq t \leq 300\text{s}$. Alguns autores estabelecem o tempo de saturação do aerogel como o momento em que o corpo de prova submerge no óleo (PINTO, ATHANASSIOU, FRAGOULI, 2016). Neste trabalho, observou-se a completa submersão do corpo de prova em a 75 s. Entretanto, em tempos superiores houve o aumento da massa do corpo de prova (aerogel), e, conseqüentemente, a taxa de sorção não foi nula. Uma taxa de sorção nula indica com maior confiabilidade o momento da saturação do aerogel. A CSME será usada como a massa absorvida no equilíbrio (q_e) para o ajuste do modelo de pseudoprimeira ordem na sua forma linear.

Wang et al. (2012) reportaram uma capacidade máxima de 11,7 g/g para sorção de petróleo com aerogéis de sílica comerciais. Wang et al. (2015), trabalhando com cascas de arroz acetiladas quimicamente obtiveram uma CSME de diesel marítimo de até 27 g/g contra 6 g/g em cascas de arroz sem nenhum tratamento. Li et al. (2017) reportaram ~15 g/g de capacidade de sorção máxima de óleo mineral e 14 g/g para gasolina em aerogéis biodegradáveis de polihemiaminal. Meng et al. (2017) obtiveram com aerogéis de celulose e quitosana CSME de 7-10 g/g trabalhando com óleo mineral, éter de petróleo, benzeno, hexano e ciclohexano. A taxa de sorção ideal diminui à medida que os vazios do absorvente são preenchidos e tornados indisponíveis para o óleo, de forma que a taxa máxima de sorção ocorre quando $t \rightarrow 0$. Este comportamento pode ser claramente visualizado na Figura 29.

5.5.1.2 Óleo vegetal

As Figuras 30 e 31 apresentam a capacidade de sorção de óleo vegetal no aerogel em função do tempo e a sua taxa de sorção, respectivamente.

Figura 30- Curva de sorção em função do tempo para o óleo vegetal (25°C)

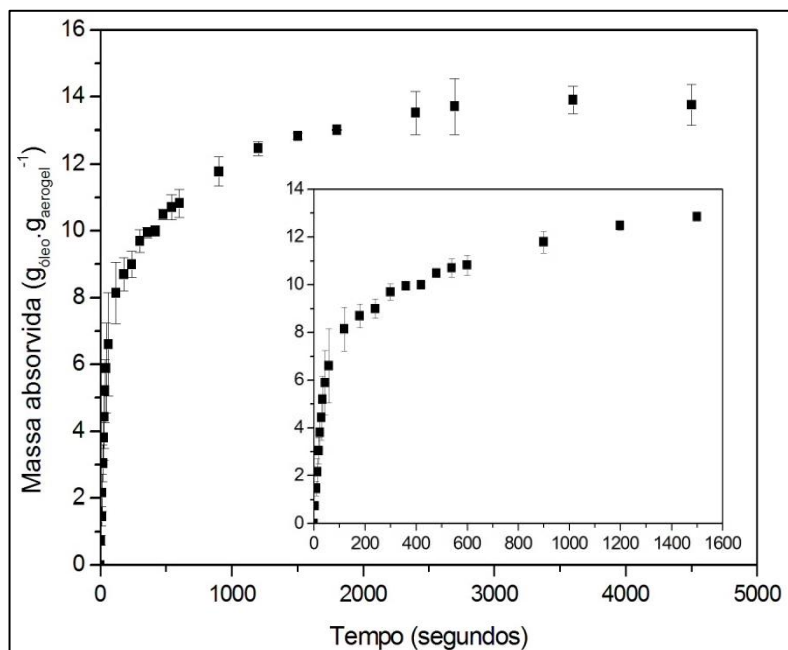
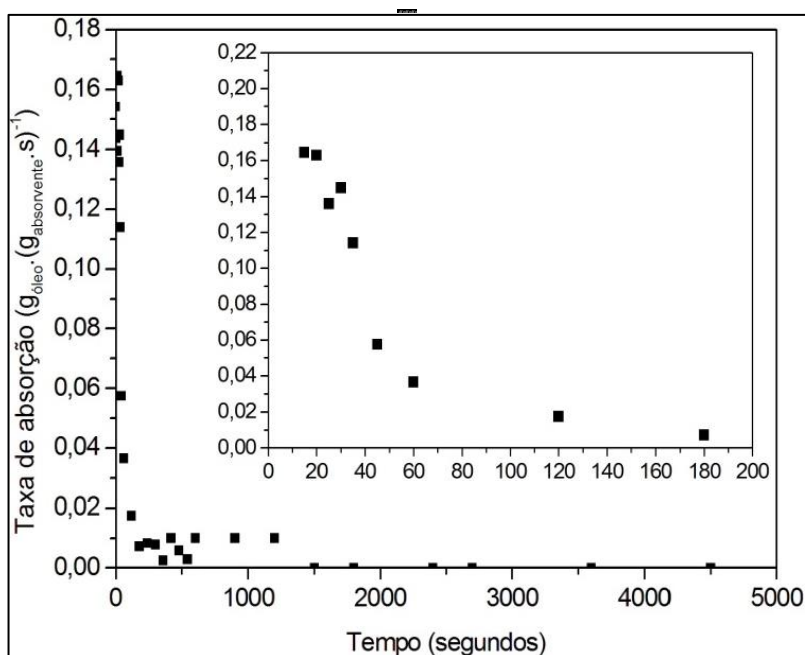


Figura 31 - Taxa de sorção do óleo vegetal em função do tempo



Conforme é observado nas Figuras 30 e 31 há uma redução significativa da capacidade de sorção do aerogel a partir de 180s, bem como a taxa de sorção máxima também é observada nos instantes iniciais do experimento (15 s). A CSME observada ($13,73 \pm 0,62 \text{ g}_{\text{óleo}} \cdot \text{g}_{\text{aerogel}}^{-1}$) será usada como a massa absorvida no equilíbrio (q_e) para o ajuste do modelo de pseudoprimeira ordem na sua forma linear. Para o óleo vegetal a CSME não apresentou boa concordância com a CSMT.

Li et al. (2017) reportaram valores de CSME de 16 g/g para óleo de colza em aerogéis biodegradáveis de polihemiaminal. Lin et al. (2015), trabalhando com aerogéis de nanocelulose modificados superficialmente com trimetilclorosilano via plasma a frio obtiveram uma CSME de 34,5 g/g para óleo de amendoim. Wang et al., (2012) analisaram a sorção de óleo vegetal em aerogéis de sílica comerciais e reportaram uma CSME de 14,6 g/g, ressaltando que aproximadamente 50% dessa sorção ocorreu nos vazios entre as partículas de aerogel com diâmetros de 0,7 mm a 2,35 mm, e não no interior dos próprios aerogéis. Wang et al. (2015) reportaram uma CSME de 26 g/g para a sorção de óleo de milho em cascas de arroz quimicamente acetiladas.

Na Figura 31 é possível observar um comportamento semelhante à taxa de sorção observada para o petróleo. Entretanto, para o óleo vegetal há 2 regiões distintas, ou seja, a taxa de sorção diminui de maneira significativa até 180 s, conforme os vazios do aerogel são ocupados. Entre 180 e 1500 s a taxa de sorção é relativamente constante, e finalmente tende a zero para tempos superiores a 1500 s.

A divergência entre CSMT e CSME para o óleo vegetal pode ser atribuída a questões estruturais do aerogel, como poros inacessíveis devido a possíveis obstruções na malha de vazios ou, mais provavelmente, passagens estreitas demais para o acesso pelo óleo devido à suas altas viscosidade e tensão superficial (WANG et al., 2015; WANG et al., 2012; LI et al., 2017). A diferença do comportamento da sorção do óleo vegetal também pode ser explicada pela diferença entre as forças de coesão do petróleo e do óleo vegetal. As forças de coesão dependem de vários fatores inerentes à molécula, como polaridade, tamanho e formato. Moléculas com estruturas grandes e complexas (como o óleo vegetal) exibem menores forças coesivas, reduzindo a capacidade do óleo já sorvido arrastar mais óleo para o interior dos poros em uma reação em cadeia de forças intermoleculares de atração e repulsão. Dessa forma, a velocidade de sorção e a capacidade máxima de sorção são reduzidas, tanto pelas menores forças coesivas para movimentar o óleo ao interior do sólido quanto para manter o óleo sorvido nos poros, evitando a dessorção (LEVINE, 2002; MOORE, 1968; MAFFIOLO, VIDAL, RENON, 1972).

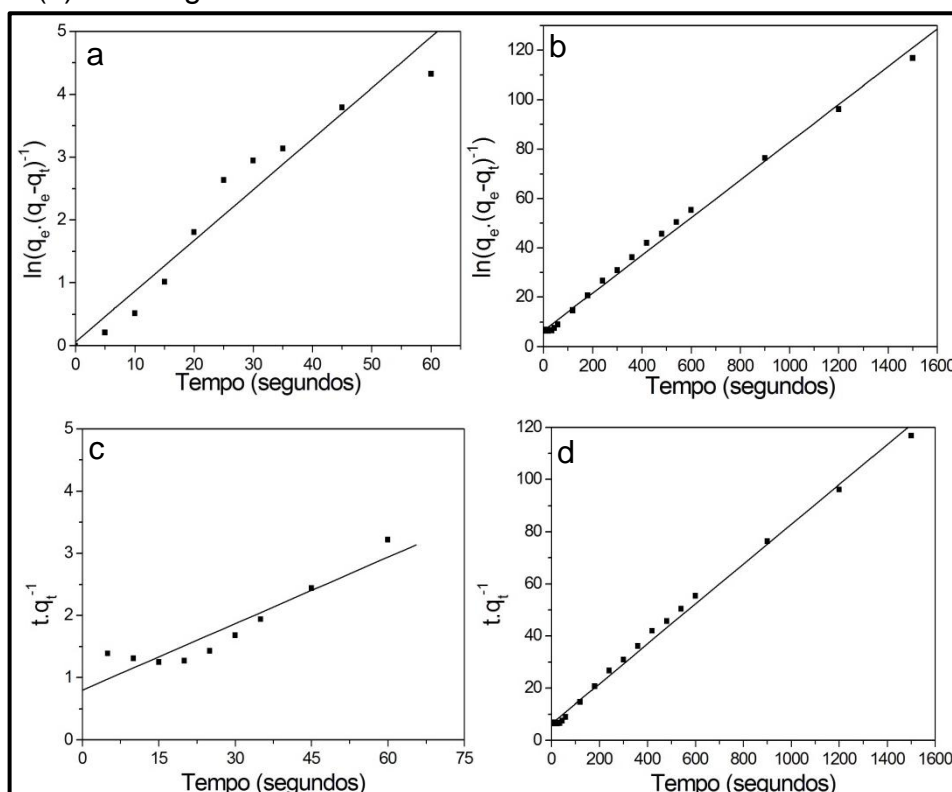
5.5.2 Modelos Cinéticos

A cinética de sorção foi avaliada segundo a forma linear dos modelos de primeira e segunda ordem, bem como de acordo com as formas não-lineares dos referidos modelos e do modelo de ordem n.

