



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
DEPARTAMENTO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ELAYNNE AYALLA DE ALMEIDA COSTA

**UTILIZAÇÃO DA FIBRA DE SISAL TRATADA COM LÍQUIDO IÔNICO COMO
SORVENTE DE ÓLEOS EM ÁGUA**

Salvador
2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
DEPARTAMENTO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ELAYNNE AYALLA DE ALMEIDA COSTA

**UTILIZAÇÃO DA FIBRA DE SISAL TRATADA COM LÍQUIDO IÔNICO COMO SORVENTE
EM DERRAMAMENTO DE ÓLEOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em
Engenharia Química da Universidade Federal da Bahia, para
obtenção do título de mestre.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Silvana Mattedi e Silva

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Ana Cristina Moraes da Silva

SALVADOR
2018

Dedico esta pesquisa a minha família, em especial, aos meus pais Antônio Bomfim e Magali, pela presença constante em minha vida e, sobretudo, pelo apoio, incentivo e amor incondicional.

AGRADECIMENTOS

Às professoras orientadoras Silvana Mattedi e Ana Cristina Silva, pela disponibilidade, confiança e, sobretudo, pelas relevantes e pertinentes considerações durante o processo de construção desta pesquisa.

Aos meus familiares, por não terem deixado faltar motivação e persistência e por acreditarem irrestritamente na minha capacidade de superar cada obstáculo;

A meu namorado David, pelo companheirismo, paciência e motivação em todos os momentos.

Aos colegas de trabalho do Laboratório de Termodinâmica Aplicada, pela contribuição e disponibilidade sempre que necessário.

Por fim e, principalmente, a Deus, por ter me concedido a oportunidade de cruzar o caminho destas pessoas tão especiais, sem as quais nenhuma conquista seria possível.

RESUMO

O desenvolvimento econômico mundial demanda continuamente o uso de recursos energéticos, dentre os quais vários tipos de óleos são amplamente utilizados. Entretanto, acidentes durante a produção, transporte e utilização desses recursos ocorrem frequentemente e acarretam em graves danos para o ambiente. Diante disso, a busca por medidas mitigadoras eficientes e de baixo custo é recorrente. Nesse contexto, técnicas que utilizam adsorventes naturais, como fibras vegetais, vêm sendo estudadas, pois unem eficiência, seletividade, baixo custo e sustentabilidade. Inúmeros estudos foram realizados, utilizando-se vários tipos de fibras, naturais ou tratadas quimicamente. O interesse em tratar a fibra, nesse caso, reside no fato de poder alterar a estrutura química da fibra, tornando-a capaz de sorver maior massa de óleo. Contudo, os agentes químicos utilizados nos tratamentos tradicionais acarretam desvantagens, como a toxicidade, agressividade sobre as fibras e alto custo. Nesse cenário, os líquidos iônicos apresentam-se como uma nova opção de tratamento químico de fibras, destacando-se pela baixa volatilidade, estabilidade térmica, além da possibilidade de ajuste de propriedades, como polaridade e miscibilidade. Sabe-se que alguns fatores regem o comportamento da biomassa lignocelulósica em líquido iônico. Dessa forma, este trabalho fará um estudo das melhores condições do tratamento com líquido iônico e das alterações químicas geradas na fibra, além da interferência na sorção de óleo. Utilizou-se o líquido 2-hidroxi etilamonioacetato ([2HEA][Ac]) para tratar o sisal, em que foi realizado um planejamento experimental para estudar a influência das variáveis temperatura e composição do líquido. Valores mínimos e máximos dessas variáveis foram testados (30°C - 70°C, 5% - 75%), além do ponto central (50°C e 40%). Em seguida, testes de sorção, cinética e equilíbrio foram realizados para avaliar a melhoria na eficiência da adsorção de óleo pelas fibras tratadas, em comparação às fibras naturais. Além disso, a estrutura química e física destas foi avaliada por técnicas de caracterização, indicando as melhores condições de tratamento para melhoria no desempenho de sorção de óleo.

Dessa forma, estudou-se a viabilidade técnica do tratamento da fibra de sisal pelo líquido iônico 2-hidroxi etilamonio acetato ([2HEA][Ac]) e uso posterior desta na adsorção de três tipos de óleos.