5.5.2.1 Forma linear dos modelos cinéticos

A Figura 32 apresenta o ajuste da forma linear dos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem para a sorção de petróleo no aerogel.

Figura 32 – Ajuste dos dados experimentais aos modelos de pseudoprimeira ordem para (a) petróleo e (b) óleo vegetal e de pseudossegunda ordem para (c) petróleo e (d) óleo vegetal



A Tabela 4 apresenta os parâmetros obtidos a partir dos modelos cinéticos para a sorção do petróleo e do óleo vegetal.

Tabela 4 - Parâmetros dos modelos cinéticos em sua forma linear

Parâmetro	Petróleo	Óleo Vegetal
Pseudoprimeira ordem		
k_1 (s ⁻¹)	0,08085	0,0764
R ²	0,9715	0,9977
Pseudossegunda ordem		
k_2 (g _{aerogel} ·(g _{óleo} ·s) ⁻¹)	0,0016	0,00091
q_e (g _{óleo} ·g _{aerogel} ⁻¹)	28,03	13,09
R ²	0,9343	0,9977
\dot{m}_0 (g _{óleo} ·(g _{aerogel} ·s) ⁻¹)	1,25	0,20

Os modelos foram avaliados no intervalo de tempo desde o início do experimento até o tempo onde a taxa de sorção tende a zero, já que os modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem se ajustam bem somente nas etapas iniciais dos processos de sorção (SOKKER et al., 2011).

Pode-se observar um melhor ajuste para o modelo de pseudoprimeira ordem para o petróleo e um ajuste adequado de ambos modelos para o óleo vegetal. Isso sugere que não há um mecanismo limitante no processo de sorção do óleo vegetal, e o mecanismo deve envolver absorção, adsorção, adesão, coesão, difusão intrapartícula e difusão em filme líquido para o óleo vegetal (WANG et al., 2015).

A taxa de sorção inicial (\dot{m}_0) fornecida pelo modelo de pseudossegunda ordem ilustra a diferença da taxa de sorção entre os dois óleos, evidenciando uma velocidade de sorção mais lenta para o óleo vegetal. Embora o R² do modelo de pseudossegunda ordem para o petróleo seja baixo, é razoável assumir que extrapolando a curva (Figura 29) em direção a $t = 0$, a taxa de sorção inicial (\dot{m}_0) estaria próxima aos valores previstos pelo modelo.

Feng et al. (2015), trabalhando com aerogéis de celulose reciclada tratada superficialmente com trimetóximetilsilano, também obtiveram valores de R² muito próximos para os modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem trabalhando com óleo 5w50 e óleo industrial Singer (CAS 64742-52-5, ou LUB-NH20), o que, segundo os autores, indica que vários processos (químicos e físicos) ocorrem para promover a sorção do óleo sobre o nanoadsorvente. Wang et al. (2015), trabalhando com casca de arroz branqueada como sorvente de óleo diesel marinho e óleo de milho obtiveram um melhor ajuste do modelo de pseudossegunda ordem para ambos os óleos, enquanto o modelo de pseudoprimeira ordem não foi adequado para ajustar os dados experimentais.

5.5.2.2 Forma não-linear dos modelos cinéticos

Os modelos cinéticos em suas formas não-lineares foram ajustados diretamente aos dados experimentais com o auxílio do software Origin. Tseng et al. (2014) sugeriram o ajuste das formas não-lineares dos modelos cinéticos com o auxílio de softwares matemáticos. Os parâmetros encontrados por cada modelo são apresentados na Tabela 5. As Figuras 33 e 34 apresentam uma comparação dos modelos com os dados experimentais.

Figura 33 – Curva de sorção predita pelos modelos cinéticos (petróleo)

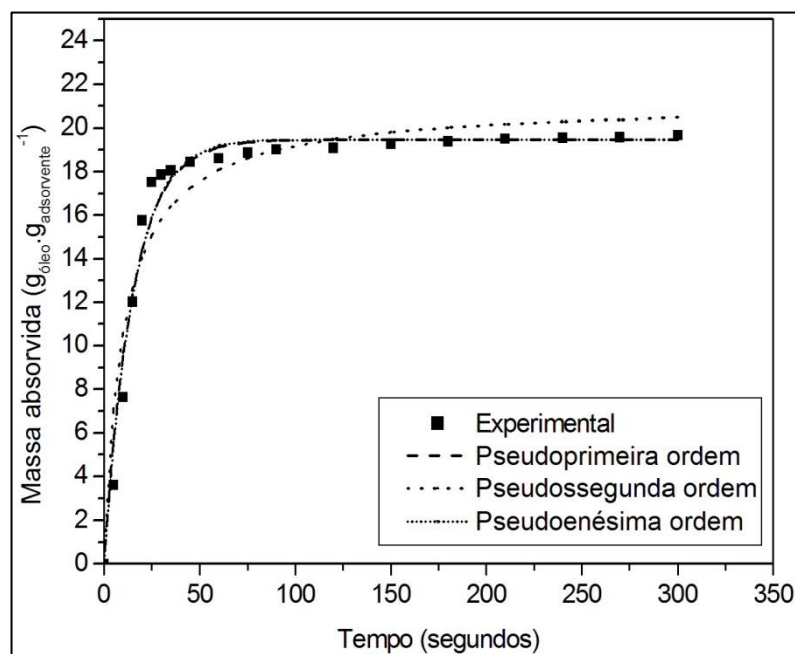


Figura 34 - Curva de sorção predita pelos modelos cinéticos (óleo vegetal)

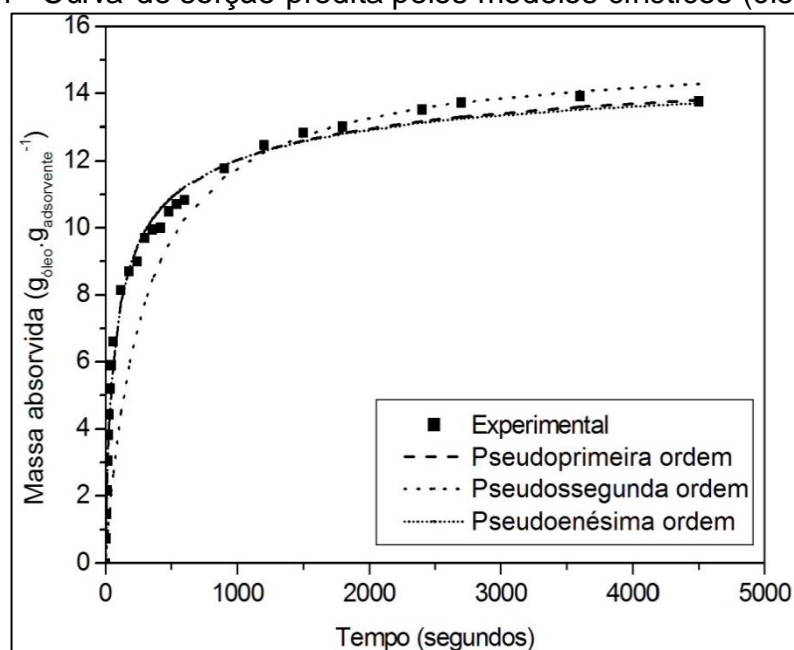


Tabela 5 - Parâmetros preditos pelos modelos cinéticos não-lineares

Parâmetro	Petróleo	Óleo Vegetal
Pseudoprima ordem		
k_1 (s ⁻¹)	0,06732	0,00516
q_e (g _{óleo} ·g _{aerogel} ⁻¹)	19,49	12,61
SSE	0,56	0,34
Pseudosegunda ordem		
k_2 (g _{aerogel} ·(g _{óleo} ·s) ⁻¹)	0,00467	0,00104
q_e (g _{óleo} ·g _{aerogel} ⁻¹)	21,16	13,07
\dot{m}_0 (g _{óleo} ·(g _{aerogel} ·s) ⁻¹)	2,09	0,18
SSE	0,94	1,93
Pseudoenésima ordem		
n	0,95	3,64
k_n (g ⁽ⁿ⁻¹⁾ /g ⁽¹⁻ⁿ⁾ ·s)	0,07537	0,00001
q_{en} (g _{óleo} ·g _{aerogel} ⁻¹)	19,48	15,92
SSE	0,54	0,35

Conforme a Tabela 5, a soma dos quadrados dos erros (SSE) indica um melhor ajuste dos dados experimentais pelo modelo de pseudoenésima ordem para o petróleo ($n=0,95$), bem como pelo modelo de pseudoprima ordem para o óleo vegetal. Entretanto, o modelo de pseudosegunda ordem apresentou melhor performance para prever os dados experimentais de sorção do óleo vegetal para tempos superiores a 1500s, conforme se observa na Figura 34. Conforme Feng et al. (2015) o modelo de pseudoprima ordem pode ser usado em muitos casos de

sorção, como sistemas próximos do equilíbrio, sistemas com concentração de soluto independente do tempo ou isoterma de sorção de equilíbrio linear.

A massa absorvida no equilíbrio (q_e) predita pelo modelo de pseudoenésima ordem ($19,48 \text{ g}_{\text{óleo}} \cdot \text{g}_{\text{aerogel}}^{-1}$) para o petróleo está em concordância com o valor experimental observado na Figura 28 ($19,55 \pm 0,10 \text{ g}_{\text{óleo}} \cdot \text{g}_{\text{aerogel}}^{-1}$), bem como a sua CSMT ($19,00 \pm 0,54 \text{ g}_{\text{óleo}} \cdot \text{g}_{\text{aerogel}}^{-1}$). Da mesma forma, a massa absorvida no equilíbrio (q_e) predita pelo modelo de pseudoprimeira ordem ($12,61 \text{ g}_{\text{óleo}} \cdot \text{g}_{\text{aerogel}}^{-1}$) para o óleo vegetal é próxima a sua CSME ($13,73 \pm 0,62 \text{ g}_{\text{óleo}} \cdot \text{g}_{\text{aerogel}}^{-1}$).

O ajuste dos dados experimentais através das formas não-lineares dos modelos cinéticos foi adequado, tendo em vista a sua precisão e possibilidade de utilização de todos os dados experimentais obtidos nos experimentos.

5.5.2.3 Modelos de difusão intrapartícula e difusão de filme líquido

A Tabela 6 apresenta os parâmetros obtidos a partir do modelo de difusão intrapartícula para o petróleo e óleo vegetal.

Tabela 6 - Parâmetros obtidos através dos modelos de difusão intrapartícula e difusão de filme líquido

Parâmetro	Petróleo	Óleo vegetal
Difusão intrapartícula		
$k_d (\text{g}_{\text{óleo}} \cdot \text{g}_{\text{aerogel}}^{-1} \cdot \text{s}^{-0,5})$	0.837	0.204
R^2	0.7372	0.8786
Difusão de filme líquido		
$k_{fd} (\text{s}^{-1})$	-0.068	-0.0026
C (adimensional)	-0.228	-0.348
R^2	0.9693	0.9810

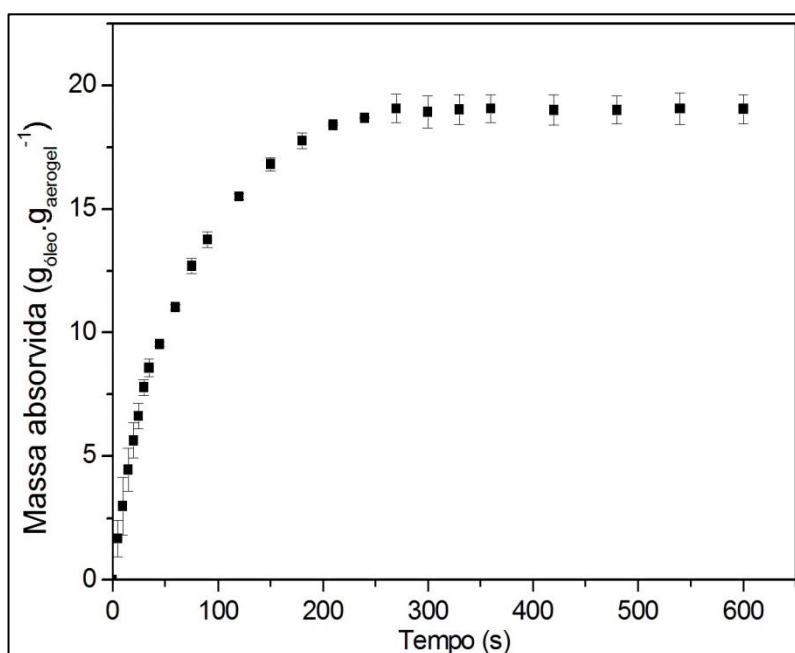
O ajuste inadequado sugere que o modelo de difusão intrapartícula não é significativo na sorção de óleos pelo aerogel. Isso pode ser atribuído ao grande tamanho dos poros do sorvente. O ajuste linear também apresenta uma intersecção com o eixo y (C) diferente de zero, indicando que, nestas condições a difusão intrapartícula não é a etapa limitante do processo de sorção (NWADIOGBU, AJIWE, OKOYE, 2016).

O modelo de difusão de filme líquido também não apresentou um bom ajuste, sugerindo que o processo de sorção não é limitado pelo transporte do sorbato da fase líquida ao sólido. O mais provável é que uma gama de processos em conjunto seja responsável por limitar a taxa de sorção em meio homogêneo (NWADIOGBU, AJIWE, OKOYE, 2016).

5.5.3 Sorção em meio heterogêneo

O comportamento do aerogel hidrofóbico em meio heterogêneo (água + petróleo) é apresentado na Figura 35.

Figura 35 – Curva de sorção em função do tempo para o sistema heterogêneo (água+petróleo)



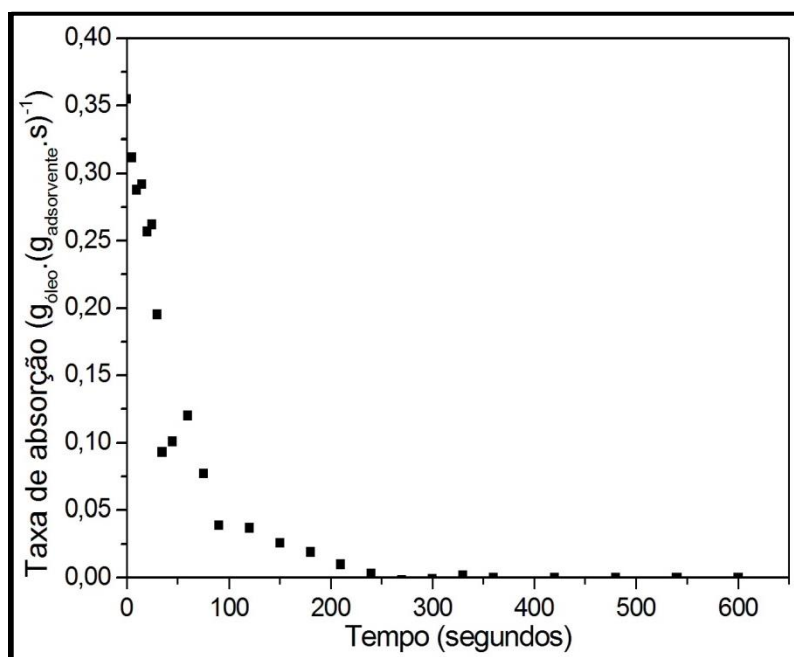
A CSME para o meio heterogêneo foi de $19,05 \pm 0,60 \text{ g}_{\text{óleo}} \cdot \text{g}_{\text{aerogel}}^{-1}$, o que indica que não houve alteração significativa na capacidade do aerogel em absorver o petróleo em meio heterogêneo. Isso indica uma boa interconectividade dos poros do aerogel, ou ainda que todos os poros (vazios) permanecem acessíveis por todas as superfícies do aerogel.

O petróleo forma uma película sobre a água, o que impede que o aerogel tenha contato com a água no início do ensaio. Ao longo do processo de sorção, o aerogel satura-se de petróleo e começa a submergir. A película de petróleo sobre a

água é de aproximadamente 200 μm . Desta forma, ao longo do processo de sorção o aerogel começa a penetrar na água. Entretanto, a película de petróleo formada sobre o aerogel fica aderida sobre o mesmo e impede o acesso da água ao absorvente, formando uma ligação uniforme de todas as superfícies do absorvente com a película de petróleo sob a água. O valor de CSME constante pode ser explicado pela constante disponibilidade do óleo em todas as superfícies do aerogel, da mesma forma que ocorre no ensaio em meio homogêneo de petróleo (SOKKER et al., 2012). Os resultados estão de acordo com os reportados na literatura por Tran et al. (2015), que não reportaram diferenças na capacidade máxima de sorção para sorção de petróleo em água com espumas de polidimetilsiloxano-grafeno.

A Figura 36 mostra o comportamento da taxa de sorção de petróleo em meio heterogêneo.

Figura 36 - Taxa de sorção de petróleo em meio heterogêneo em função do tempo

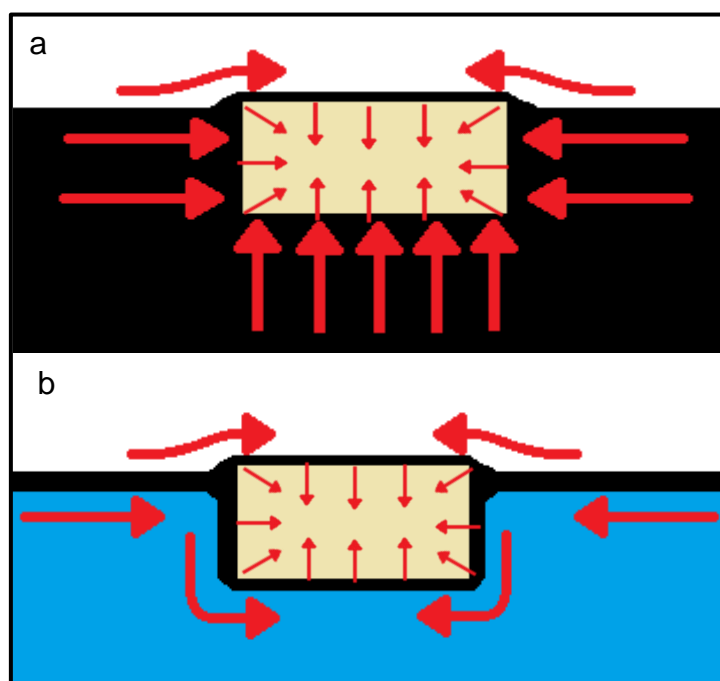


O comportamento da taxa de sorção para o meio heterogêneo é muito próximo do ideal, ou seja, apresenta seu valor máximo nos instantes iniciais e diminui ao longo do processo de sorção, tendendo a zero para tempos superiores a 250s. Esse comportamento reforça a hipótese de que o acesso do petróleo ao absorvente é uniforme por todas as faces do aerogel, mesmo que o filme de petróleo

sobre a água seja menos espessa do que a camada de petróleo nos ensaios homogêneos.