Palavras-chave: Adsorção, sisal, líquido iônico, óleos.

ABSTRACT

The global economic development continually demands the use of energy resources, among which various types of oils are widely used. Despite their undeniable economic importance, accidents during the production, transport and use of these resources occur frequently and lead to serious damage to the environment. Faced with this, the search for efficient and low-cost mitigating measures is recurrent. In this context, techniques that use natural adsorbents, such as vegetable fibers, have been studied, since they combine efficiency, selectivity, low cost and sustainability. Numerous studies have been carried out using various types of fibers, natural or chemically treated. The interest in treating the fiber, in this case, lies in the fact of changing the chemical structure of the fiber, making it capable of sucking a larger mass of oil. However, the chemical agents used in traditional treatments have disadvantages such as toxicity, aggressiveness over fibers and high cost. In this scenario, the ionic liquids present as a new option of chemical treatment of fibers, highlighting low volatility, thermal stability, besides the possibility of adjustment of properties, such as polarity and miscibility. It is known that some factors govern the behavior of lignocellulosic biomass in ionic liquid. In this situation, this work will make a study of the best conditions of the treatment with ionic liquid and the chemical changes generated in the fiber, in addition to the interference in the sorption of oil. The liquid 2-hydroxy ethylammoniumacetate ([2HEA] [Ac]) was used to treat sisal, in which an experimental design was carried out to study the influence of temperature and liquid composition variables. Minimum and maximum values of these variables were tested (30°C - 70°C, 5% - 75%), besides the central point (50°C and 40%). Then, sorption, kinetics and equilibrium tests were performed to evaluate the improvement in the oil adsorption efficiency of the treated fibers compared to the natural fibers. In addition, their chemical and physical structure was evaluated by characterization techniques, indicating the best treatment conditions for improvement in oil sorption performance.

Thus, the technical viability of the treatment of sisal fiber by the ionic liquid 2-hydroxy ethyl ammonium acetate ([2HEA] [Ac] and its subsequent use in the adsorption of three types of oils were studied.

Keywords: Adsorption, sisal, ionic liquid, oils.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO	09
1.2 OBJETIVOS.....	12

CAPÍTULO 2

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1 DERRAMAMENTO DE ÓLEOS	14
2.2 ÓLEO DE SOJA	14
2.3 PETRÓLEO	15
2.4 BIODIESEL	15
2.5 TÉCNICAS REMEDIADORAS	16
2.6 A ADSORÇÃO	17
2.7 FIBRAS VEGETAIS	23
2.8 A FIBRA DE SISAL.....	24
2.9 TRATAMENTOS QUÍMICOS DAS FIBRAS VEGETAIS.....	25
2.10 TRABALHOS DE ADSORÇÃO DE ÓLEOS COM FIBRAS.	27
2.11 CONSIDERAÇÕES	29

CAPÍTULO 3

3. METODOLOGIA E MATERIAIS	31
3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS	31
3.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	33
3.3 TRATAMENTO DA FIBRA DE SISAL	34
3.4 CARACTERIZAÇÃO DA FIBRA	35
3.4.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA	35
3.4.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA ...	38
3.4.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO	39
3.5 CINÉTICA E EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO	39

CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS	41
4.2 PLANEJAMENTO ESTATÍSTICO EXPERIMENTAL	42
4.3 CARACTERIZAÇÃO DA FIBRA DE SISAL	45
4.3.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	46
4.3.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO	47
4.3.3. COMPOSIÇÃO QUÍMICA	48
4.4 CINÉTICA DE ADSORÇÃO	49
4.4.1 MODELAGEM CINÉTICA	51
4.5 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO	62

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSÕES	67
BIBLIOGRAFIA	68

CAPÍTULO 1

Introdução e Objetivos

1. INTRODUÇÃO

Há muitas décadas, o petróleo apresenta-se como a fonte energética mais utilizada mundialmente. Além disso, outros tantos tipos de óleos são bastante utilizados, como o óleo de soja e o biodiesel. A grande demanda e importância dos óleos em vários setores da economia não atenuam os muitos problemas que o uso destes pode gerar, especialmente relacionados à degradação do meio ambiente.