A menor espessura da película afeta a taxa de sorção em meio heterogêneo. Isso é evidenciado pelo maior tempo necessário para a taxa de sorção tender a zero. Em meio heterogêneo isso acontece aos 300 segundos, enquanto em meio homogêneo para petróleo o tempo é 180 segundos. Esse comportamento sugere uma dificuldade de transporte do petróleo a partir do filme sobre a água para os poros no interior do aerogel. No meio homogêneo o petróleo está disponível por todas as direções. No meio heterogêneo, é preciso que o petróleo migre a partir da película sobre a água até as superfícies do aerogel, e posteriormente difundir nos seus poros, como ilustrado pela Figura 37.

Figura 37 - Ilustração do transporte do petróleo durante a sorção em meio (a) homogêneo e (b) heterogêneo



5.5.3.1 Forma linear dos modelos cinéticos

A Figura 38 apresenta o ajuste da forma linear dos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem para a sorção de petróleo no aerogel em meio heterogêneo. Os parâmetros obtidos segundo esses modelos são apresentados na Tabela 7.

Figura 38 – Modelos cinéticos lineares de pseudoprimeira (a) e pseudossegunda (b) ordens para a sorção em meio heterogêneo

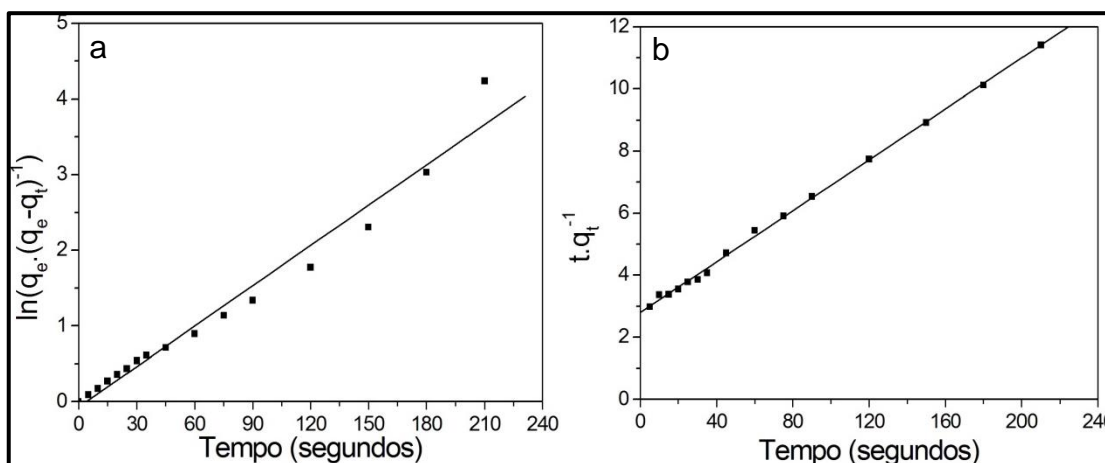


Tabela 7 - Parâmetros dos modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem para sorção de petróleo em água

Pseudoprimeira ordem	
k_1 (s^{-1})	0,01777
R^2	0,9854
Pseudossegunda ordem	
k_2 ($g_{aerogel} \cdot (g_{oleo} \cdot s)^{-1}$)	0,0006
q_e ($g_{oleo} \cdot g_{aerogel}^{-1}$)	23,37
R^2	0,9994
\dot{m}_0 ($g_{oleo} \cdot (g_{aerogel} \cdot s)^{-1}$)	0,3614

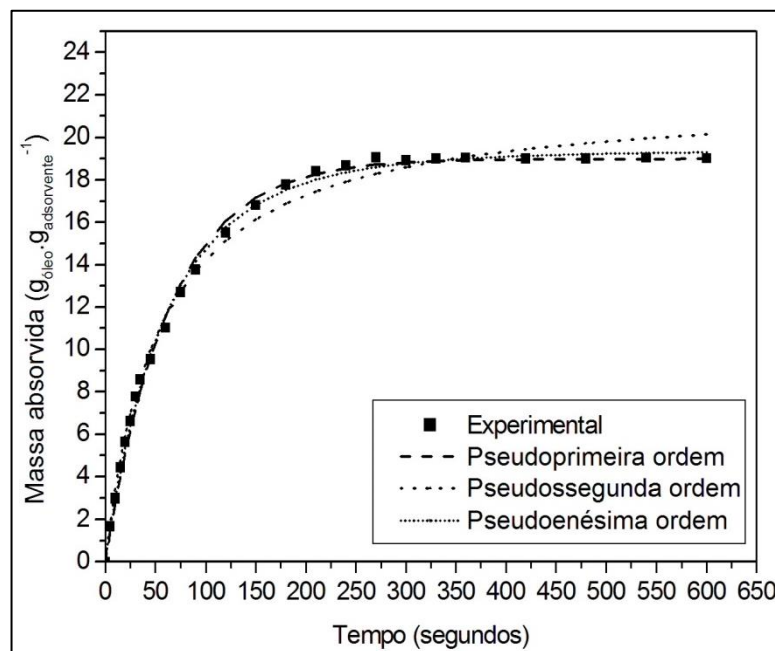
O modelo de pseudossegunda ordem apresentou melhor ajuste (R^2) aos dados experimentais. No entanto, a massa absorvida no equilíbrio (q_e) predita pelo modelo não fica próxima à CSMT do aerogel ($19,00 \pm 0,54 g_{oleo} \cdot g_{aerogel}^{-1}$) ou ao CSME para meio heterogêneo ($19,05 \pm 0,60 g_{oleo} \cdot g_{aerogel}^{-1}$).

Conforme a Tabela 6, há uma redução das constantes da taxa de sorção (k_1 e k_2) em meio heterogêneo quando comparada com as constantes dos modelos lineares para o meio homogêneo ($k_{1homogêneo} = 0,08085 s^{-1}$ e $k_{2homogêneo} = 0,0016 g_{aerogel} \cdot (g_{oleo} \cdot s)^{-1}$), o que evidencia a dificuldade de acesso do petróleo aos poros do aerogel para sorção em meio heterogêneo. A taxa de sorção inicial também é menor, e se ajusta bem com o valor observado na Figura 36. Isso sugere que a taxa de sorção inicial também depende da disponibilidade de adsorbato e da transferência de massa para o aerogel.

5.5.3.2 Forma não-linear dos modelos cinéticos

A Figura 39 apresenta o ajuste das formas não-lineares dos modelos cinéticos para a sorção em meio heterogêneo (petróleo+água).

Figura 39 – Curva de sorção predita pelos modelos cinéticos (meio heterogêneo)



A Tabela 8 apresenta os parâmetros obtidos segundo os três modelos cinéticos para sorção em meio heterogêneo.

Tabela 8 - Parâmetros obtidos para os modelos cinéticos em suas formas não-lineares

Parâmetro	Petróleo+água
Pseudoprimeira ordem	
k_1 (s^{-1})	0,01561
q_e ($g_{\text{óleo}} \cdot g_{\text{aerogel}}^{-1}$)	19,00
SSE	0,35
Pseudossegunda ordem	
k_2 ($g_{\text{aerogel}} \cdot (g_{\text{óleo}} \cdot s)^{-1}$)	0,00084
q_e ($g_{\text{óleo}} \cdot g_{\text{aerogel}}^{-1}$)	21,97
\dot{m}_0 ($g_{\text{óleo}} \cdot (g_{\text{aerogel}} \cdot s)^{-1}$)	0,40
SSE	0,42
Pseudoenésima ordem	
n	1,20
k_n ($g_{\text{aerogel}} \cdot (g_{\text{óleo}} \cdot s)^{-1}$)	0,00917

q_{en} ($g_{\text{óleo}} \cdot g_{\text{aerogel}}^{-1}$)	19,39
SSE	0,27

Conforme a Tabela 8, a soma dos quadrados dos erros (SSE) indica um melhor ajuste dos dados experimentais pelo modelo de pseudoenésima ordem para a sorção em meio heterogêneo. O modelo apresentou um ajuste com ordem igual a 1,2, bem como uma massa absorvida no equilíbrio (q_e) de $19,39 g_{\text{óleo}} \cdot g_{\text{aerogel}}^{-1}$, em concordância com o valor experimental observado na Figura 36, bem como a CSMT do aerogel ($19,00 \pm 0,54 g_{\text{óleo}} \cdot g_{\text{aerogel}}^{-1}$) e a CSME para meio heterogêneo ($19,05 \pm 0,60 g_{\text{óleo}} \cdot g_{\text{aerogel}}^{-1}$).

5.5.3.3 Modelos de difusão intrapartícula e filme líquido

A Tabela 9 apresenta os parâmetros obtidos a partir dos modelos de difusão intrapartícula e de filme líquido para a sorção em meio heterogêneo.

Tabela 9 - Parâmetros obtidos através dos modelos de difusão intrapartícula e difusão de filme líquido

Parâmetro	Petróleo + água
Difusão intrapartícula	
k_d ($g_{\text{aerogel}} \cdot g_{\text{óleo}}^{-1} \cdot s^{-0,5}$)	0.841
R^2	0.9247
Difusão de filme líquido	
k_{fd} (s^{-1})	-0.016
C (adimensional)	0.027
R^2	0.9952

Novamente, o modelo de difusão intrapartícula não apresentou um bom ajuste aos dados experimentais. No entanto, a difusão de filme líquido apresentou um bom ajuste dos dados experimentais. Além disso, C é muito pequeno, o que sugere que, em meio homogêneo, a taxa de sorção é limitada pela difusão de filme líquido, ou seja, o transporte do sorbato da fase líquida para a fase sólida (sorvente) (NWADIOGBU, AJIWE, OKOYE, 2016). Isso evidencia novamente a dificuldade apresentada em meio heterogêneo do transporte do óleo a partir da camada de óleo sobre a água à superfície do aerogel e finalmente ao interior do sorvente, ilustrada na Figura 37.

Os resultados demonstram a possibilidade da criação de um aerogel de nanocelulose e sua eficiência como removedor de óleos tanto em solo quanto sobre água e demonstram os parâmetros do comportamento dos processos de sorção de óleos por esse material. Também evidenciam as diferenças entre os processos de sorção em meio homogêneo e heterogêneo, demonstrando que as condições do meio de sorção influenciam diretamente no processo de sorção do óleo.

6 CONCLUSÕES

Diante dos resultados obtidos no presente trabalho pode-se concluir que o aerogel hidrofóbico obtido a partir de resíduos de madeira da indústria moveleira é adequado para a sorção de petróleo e óleo vegetal, com potencial para ser aplicado tanto para derramamentos com petróleo e óleo vegetal em solo, quanto para derramamentos de petróleo em corpos d'água.

Os resultados com a variação da quantidade de ácido acético sugerem que o mesmo atua como um solvente no processo de explosão a vapor, otimizando a transferência de massa do dióxido de nitrogênio formado durante a decomposição do ácido nítrico utilizado e o processo de degradação de hemiceluloses e lignina do resíduo da indústria moveleira.

Os processos de sorção diferem em seu comportamento de acordo com o meio utilizado, o que é evidenciado pelas variáveis encontradas pelos modelos de difusão de pseudoprimeira, pseudossegunda e pseudoenésima ordem. No entanto, os processos de sorção em meio homogêneo não apresentam um processo limitante claro, o que sugere que a taxa de sorção depende tanto de diferentes processos quanto das características inerentes ao óleo sorvido.

O ajuste dos modelos na forma não-linear mostrou-se vantajoso devido à possibilidade do uso de todos os pontos experimentais da curva de sorção, ao contrário dos modelos na forma linear, que exigem que se desprezem diversos pontos da curva para se obter um ajuste adequado. O uso de todos os pontos experimentais deve aumentar a credibilidade do modelo e a adequação do modelo teórico aos dados reais.

7 SUGESTÕES DE FUTUROS TRABALHOS

- a) Efetuar testes da reutilização do efluente ácido obtido após a explosão a vapor (licor) sem adição de água.
- b) Análise da quantidade mínima exata de ácido acético necessária para o processo.
- c) Análise química e microbiológica da celulose obtida pela metodologia de explosão a vapor + micronização para viabilizar sua utilização em aplicações biomédicas;
- d) Caracterizações de petróleo e óleo vegetal junto aos testes de sorção quanto à tensão superficial, viscosidade e forças de coesão para melhor compreensão do processo de sorção;
- e) Realizar o *scale-up* do processo de sorção de petróleo, em testes-piloto em escala industrial.

REFERÊNCIAS

ABRAHAM, E. et al. Extraction of nanocellulose fibrils from lignocellulosic fibres: A novel approach. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 4, p. 1468–1475, 2011.

AGUILERA, F. et al.. Review on the effects of exposure to spilled oils on human health. **Journal of Applied Toxicology**., v. 30, p. 291-301, 2010.

ALI, N. et al.. Characteristics and oil sorption effectiveness of kapok fibre, sugarcane bagasse and rice husks: oil removal suitability matrix. **Environmental Technology**, v. 33, p. 481 – 486, 2012.

ALIMENA, Luiz A. M. **Estudo comparativo do coeficiente de condutividade térmica de espuma rígida de poliuretano obtida por reciclagem mecânica e química**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

AL-SAHHAF, T. ELKILANI, A. FAHIM, M. **Introdução ao refino de petróleo**. Elsevier, 2011.

AMERICAN SOYBEAN ASSOCIATION. **World Vegetable Oil Consumption. 2017**. Disponível em: < <http://soystats.com/international-world-vegetable-oil-consumption/#>>. Acesso em: 11 mai. 2017.

APROBIO. **Óleo de soja é responsável por 82% do biodiesel brasileiro**. Disponível em: <<http://aprobio.com.br/>>. Acesso em: 30 out 2017.

BAJPAI, P. **Environmentally Benign Approaches for Pulp Bleaching**. 2 ed. Elsevier Science, 2012.

BALLONI, Carlos José Vespúcio. **Caracterização Física e Química da Madeira de Pinus elliottii**. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia Industrial Madeireira) – Universidade Estadual Paulista, Itapeva, 2009.

BENHAMOU, K. et al. Bio-based polyurethane reinforced with cellulose nanofibers: A comprehensive investigation on the effect of interface. **Carbohydrate Polymers**, v. 122, p. 202–211, 2015.

BIAN, J. et al. Acetic acid enhanced purification of crude cellulose from sugarcane bagasse: structural and morphological characterization. **Bioresources**, v. 7, n. 4, p. 4626-4639, 2012.

BIANG et al., Acetic acid enhanced purification of crude cellulose from sugarcane bagasse: Structural and morphological characterization. **Bioresources**. V 7, p. 4626-4639, 2012.

BIERMANN, C. J. **Handbook of pulping and papermaking**. Academic Press, 1996.

BONN AGREEMENT. **The Bonn Agreement Aerial Operations Handbook: The Bonn Agreement Oil Appearance Code**. Londres: [s. n.], 2016. Disponível em: <<https://www.bonnagreement.org/publications>>. Acesso em: 13 set. 2017

BOTOMÉ, M. L. **Produção de carvão ativado para captura de CO₂ a partir de madeira tratada com arseniato de cobre cromatado (CCA)**. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos e Tecnologia) – Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologia, Caxias do Sul, 2016.

BRENDEL, O.; IANNETTA, P. P. M.; STEWART, D. A rapid and simple method to isolate pure alpha-cellulose. **Phytochemical Analysis**, v. 11, n. 1, p. 7–10, 2000.

BRINCHI, L. et al.. Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: Technology and applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 94, n. 1, p. 154–169, 2013.

CARDOSO, M. B.; D'ALMEIDA, M. L. O. Existe algum método que permite determinar exatamente o teor de celulose e de hemicelulose em uma árvore ou pasta celulósica? **O Papel**, n. 6, p. 68 – 69, 2016.

CARPENTER, A. W.; DE-LANNOY, C. F.; WIESNER, M. R. Cellulose Nanomaterials in Water Treatment Technologies. **Environmental Science & Technology**, 2015.

ÇELEBI, S.; KÜÇÜK, H. Acoustic Properties of Tea-Leaf Fiber Mixed Polyurethane Composites. **Cellular Polymers**, v. 31, n. 5, p. 241-255, 2012.

CENTER FOR BIOLOGICAL DIVERSITY. **A deadly toll: The gulf oil spill and the unfolding wildlife disaster**. 2011. Disponível em: <http://www.biologicaldiversity.org/programs/public_lands/energy/dirty_energy_development/oil_and_gas/gulf_oil_spill/a_deadly_toll.html>. Acesso em: 30 out 2017.

CERVIN, N. T. et al. Ultra porous nanocellulose aerogels as separation medium for mixtures of oil/water liquids. **Cellulose**, v. 19, n. 2, p. 401–410, 2012.

CHEU, S. C. et al. Separation of dissolved oil from aqueous solution by sorption onto acetylated lignocellulosic biomass - Equilibrium, kinetics and mechanism studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 1, p. 864–881, 2016.

CHONG A. R. et al. Hydrolysis of sugar cane bagasse using nitric acid: a kinetic assessment. **Journal of Food Engineering**, v. 61, p. 143-152, 2004.

CORRÊA, A. C. et al.. Cellulose nanofibers from curaua fibers. **Cellulose**, v. 17, n. 6, p. 1183–1192, 2010.

CRAMPTON, E. W.; MAYNARD, L. A. the Relation of Cellulose and Lignin Content To the Nutritive Value of Animal Feeds 1. **The Journal of Nutrition**, v. 15, n. 4, p. 383–395, 1937.

DE FRANCE, K. J.; HOARE, T.; CRANSTON, E. D. Review of Hydrogels and Aerogels Containing Nanocellulose. **Chemistry of Materials**, v. 29, n. 11, p. 4609–4631, 2017.

DIOP, C. I. K.; LAVOIE, J. M.; HUNEAULT, M. A. Structural changes of *Salix miyabeana* cellulose fibres during dilute-acid steam explosion: Impact of reaction temperature and retention time. **Carbohydrate Polymers**, v. 119, p. 8-17, 2015.

DUFRESNE, A. Nanocellulose: A new ageless bionanomaterial. **Materials Today**, v. 16, n. 6, p. 220–227, 2013.

EICHHORN, S. J. Cellulose nanowhiskers: promising materials for advanced applications. **Soft Matter**. v.7, p. 303 – 315, 2010.

FARÍAS-SÁNCHEZ, J. C. et al. Comparison of five pretreatments for the production of fermentable sugars obtained from *Pinus pseudostrobus* L. Wood. **EXCLI Journal**, v. 14, p. 430–438, 2015.

FENG, J. et al.. Advanced fabrication and oil absorption properties of super-hydrophobic recycled cellulose aerogels. **Chemical Engineering Journal**, v. 270, p. 168–175, jun. 2015.

GARROTE, G.; DOMÍNGUEZ, H.; PARAJÓ, J. C. Hydrothermal processing of lignocellulosic materials. **Holz als Roh- und Werkstoff**, v. 57, n. 3, p. 191–202, 1999.

GAVILLON, R. **Préparation et caractérisation de matériaux cellulose ultra poreux**. 2007. Tese (Docteur de l'Ecole des Mines de Paris, Spécialité en Sciences et Génie des Matériaux) – Ecole des Mines de Paris, Ecole Doctorale 364: Sciences Fondamentales et Appliquées, Paris, 2007.

GUNSTONE, F. D. Vegetable Oils. In: SHAHIDI, F. (ed). **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. 6 ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2005.

GERT, E. V. et al. The features of nitric acid “mercerization” of cellulose. **Cellulose**, v. 7, n. 1, p. 57–66, 2000.

GLASS, N. R. et al. Organosilane deposition for microfluidic applications. **Biomicrofluidics**, v. 5, n. 3, 2011.