Dentre estes, pode-se destacar o derramamento acidental em ambiente aquático e/ou terrestre, cujas causas estão relacionadas ao transporte, ao armazenamento e à exploração. Esses acidentes ambientais prejudicam a fauna e a flora local, a economia e o turismo da região. Diante desse cenário, a busca e o aprimoramento de medidas mitigadoras têm sido, cada vez mais, alvo do interesse de pesquisadores. Muitas tecnologias baseadas em processos mecânicos, físicos e químicos são utilizadas para remediar o problema do derramamento de óleos, sendo o processo de adsorção o mais empregado (WEI et al., 2003). Nesse processo, os materiais adsorventes podem ser sintéticos, a exemplo das zeólitas, ou naturais, como as fibras vegetais. Nas últimas décadas, o uso de fibras vegetais para a sorção de óleos derramados vem crescendo continuamente, tendo em vista que estes materiais apresentam um alto poder de sorção de óleo, baixa densidade, baixa adsorção de água, custo baixo, biodegradabilidade e são obtidos a partir de fontes renováveis (WEI et al., 2003). Aliado a isso, a utilização de fibras nesse processo contribuirá para a redução dos resíduos orgânicos e do lixo gerados na atividade agrícola e pelo próprio consumo dos itens produzidos nessa atividade. Dessa maneira, utilizar fibras naturais para esta finalidade contribui para a remediação de dois problemas simultaneamente, pois além da remoção do óleo do ambiente em questão, a utilização destes materiais naturais reduz a biomassa residual gerada pela produção e consumo de vegetais. Contudo, muitos pesquisadores perceberam que o tratamento químico das fibras poderia melhorar a eficiência destas na adsorção de óleos. A modificação da estrutura química das fibras tornou-as mais hidrofóbicas, permitindo que o grau de adsorção de óleos fosse maior (CIACOO et al, 2010, ARSYAD et al, 2015). Os tratamentos tradicionais, contudo, acarretam problemas como alta toxicidade dos agentes químicos utilizados, além das condições severas do tratamento, como temperaturas acima dos 100°C e concentrações altas. Nesse cenário, os

líquidos iônicos apresentam-se como uma nova opção de tratamento químico de fibras, destacando-se pela baixa volatilidade, estabilidade térmica, além da possibilidade de ajuste de propriedades, como polaridade e miscibilidade. Pesquisas realizadas apontam a eficiência dos líquidos iônicos na dissolução e modificação da celulose (LI et al, 2013, ROCHA et al, 2014, BADGUJAR et al, 2015), sendo poucos, entretanto, os trabalhos com adsorventes naturais.

Uma prospecção tecnológica foi realizada na base Scopus acerca dos temas relacionados ao presente trabalho.

O resultado encontrado está expresso na figura 1.

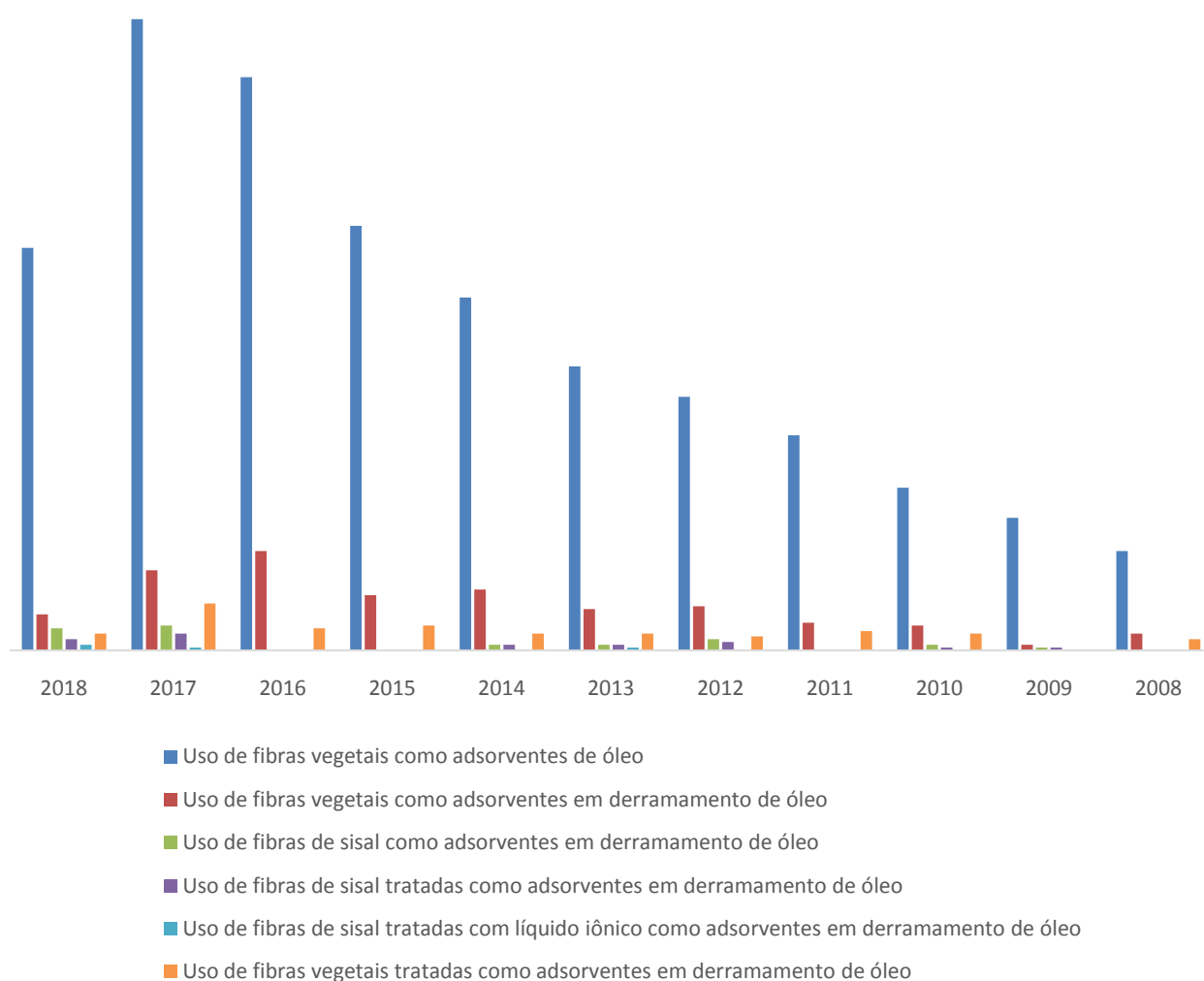


Figura 1. Prospecção tecnológica na base Scopus

Com base na prospecção realizada, é possível concluir que houve um crescimento contínuo nas pesquisas sobre o uso de fibras vegetais como adsorventes de óleo. À medida que os temas se tornam mais específicos, como o tipo de fibra, o tratamento químico ou não e o uso de líquidos iônicos para tal, nota-se que a quantidade de publicações cai drasticamente. Como o ano de 2018 ainda está em andamento, a quantidade de publicações mostradas na figura 1 não podem ser completamente comparadas com as dos anos anteriores.

O presente trabalho está fragmentado em 5 capítulos. Este capítulo 1 representa a introdução e os objetivos da pesquisa, apresentando de uma forma geral o tema do trabalho e a razão pela qual ele foi desenvolvido. O capítulo 2 é formado pela fundamentação teórica acerca do tema estudado nesta pesquisa, em que são descritos os tipos de óleos utilizados, os problemas ambientais gerados por estes, as possíveis medidas para remediar estes problemas, o fenômeno da adsorção e o uso de fibras vegetais adsorventes como mitigadoras do problema de derramamento de óleos e, por fim, o tratamento químico destes materiais lignocelulósicos com a intenção de aumentar o grau de sorção. No capítulo 3 são apresentados os materiais utilizados ao longo do desenvolvimento deste trabalho, assim como as metodologias empregadas no mesmo. O capítulo 4 apresenta todos os resultados obtidos neste trabalho, assim como a discussão dos mesmos, seguido pelo capítulo 5, no qual são apresentadas as conclusões formadas acerca do que foi estudado.

1.2 OBJETIVOS

Este trabalho apresenta como objetivo principal estudar a viabilidade técnica do tratamento da fibra de sisal pelo líquido iônico 2-hidroxi etilamonio acetato ([2HEA][Ac] e seu uso posterior na adsorção do óleo de soja, petróleo e biodiesel.