HABIBI, M. K. et al. Viscoelastic damping behavior of structural bamboo material and its microstructural origins. **Mechanics of Materials**, v. 97, p. 184–198, 2016.

HAMMOND, EG. Soybean Oil. In: SHAHIDI, F. (ed). **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. 6 ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2005.

HILLIG, É.; SCHNEIDER, V. E.; PAVONI, E. T. Geração de resíduos de madeira e derivados da indústria moveleira em função das variáveis de produção. **Produção**, v. 19, n. 2, p. 292–303, 2009.

HORST, D. J. et al. HPLC mapping of second generation ethanol production with lignocelluloses wastes and diluted sulfuric hydrolysis. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 36, n. 4, p. 591–598, 2014.

HORST, D. J.; PETTER, R. R.; BEHAINNE, J. J. R.. Comparative analysis of different acids utilization for cellulosic hydrolysis by using Brazilian wood wastes for fibers and bioethanol production yields. **Revista Gestão Industrial**, v. 07, n. 02, p. 135-154, 2011.

HUSSEIEN, M. et al.. Experimental investigation of thermal modification influence on sorption qualities of barley straw. **Journal of Applied Sciences Research**, v. 4, n. 6, p. 652-657, 2008.

IPT – INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO S/A (Ed.). **Celulose e Papel**: Tecnologia de fabricação da pasta celulósica. 2 ed. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S/A, 1988.

IUPAC. **Compendium of Chemical Terminology** (the "Gold Book"), 2 ed. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1997.

JACQUET, N. et al. Application of Steam Explosion as Pretreatment on Lignocellulosic Material: A Review. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 54, n. 10, p. 2593–2598, 2015.

JOHNSTON, H. FOERING, L. WHITE, J. R.. Kinetics of the thermal decomposition of nitric acid vapor. Ii. Low pressure results. **Journal Of The American Chemical Society**, 1955.

JONOOBI, M. et al.. Different preparation methods and properties of nanostructured cellulose from various natural resources and residues: a review. **Cellulose**, p. ASAP, 2015.

JUDD, W. S. et al.. **Sistemática Vegetal**: Um Enfoque Filogenético. 3 ed. Porto Alegre: Atmed, 2009.

JUNGUES, J. **Pirólise de madeira tratada com CCA em reator de leito fixo**. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos e Tecnologia) – Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologia, Caxias do Sul, 2015.

KHAJEH, M.; LAURENT, S.; DASTAFKAN, K. Nanoadsorbents: Classification, Preparation, and Applications (with Emphasis on Aqueous Media). **Chemical Reviews**, v. 113, p. 7728–7768, 2013.

KHALIL, A. H. P. S. et al.. Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 99, p. 649–665, 2014.

KHAN, E. VIROJNAGUD, W. RATPUKDI, T. Use of biomass sorbents for oil removal from gas station runoff. **Chemosphere**, v. 57, p. 681-689, 2004.

KLAPISZEWSKI, Ł. et al. Silica conjugated with kraft lignin and its use as a novel “green” sorbent for hazardous metal ions removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 260, p. 684–693, 2015.

KLAPISZEWSKI, Ł.; SIWIŃSKA-STEFAŃSKA, K.; KOŁODYŃSKA, D. Preparation and characterization of novel TiO₂/lignin and TiO₂-SiO₂/lignin hybrids and their use as functional biosorbents for Pb (II). **Chemical Engineering Journal**, v. 314, p. 169–181, 2016.

KLEMM, D. et al.. Nanocelluloses: A new family of nature-based materials. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 50, n. 24, p. 5438–5466, 2011.

KORHONEN, J. T. et al. Hydrophobic nanocellulose aerogels as floating, sustainable, reusable, and recyclable oil absorbents. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 3, n. 6, p. 1813–1816, 2011.

KU, H.; PRAJAPATI, M.; CARDONA, F. Thermal properties of sawdust reinforced vinyl ester composites post-cured in microwaves: A pilot study. **Composites Part B: Engineering**, v. 42, n. 4, p. 898–906, 2011.

LANE, J. Global 2016/17 vegetable oil production to hit record level: USDA. **Biofuels Digest**. Disponível em: <<http://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2016/09/25/global-201617-vegetable-oil-production-to-hit-record-level-usda/>>. Acesso em: 24 out 2017.

LAVOINE, N.; BERGSTRÖM, L. Nanocellulose-based foams and aerogels: processing, properties, and applications. **J. Mater. Chem. A**, v. 5, n. 31, p. 16105–16117, 2017.

LAVORATTI, A. **Desenvolvimento e caracterização de compósitos poliméricos poliéster/nanocelulose**. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos e Tecnologia) – Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologia, Caxias do Sul, 2015.

LAZZARI, L. K. **Produção e caracterização de criogéis de celulose *Pinus elliottii* para a adsorção de petróleo**. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos e Tecnologia) – Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologia, Caxias do Sul, 2017.

LEÃO, R. M. **Análise ambiental e técnica para a obtenção de nanocristais de celulose de bagaço da cana-de-açúcar aplicados em nanocompósitos**. 2016. Tese de doutorado (Ciências Mecânicas) – Universidade de Brasília, Brasília, 2016.

LEVINE, Ira N. **Physical chemistry**. 5.ed. New York, US: McGraw-Hill, 2002

LI, J.; GELLERSTEDT, G.; TOVEN, K.. Steam explosion lignins; their extraction, structure and potential as feedstock for biodiesel and chemicals. **Bioresource Technology**, n. 100, p. 2556-2561, 2009.

LI, Z. et al. Rapidly Degradable and Sustainable Polyhemiaminal Aerogels for Self-Driven Efficient Separation of Oil/Water Mixture. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 56, n. 22, p. 6508–6514, 2017.

LI, Z.; GE, Y.; WAN, L. Fabrication of a green porous lignin-based sphere for the removal of lead ions from aqueous media. **Journal of Hazardous Materials**, v. 285, p. 77–83, 2015.

LIAO, Q. et al. Flexible and durable cellulose aerogels for highly effective oil/water separation. **RSC Advances**, v. 6, n. 68, p. 63773–63781, 1 jul. 2016.

LIAO, Y. C. et al. Intermittent pressurized operation of steam explosion pretreatment system. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 67, p. 285–291, 2016.

LIU, Z. H. et al. Effects of biomass particle size on steam explosion pretreatment performance for improving the enzyme digestibility of corn stover. **Industrial Crops and Products**, v. 44, p. 176–184, 2013.

LYKIDIS, C.; GRIGORIOU, A. Hydrothermal recycling of waste and performance of the recycled wooden particleboards. **Waste Management**, v. 28, n. 1, p. 57–63, 2008.

MACEDO, V. **Desenvolvimento de Compósitos expandidos poliuretânicos com fibra de celulose e pó de madeira para utilização como sorvente de óleo**. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos e Tecnologia) – Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologia, Caxias do Sul, 2015.

MAFFESSIONI, D.; MENEGUZZI, A. Diagnóstico da gestão dos resíduos de madeira e de chapas nas indústrias do Pólo Moveleiro de Bento Gonçalves. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE TECNOLOGIAS PARA O MEIO AMBIENTE. 3., 2012, Bento Gonçalves.

MAHFOUDHI, N.; BOUFI, S. Nanocellulose as a novel nanostructured adsorbent for environmental remediation: a review. **Cellulose**, v. 24, n. 3, p. 1171–1197, 2017.

MAFFIOLO, G.; VIDAL, J.; RENON, H. Cohesive Energy of Liquid Hydrocarbons. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 11, n. 1, p. 100-105, 1972.

MENG, G. et al. Fabrication of superhydrophobic cellulose/chitosan composite aerogel for oil/water separation. **Fibers and Polymers**, v. 18, n. 4, p. 706–712, 2017.

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T. Surface modifications of natural fibers and performance of the resulting biocomposites: An overview. **Composite Interfaces**, v. 8, n. 5, p. 313–343, 2001.

MONSCHEIN, M.; NIDETZKY, B.. Effect of pretreatment severity in continuous steam explosion on enzymatic conversion of wheat straw: Evidence from kinetic

analysis of hydrolysis time courses. **Bioresource Technology**, v. 200, p. 287-296, 2016.

MOORE, Walter J. **Físico-química**. Rio de Janeiro: Ao Livro Técnico, 1968.

MUELLER, S. et al.. Influence of the nanofiber dimensions on the properties of nanocellulose/poly(vinyl alcohol) aerogels. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 13, p. n/a–n/a, 5 abr. 2015.

MUSSATTO, SI. Biomass Pretreatment With Acids. In: MUSSATTO, SI (ed). **Biomass Fractionation Technologies for a Lignocellulosic Feedstock Based Biorefinery**. Amsterdã: Elsevier, 2016.

NG, H.-M. et al.. Extraction of cellulose nanocrystals from plant sources for application as reinforcing agent in polymers. **Composites Part B: Engineering**, v. 75, p. 176–200, 2015.

NOAA. **The Federal Government Says Billions of Animals Died From the BP Disaster**. Disponível em: <<https://news.vice.com/article/the-federal-government-says-billions-of-animals-died-from-the-bp-disaster>>. Acesso em: 09 nov. 2017.

NWADIOGBU, J.O.; AJWE, V. I. E.; OKOYE, P. A. C.; Removal of crude oil from aqueous medium by sorption on hydrophobic corncoobs: Equilibrium and kinetic studies. **Journal of Taibah University for Science**, v. 10, p. 56–63, 2016.

OLALEKAN, A. P.; DADA, A. O.; ADESINA, O. A. Review: Silica Aerogel as a Viable Absorbent for Oil Spill Remediation. **Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences**, v. 4, n. December, p. 122–131, 2014.

OLIVEIRA, Adriana Ferla de. **Avaliação do desempenho de fibras lignocelulósicas na sorção de óleos e biodiesel**. Tese (Doutorado em Agronomia) – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Botucatu, 2010.

PASQUINI, D. et al. Extraction of cellulose whiskers from cassava bagasse and their applications as reinforcing agent in natural rubber. **Industrial Crops and Products**, v. 32, n. 3, p. 486–490, 2010.