Como objetivos secundários, pode-se destacar os seguintes:

- Caracterizar o óleo de soja, o petróleo, o biodiesel e as fibras de sisal;
- Determinar, através de um planejamento experimental, a influência de algumas variáveis no tratamento da fibra com líquido iônico;
- Obter a condição ótima para adsorção de óleo pelo fio de sisal, dentre as condições avaliadas;
- Estudar a cinética e equilíbrio do processo de adsorção de óleo pelo fio de sisal in natura e tratado com líquido iônico, utilizando modelos de isotermas de adsorção.

CAPÍTULO 2

Revisão Bibliográfica

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A demanda mundial crescente por diferentes tipos de combustíveis, como uma consequência do desenvolvimento econômico, vem acompanhada do crescimento de problemas ambientais gerados devido à exploração e uso desses vários tipos de óleos. Dessa forma, este capítulo apresentará resumidamente esses problemas, seguidos das soluções utilizadas atualmente e de possíveis medidas mitigadoras sustentáveis que vêm sendo estudadas e desenvolvidas.

2.1 DERRAMAMENTO DE ÓLEOS

De acordo com Szewczyk (2006), os óleos são uma mistura altamente complexa composta por grande quantidade de compostos químicos. Suas características físicas, químicas e toxicológicas são fortemente dependentes da sua composição química.

Os óleos podem ser derramados em águas marinhas ou ambientes terrestres devido ao transporte destes combustíveis, ao armazenamento, à exploração e ao descarte inadequado. Uma vez derramados, estes óleos podem sofrer alguns fenômenos como difusão, espalhamento pela superfície atingida, evaporação, emulsificação e biodegradação (FERREIRA, 2006). Os problemas decorrentes desse derramamento dependem de alguns aspectos relacionados ao próprio tipo de óleo e à região onde houve o acidente. O tipo e a quantidade de óleo derramado, além das características climáticas e físicas do local afetado influenciam no grau de impacto causado pelo acidente (XAVIER, 2012). Os principais danos são prejuízos à fauna e flora local, devido à toxicidade do óleo, alterações químicas e físicas no local afetado, perda econômica no setor pesqueiro e de turismo (CERQUEIRA, 2010). Em vista disso, a remediação desse problema exige técnicas precisas e estratégicas, pois a escolha da medida remediadora deve considerar o tipo de região afetada (SALES, 2013).

2.2 ÓLEO DE SOJA

O óleo de soja é extraído da semente de soja e sua principal utilização atualmente é no setor alimentício. Contudo, devido a novas tecnologias que vêm sendo desenvolvidas, este óleo pode ser utilizado também como biocombustível, apresentando a vantagem de ser neutro quanto à produção de CO₂, livre de enxofre, ser abundante e de fonte renovável. O Brasil é o segundo maior produtor de óleo de soja no mundo (18,4%), antecedido pelos Estados Unidos, o qual

produz 35,5% de toda produção mundial. Apesar da incontestável importância desse óleo para a sociedade, o seu uso acarreta, muitas vezes, em problemas para o ambiente terrestre e aquático, devido, principalmente, ao descarte inadequado ((BORTOLUZZI, 2011).

2.3 O PETRÓLEO

O petróleo é uma mistura complexa de substâncias orgânicas, principalmente hidrocarbonetos, de caráter oleofílico, inflamável, com densidade menor do que a água e que pode se apresentar, fisicamente, desde a forma líquida até um estado semi-sólido (ANNUNCIADO, 2005).

O uso do petróleo como principal fonte energética teve início na Primeira Guerra Mundial, a partir da qual esse combustível tornou-se uma importante *commodity* no mercado mundial (COSTA, 2012). Hoje, o petróleo ainda se mantém como um importante gerador de energia, apesar da crescente relevância das fontes energéticas mais limpas e renováveis. A previsão é que esse combustível fóssil se mantenha nessa posição por muitos anos. No Brasil, por exemplo, um estudo (IEA, 2011) aponta um crescimento de 13% no consumo de petróleo, além de indicar que o país será um dos que mais aumentarão a produção deste produto. Esse crescimento da demanda e produção deste combustível acarreta no aumento dos problemas e acidentes decorrentes de todo o processo de exploração, produção e refino do petróleo.

2.4 BIODIESEL

O biodiesel é um biocombustível, sintetizado a partir de vários tipos de óleos, que vindo sendo amplamente estudado como via alternativa aos combustíveis fósseis tradicionais. Segundo Simonelli (2016), o biodiesel é de extrema importância quando se trata de reduzir a dependência dos derivados de petróleo. As principais vantagens do biodiesel em relação ao petróleo e seus derivados residem no fato do primeiro não ser tóxico, ser de fontes renováveis e uma menor emissão de gases poluentes (GOMES, 2012). Apesar disso, problemas ambientais também são causados quando o biodiesel é derramado sobre a superfície terrestre e/ou aquática.

2.5 TÉCNICAS REMEDIADORAS

Inúmeras medidas para reverter esse tipo de acidente são conhecidas atualmente. A escolha pela técnica apropriada dependerá do tamanho do vazamento, da localização, das condições climáticas e do tipo de óleo (ANNUNCIADO, 2005). Processos mecânicos, físicos, químicos e biológicos já são empregados pelas empresas de produção e refinarias de petróleo, os quais visam recuperar, remover ou degradar o petróleo derramado nos oceanos (SANTOS, 2007). Os processos físicos são feitos através do uso de lavagem sob pressão ou remoção da camada superficial da área afetada. Os métodos químicos e biológicos utilizam agentes dispersantes, surfactantes ou microrganismos com o intuito de degradar o óleo, sendo normalmente aplicados em conjunto com os métodos de contenção mecânica. Já os métodos mecânicos têm o objetivo de reter e armazenar o óleo até que este possa ser devidamente tratado posteriormente. Estas técnicas envolvem o uso de barreiras de contenção, materiais sorventes sintéticos e naturais (ANNUNCIADO, 2005).

Dentre esses processos, os mais populares consistem na dispersão natural, na contenção, na queima no local, na adsorção e no uso de detergentes e dispersantes. O uso de materiais adsorventes, nesse contexto, permite que o petróleo seja removido de forma eficiente e seletiva, aliado a um baixo custo e de maneira sustentável, a depender do tipo de material utilizado. Os tipos de materiais adsorventes utilizados podem ser de origem sintética ou natural e são classificados como minerais orgânicos, sintéticos orgânicos e sorventes naturais (SANTOS, 2017). Os materiais sintéticos mais utilizados para remediar problemas de derramamento de óleo são o polipropileno (PP), polietileno (PE) e espumas de poliuretano (PU), os quais apresentam características oleofílicas e hidrofóbicas, ideais para a finalidade em questão. Entretanto, estes sorventes se degradam muito lentamente, acarretando em um novo problema ambiental após o uso para sorção do óleo derramado (WEI et al, 2003). Diante disso, buscou-se materiais alternativos, preferencialmente biodegradáveis, os quais pudessem ser utilizados para sorver o petróleo de forma eficiente, sem gerar problemas ambientais posteriores. Nesse contexto, as fibras vegetais apresentam-se como uma boa alternativa, tendo em vista principalmente o alto poder de sorção de óleo e o baixo custo de seu uso.

2.6 A ADSORÇÃO

A adsorção pode ser definida, de forma geral, como o processo em que uma substância chamada de adsorvato, a qual pode ser sólida, líquida ou gasosa, liga-se, fisicamente ou quimicamente, à superfície de outra substância sólida, conhecida por adsorvente, formando uma película sobre este. Diferentemente do processo de absorção, na adsorção as moléculas do adsorvato permanecem apenas na superfície da substância adsorvente, enquanto que na absorção, o absorvato é dissolvido ou permeia o absorvente (RUTHVEN, 1984).