PATIL, R. A. **Cleavage of Acetyl Groups for Acetic Acid Production in Kraft Pulp Mills**. 2012. 90f. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – University of Maine, Maine, 2012.

PAYNE, K. C. et al. Oil spills abatement: Factors affecting oil uptake by cellulosic fibers. **Environmental Science and Technology**, v. 46, n. 14, p. 7725–7730, 2012.

PENG, Y.; GARDNER, D. J.; HAN, Y. Drying cellulose nanofibrils: In search of a suitable method. **Cellulose**, v. 19, n. 1, p. 91–102, 2012.

PEREIRA, C. D. J.; TOMASELLI, I. A. Influência do Desbaste na Qualidade da Madeira de *Pinus elliottii*. **Boletim de Pesquisa Florestal**, n. 49, p. 61–81, 2004.

PINTO, J.; ATHANASSIOU, A.; FRAGOULI, D. Effect of the porous structure of polymer foams on the remediation of oil spills. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 49, n. 14, p. 145601, 2016.

PINTOR, A. M. A. et al. Oil and grease removal from wastewaters: Sorption treatment as an alternative to state-of-the-art technologies. A critical review. **Chemical Engineering Journal**. v. 297, p. 229 – 255, 2016.

POLETTTO, Matheus; ORNAGHI JUNIOR, Heitor Luiz. **Cellulose – Fundamental aspects and current trends**. InTech, 2015.

POLETTTO, M.; ZATTERA, A. J.; SANTANA, R. M. C. Thermal decomposition of wood: Kinetics and degradation mechanisms. **Bioresource Technology**, v. 126, p 7-12, 2012.

PRADO, M. V. BEZADO, A. P. **Relatório Setorial 2009 – Pólo Moveleiro do Rio Grande do Sul**. 2009. Disponível em: <<http://www.movergs.com.br/dados-setor-moveleiro>>. Acesso em: 30 out 2017.

PRADO, M. V. BEZADO, A. P. **Relatório Setorial 2015 – Pólo Moveleiro do Rio Grande do Sul**. 2015. Disponível em: <<http://www.movergs.com.br/dados-setor-moveleiro>>. Acesso em: 30 out 2017.

QIU, H. et al. Critical review in adsorption kinetic models. **Journal of Zhejiang University-SCIENCE A**, v. 10, n. 5, p. 716–724, 2009.

RAMOS, L. P. The chemistry involved in the steam treatment of lignocellulosic materials. **Química Nova**, v. 26, n. 6, p. 863-871, 2003.

RAUBER, Renata. **Caracterização de painéis aglomerados com madeira de eucalipto e sólidos granulares de poliuretano**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2011.

RIBEIRO, B. D. et al. Production and Use of Lipases in Bioenergy: A Review from the Feedstocks to Biodiesel Production. **Enzyme Research**, v. 2011, n. July, p. 1–16, 2011.

RODRIGUEZ, F.; TJERO, J. F. Oxidation kinetics of anthracene with nitrogen dioxide in acetic acid. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 67, n. 6, p. 963–968, 1 dez. 1989.

ROJAS, Orlando J. (ed). **Cellulose Chemistry and Properties: Fibers, Nanocelluloses and Advanced Materials**. 1 ed. Berlim: Springer International Publishing, 2016.

SAN MARTÍN, C.; PEREZ, C.; BRIONES, R. Simultaneous Production of ethanol and kraft pulp from pine (*Pinus Radiata*) using steam explosion. **Bioresource Technology**, v. 53, p. 217–223, 1995

SANTANDER, M., RODRIGUES, R. T., RUBIO, J. Modified jet flotation in oil (petroleum) emulsion/water separations. **Colloid and Surfaces A: Physicochemical...** v. 375, p. 237-244, 2011.

SCRIMGEOUR, C. Chemistry of Fatty Acids. In: SHAHIDI, F. (ed). **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. 6 ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2005.

SENAI - SERVIÇO NACIONAL DE APRENDIZAGEM INDUSTRIAL. **Celulose**. São Paulo: SENAI-SP editora, 2013.

SHAHIDI, F. (ed). **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. 6 ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2005.

SHELL. **The Petroleum Handbook**. Elsevier, 1986.

SINGH, J.; SUHAG, M.; DHAKA, A. Augmented digestion of lignocellulose by steam explosion, acid and alkaline pretreatment methods: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 117, p. 624–631, 2015.

SIRÓ, I.; PLACKETT, D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: A review. **Cellulose**, v. 17, n. 3, p. 459–494, 2010.

SKIBA, E. A. et al.. Dilute nitric-acid pretreatment of oat hulls for ethanol production. **Biochemical Engineering Journal**, 2016.

SOKKER, H. H. et al. 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, n. 1–3, p. 359–365, 2011.

SONG, T.; PRANOVICH, A.; HOLMBOM, B. Hot-water extraction of ground spruce wood of different particle size. **BioResources**, v. 7, n. 3, p. 4214–4225, 2012.

STATISTA INC. **Global oil consumption from 1970 to 2015 (in million metric tons)**. 2017. Disponível em: < <https://www.statista.com/statistics/265261/global-oil-consumption-in-million-metric-tons/>>. Acesso em 11 mai. 2017.

STATISTA INC. **Production of major vegetable oils worldwide from 2012/13 to 2017/2018, by type (in million metric tons)** Disponível em: < <https://www.statista.com/statistics/265261/global-oil-consumption-in-million-metric-tons/>>. Acesso em 11 mai. 2017.

STREY, L. et al. Use of bark of *Pinus elliottii* as a biosorbent in the removal of glyphosate from aqueous solutions. **Green Design, Materials and Manufacturing Processes - Proceedings of the 2nd International Conference on Sustainable Intelligent Manufacturing**, SIM 2013, p. 429–432, 2013.

SUN et al.. Isolation and characterization of cellulose from sugarcane bagasse. **Polymer Degradation and Stability**, v. 84, p 331-339, 2004.

SUN, C. True density of microcrystalline cellulose. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 94, n. 10, p. 2132–2134, 2005.

SUN, X.-F. et al. Comparative Study of Crude and Purified Cellulose from Wheat Straw. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 52, n. 4, p. 839–847, 2004.

SUNI, S. et al.. Use of a by-product of peat excavation, cotton grass fibre, as a sorbent for oil-spills. **Marine Pollution Bulletin**, v. 49, p. 916-921, 2004.

TALEBNA, F.; KARAKASHEV, D.; ANGELIDAKI, I. Production of bioethanol from wheat straw: An overview on pretreatment, hydrolysis and fermentation. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 13, p. 4744–4753, 2010.

TANG, Z.; HESS, D. W.; BREEDVELD, V. Fabrication of oleophobic paper with tunable hydrophilicity by treatment with non-fluorinated chemicals. **J. Mater. Chem. A**, v. 3, n. 28, p. 14651–14660, 8 jul. 2015.

TARRÉS, Q. et al. Effective and simple methodology to produce nanocellulose-based aerogels for selective oil removal. **Cellulose**, v. 23, n. 5, p. 3077–3088, 20 out. 2016.

TRAN, D. N. H. et al. Selective adsorption of oil–water mixtures using polydimethylsiloxane (PDMS)–graphene sponges. **Environmental Science: Water Research Technology**, v. 1, n. 3, p. 298–305, 2015.

TSENG, R. et al. A convenient method to determine kinetic parameters of adsorption processes by nonlinear regression of pseudo-nth-order equation. **Chemical Engineering Journal**, v. 237, p. 153–161, 2014.

TSOUMIS, G. **Wood as a raw material**. 2 ed. Londres: Pergamon Press Ltd., 1969.

TUZZIN, G. et al.. Nanofibrillated cellulose from tobacco industry wastes. **Carbohydrate polymers**. v. 148, p. 69-77, 2016.

TUZZIN, G.. **Obtenção de nanofibras de celulose a partir de resíduos da indústria fumageira**. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos e Tecnologia) – Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologia, Caxias do Sul, 2015.

USGS. **2010 Deepwater Horizon Oil Spill**. Disponível em: <<https://hdds.usgs.gov/digital-library/2010-deepwater-horizon-oil-spill>>. Acesso em: 29 out 2017.

USGS. **Organic Origins of Petroleum**. Disponível em: <<https://energy.usgs.gov/GeochemistryGeophysics/GeochemistryResearch/OrganicOriginsofPetroleum.aspx>>. Acesso em: 03 out. 2017.

USGS. **Deepwater Horizon MC252 Gulf Incident Oil Budget – Government Estimates**. Disponível em: <<http://www.noaanews.noaa.gov/stories2010/PDFs/DeepwaterHorizonOilBudget20100801.pdf>>. Acesso em: 21 out. 2017.

huss, R. et al.. Oil removal from aqueous state by natural fibrous sorbent: An overview. **Separation and Purification Technology**, v. 113, p. 51–63, 2013.

WALTON, S. L. et al. Pre-Extraction of Hemicelluloses from Hardwood Chips Using an Alkaline Wood Pulping Solution Followed by Kraft Pulping of the Extracted Wood Chips. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 24, p. 12638–12645, 2010.

WANG, D. et al. Adsorption of oils from pure liquid and oil-water emulsion on hydrophobic silica aerogels. **Separation and Purification Technology**, v. 99, p. 28–35, 2012.

WANG, Z. et al. Kinetic and equilibrium studies of hydrophilic and hydrophobic rice husk cellulosic fibers used as oil spill sorbents. **Chemical Engineering Journal**, v. 281, p. 961–969, 2015.

WANG, Z. et al. Super-hydrophobic polyurethane sponges for oil absorption. **Separation Science and Technology (Philadelphia)**, v. 52, n. 2, p. 221–227, 2017.

WEI, H. et al.. Environmental science and engineering applications of nanocellulose-based nanocomposites. **Environmental Science: Nano**, v. 1, n. 4, p. 302, 2014.

WODZICKI, T. J. Natural factors affecting wood structure. **Wood Science and Technology**, v. 35, p. 5-26, 2001.