Os átomos presentes na superfície de uma substância, por não estarem completamente circundados por outros átomos desta mesma substância, permitem ligar-se, superficialmente, a átomos de outras substâncias, as quais serão chamadas de adsorvatos. A natureza do tipo de ligação entre o adsorvente e o adsorvato dependerá da estrutura química dos mesmos, contudo o fenômeno da adsorção pode ser classificado como fisissorção, com interações do tipo van der Waals, quimissorção, com ligações covalentes. A diferença básica entre os dois tipos de adsorção relaciona-se ao tipo de ligação estabelecida entre o adsorvato e o adsorvente, ocorrendo apenas interações físicas entre as substâncias na fisissorção e formação de ligações químicas no caso da quimissorção. Ambos os tipos de adsorção são processos exotérmicos, com diminuição da entropia do sistema, tendo em vista que as moléculas de adsorvato apresentam menor capacidade de movimentação quando se ligam à superfície da substância adsorvente. Contudo, no caso da fisissorção, essa energia é bem menor do que no caso da quimissorção (RUTHVEN, 1984).

Cada vez mais, a técnica de adsorção vem despertando o interesse de pesquisadores, uma vez que esta tem se mostrado bastante eficiente no tratamento de efluentes orgânicos e metais pesados. O tipo de material utilizado neste processo pode ser de origem sintética ou natural. Contudo, são os materiais naturais que vêm sendo foco de inúmeras pesquisas atualmente, pois além de apresentarem alta capacidade de adsorção, são biodegradáveis, obtidos através de fontes renováveis, de baixo custo e amplamente disponíveis no mercado. As fibras, as quais são de origem vegetal, constituem materiais sorventes sustentáveis, o que pode ser justificado devido a sua biodegradabilidade e a possibilidade de reaproveitamento. Além disso, esses materiais são altamente eficientes na adsorção de óleos, devido a sua grande porosidade e natureza hidrofóbica (BRANDÃO et al. 2010). As áreas brasileiras destinadas à atividade

agrícola são bastante extensas e a grande disponibilidade de produção proporciona ao país ampla possibilidade de utilização das fibras naturais como adsorventes. Nesse contexto, a fibra do coco, por exemplo, pode ser amplamente empregada na sorção do petróleo derramado em águas marinhas, visto que a alta produção de coco no Brasil e a quantidade de resíduos gerados neste processo são enormes (CALDAS, 2011).

Alguns pesquisadores desenvolveram estudos sobre a utilização de fibras naturais como adsorventes de petróleo e comprovaram a eficiência técnica e a viabilidade econômica do uso desses materiais para remediar o problema de derramamento de petróleo.

2.6.1 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A cinética de adsorção descreve a velocidade das moléculas do adsorvato da fase fluida para a superfície do adsorvente. Este processo envolve quatro etapas, sendo estas a transferência de massa externa, etapa em que há o deslocamento das moléculas da fase líquida até a superfície do adsorvente, a difusão na superfície, em que a molécula atingiu a superfície do adsorvente, a difusão interna, quando as moléculas difundem-se para o interior dos poros do adsorvente e a reação, em que ocorre a adsorção propriamente dita entre a molécula de adsorvato e o adsorvente.

Existem alguns modelos matemáticos para descrever a cinética de adsorção, sendo os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudosegunda ordem e difusão intraparticular os mais aplicados.

MODELO DE PSEUDOPRIMEIRA ORDEM

No modelo de pseudoprimeira ordem, a etapa limitante do processo é a difusão externa. A equação deste modelo foi proposta por Lagergren (LAGERGREN, 1898) e está representada pela equação 1.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_s - q_t) \quad \text{Eq.1}$$

Onde:

q_e : quantidade adsorvida no equilíbrio (g.g^{-1})

q_t : quantidade adsorvida no tempo t (g.g^{-1})

k_1 : constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem (min^{-1})

MODELO DE PSEUDOSEGUNDA ORDEM

O modelo de pseudosegunda ordem baseia-se na capacidade de adsorção do sólido e traduz o comportamento do fenômeno em toda a faixa de tempo de contato. Segundo estudiosos, esse modelo sugere que a reação química é a fase limitante de todo o processo (HO et al, 1999).