XIAO, S. et al. Fabrication and characterization of nanofibrillated cellulose and its aerogels from natural pine needles. **Carbohydrate Polymers**, v. 119, p. 202–209, 2015.

XIAO, W.; CLARKSON, W. W. Acid solubilization of lignin and bioconversion of treated newsprint to methane. **Biodegradation**, n. 8, p. 61-66, 1997.

ZHOU, F.; CHENG, G.; JIANG, B. Effect of silane treatment on microstructure of sisal fibers. **Applied Surface Science**, v. 292, p. 806–812, 15 fev. 2014.

ZIMBARDI, F. et al. Acid impregnation and steam explosion of corn stover in batch processes. **Industrial Crops and Products**, v. 26, n. 2, p. 195–206, 2007.

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 – BUSCA POR UM MÉTODO ANALÍTICO ADEQUADO À DETERMINAÇÃO DOS TEORES DE CELULOSE E HEMICELULOSE EM *PINUS ELLIOTTII* VAR. *ELLIOTTII*

Não existe uma metodologia bem definida para a análise de madeira *in natura* (CARDOSO, D'ALMEIDA, 2016). A composição de madeira, tanto de folhosas (*hardwoods*), quanto de coníferas (*softwoods*), pode variar de acordo com o procedimento analítico empregado, já que não existe um procedimento exato para a determinação da quantidade de celuloses e hemiceluloses em madeira, apenas para polpas branqueadas (TSOUMIS, 1969; CARDOSO, D'ALMEIDA, 2016). Segundo Tsoumis (1969) e Wodzicki (2001), devido à madeira ser um material de origem biológica (biomassa), a sua composição pode variar de acordo com vários fatores, alguns inerentes à árvore específica que deu origem à amostra, como idade e espécie, outros ambientais, como temperatura ambiente durante o crescimento, tipo de solo, chuvas, intensidade luminosa, geadas, incêndios e até fatores antropogênicos como poluição (principalmente compostos sulfurados) e podas, embora este último não esteja relacionado com a composição química, mas sim com questões estruturais, como ângulo de inclinação da grã, densidade básica, teor de lenho e resistência mecânica, o que, na prática, afetarão a processabilidade do material (PEREIRA, TOMASELLI, 2004). Desta maneira, análises e testes comparativos devem ser efetuados para se determinar qual o método analítico mais adequado para a determinação da composição da madeira (CARDOSO, D'ALMEIDA, 2016).

Desta forma, para a determinação dos teores de celulose e hemicelulose, três métodos foram testados além do método apresentado no item 4.3.1 deste trabalho. Esta pesquisa foi necessária devido aos resultados discrepantes com a literatura apresentados pelas diversas metodologias existentes. As duas metodologias extras são apresentadas a seguir.

A.1 TAPPI T 203 CM-99

A determinação de celulose (alfa celulose) e hemicelulose (beta e gama celulose) pode ser realizada segundo a norma TAPPI (Technological Association of the Pulp and Paper Industry) T 203 cm-99. Segundo a referida norma a

determinação dos componentes deve ser realizada após o branqueamento da amostra. O branqueamento da amostra foi conduzido com hipoclorito de sódio, sulfito de sódio e peróxido de hidrogênio. Após o branqueamento as amostras são extraídas com soluções de hidróxido de sódio 17,5% e 9,45% a 25°C. A fração solúvel (composta de beta e gama celulose) é determinada volumetricamente por oxidação com dicromato de potássio, enquanto a alfa celulose (insolúvel) é determinada por diferença de massa.

A.2 MONÔMEROS DE AÇÚCARES - DETERMINATION OF STRUCTURAL CARBOHYDRATES AND LIGNIN IN BIOMASS

A determinação de celulose e hemicelulose pode ser feita através de uma metodologia adaptada do procedimento NREL (National Renewable Energy Laboratory). Neste procedimento a amostra é tratada com ácido sulfúrico 72% a 30°C por uma hora. Após esse tempo, a concentração é diluída com água destilada para 4%, e a amostra é autoclavada a 121°C por uma hora. Os teores de Celobiose, Glicose, Xilose e Arabinose na amostra hidrolisada com ácido sulfúrico são determinados por cromatografia líquida. A conversão dos açúcares monoméricos em teores de celulose e hemicelulose se dá por fatores de correção (apresentados abaixo) definidos na metodologia:

$$C = Cb \times 0,95 + G \times 0,9 \times 100$$

$$H = X \times 0,88 + A \times 0,88 \times 100$$

Onde:

C é o teor de alfa celulose, Cb é a concentração de celobiose e G é a concentração de glicose. H é o teor de hemicelulose, X é a concentração de xilose e A de arabinose.

A.3 APLICAÇÃO DAS METODOLOGIAS

Os resultados da composição do resíduo de madeira obtidos para as diferentes metodologias utilizadas neste trabalho são apresentados na Tabela A.1.

Tabela A.1 - Composição do resíduo de madeira (*Pinus elliottii* var. *elliottii*) através de diferentes metodologias (resultados expressos em base seca e livre de extrativos)

Metodologia	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)	Cinzas (%)	Total (%)
TAPPI	67,38 ±2,58	11,05 ±1,62	27,38 ±1,61	0,45±0,02	106,26
NREL	27,53 ±1,43	7,01 ±0,63	27,38 ±1,61	0,38±0,06	62,32
Leão (2016)	38,41 ±1,04	31,21 ±2,51	31,46 ±1,83	0,40±0,07	101,48

A partir dos resultados apresentados na Tabela A.1, há a necessidade de verificar a adequação dos diferentes métodos para a análise da composição da madeira.

A metodologia adaptada do procedimento NREL (Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass) apresenta um somatório dos componentes da madeira bem inferior a 100%, que o torna inadequado para a determinação da composição do resíduo de madeira (*Pinus elliottii* var. *elliottii*). De acordo com Cardoso e D'Almeida (2016), apesar da análise dos açúcares gerados pela hidrólise dos polissacarídeos de celulose e hemicelulose fornecer valores precisos dos monômeros e quantidade de carboidratos no material, esses não podem de forma alguma ser convertidos em teores separados de celulose e hemicelulose, já que a glicose total, bem como de todos os açúcares, é uma mistura da celulose e da hemicelulose degradada, já que ambas possuem esse monômero em sua estrutura. No caso de coníferas, como neste trabalho, o erro potencial da consideração de toda a glicose como alfa celulose é ainda maior, já que este tipo de vegetal tem como predominantes em sua hemicelulose as galactoglicomananas (15-20% da massa seca da madeira), ou seja, cadeias principais de manoses, mas com galactoses e glicoses como ramificações ou intrusos na cadeia principal e as arabinoglicouranoxilanas, cadeias principais de xiloses com monômeros de arabinose e ácidos glicourônicos inseridos ou ramificados (SENAI, 2013). No caso de madeiras folhosas, o teor de pentosanas pode, com restrições, ser interpretado como o teor de hemicelulose muito próximo ao real, uma vez que o monossacarídeo mais presente na hemicelulose de folhosas é a xilose, uma pentose proveniente das predominantes glicouranoxilanas (20-35% da massa seca da madeira). No entanto, isso não se aplica a coníferas e biomassas não lenhosas (SENAI, 2013; CARDOSO, D'ALMEIDA, 2016). Essas diferenças nas composições da hemicelulose de

coníferas e folhosas pode explicar o baixo teor de hemicelulose obtido na análise conduzida pela metodologia adaptada do procedimento NREL (Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass).

O método TAPPI não está de acordo com os dados da literatura para uma amostra conífera como o *Pinus elliottii* var. *elliottii*, que reporta a seguinte faixa de composição: 45-50% celulose, 30-35% hemicelulose e 25-35% lignina (SENAI, 2013). Além disto, durante os ensaios, observou-se que o branqueamento das partículas da madeira, mesmo em menores tamanhos que 40 mesh (como recomenda a norma), é insatisfatório, já que, mesmo que a madeira esteja aparentemente branca, ao tratar-se a amostra com hidróxido de sódio ela volta a apresentar coloração alaranjada ou marrom, original do *Pinus*. Vários métodos de branqueamento com hipoclorito e peróxido de hidrogênio foram tentados sem sucesso. Isso pode ser atribuído a uma elevada resistência à transferência de massa da superfície para o interior da partícula, e, conseqüentemente, uma baixa remoção da lignina, resultando num branqueamento parcial da amostra. A lignina é extraída com hidróxido de sódio e afeta os valores de análise ao ponto de várias amostras, após o processamento com a explosão a vapor, tornarem-se não tituláveis, com quantidades muito altas (ou muito pequenas) de reagente consumido, gerando resultados incoerentes, especialmente em amostras após a explosão a vapor. De fato, a referida norma é recomendada para polpas (amostras branqueadas).

Deste modo, o método analítico mais adequado para a determinação da composição da madeira, tanto para a análise da matéria-prima (*Pinus elliottii* var. *elliottii*), quanto dos produtos após processamento no reator de explosão a vapor, é o método com gás cloro a partir de clorito de sódio (LEÃO, 2016), tendo em vista que os seus resultados são próximos aos reportados na literatura (Tabela A.2), bem como o somatório dos componentes é adequado ($\approx 100\%$).

Tabela A.2 – Composição da madeira de *P. elliotii* segundo outros autores e a obtida neste trabalho.

Autor	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)	Método
Autor (2017)	38,4	31,2	27,4	Clorito de sódio em meio ácido (gravimétrico)
Horst et al. (2014)	45,3	30,5	22,9	TAPPI T-203 (sem referência quanto ao branqueamento)
Poletto, Zattera, Santana. (2012) ^a	61,2		33,8	Determinação de lignina, cinzas e extrativos seguida de diferença (Holocelulose)
Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (apud D'Almeida 1988) ^a	59,4		27,8	Normas da Associação Brasileira de Celulose e Papel
Balloni (2009) ^a	68,8		28,2	Determinação de outros constituintes, holocelulose calculada por diferença

^a Os autores reportaram a soma de celulose e hemicelulose como holocelulose, sem distinção.