A equação 2 representa o modelo de pseudosegunda ordem.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad \text{Eq.2}$$

Onde:

q_e : quantidade adsorvida no equilíbrio (g.g^{-1})

q_t : quantidade adsorvida no tempo t (g.g^{-1})

k_2 : constante da taxa de adsorção de pseudosegunda ordem (min^{-1})

MODELO DE DIFUSÃO INTRAPARTICULAR

No modelo de difusão intraparticular, derivado da segunda lei de Fick, sugere-se que ocorre adsorção física e as etapas limitantes são a difusão superficial e/ou a difusão interna (WEBER et al, 1963). A equação 3 representa esse modelo cinético.

$$q_t = K_d * t^{0.5} + C \quad \text{Eq.3}$$

Onde:

q_t : quantidade adsorvida no tempo t (g.g^{-1})

k_d : coeficiente de difusão intrapartícula ($\text{g/g.min}^{0,5}$)

C : constante relacionada com a resistência à difusão (g.g^{-1})

2.6.2 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

O equilíbrio de adsorção é atingido no momento que a concentração de adsorvato na fase líquida (C_e) mantém-se constante. Nesse instante, a capacidade (q_e) de adsorção do material adsorvente em questão é máxima. As isotermas de adsorção são curvas que representam a capacidade de adsorção do adsorvente versus a concentração de adsorvato na fase líquida, a uma temperatura constante. As isotermas podem apresentar-se de diferentes formas, como é mostrado na figura 2, as quais indicam importantes características do mecanismo de adsorção (NASCIMENTO et al, 2014).

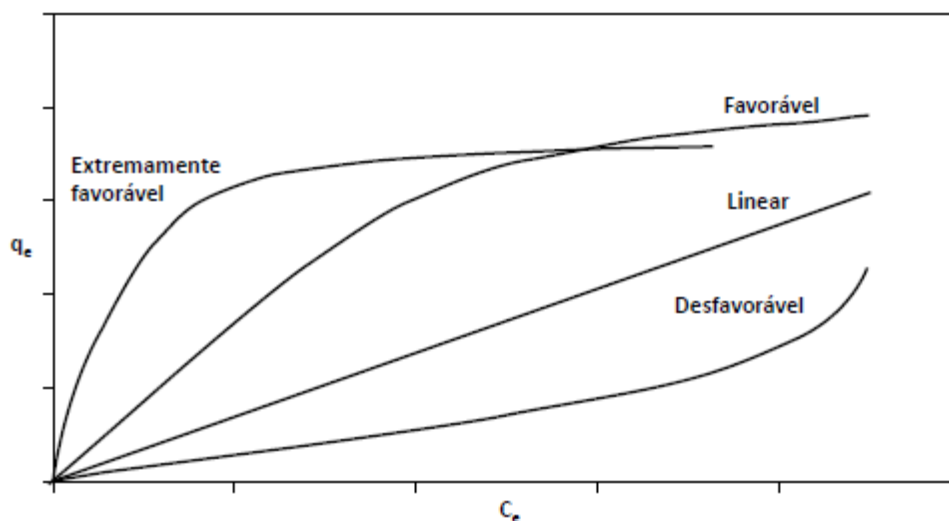


Figura 2. Isotermas de adsorção (Fonte: Nascimento et al, 2014)

A isoterma linear indica uma proporcionalidade direta entre a quantidade de massa adsorvida do adsorvato e a concentração de soluto na fase líquida. A isoterma favorável mostra que em baixas concentrações do adsorvato na fase líquida, há uma taxa alta de adsorção. Já a isoterma desfavorável demonstra que, mesmo para altas concentrações de soluto na fase líquida, a

capacidade de adsorção do adsorvente é baixa. Alguns estudiosos propuseram modelos de equações de isotermas, sendo os modelos de Langmuir e Freundlich os mais utilizados. Neste trabalho, além destes, foram utilizados também os modelos de Sips e Toth, os quais são adaptações dos dois primeiros modelos.

ISOTERMA DE LANGMUIR

O modelo de Langmuir é um dos mais utilizados para descrever o fenômeno da adsorção. Neste modelo, pressupõe-se que há um número definido de sítios ativos na superfície do adsorvente, os quais apresentam energias iguais, podem adsorver apenas uma molécula e as moléculas adsorvidas não interagem entre si. A adsorção, nesse modelo, ocorre em monocamada.

A equação representativa deste modelo é a equação 4.

$$q = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Eq. 4}$$

Onde:

q: quantidade de massa adsorvida por unidade de massa do adsorvente (g.g^{-1})

q_{\max} : capacidade máxima de adsorção do adsorvente (g.g^{-1})

K_L : constante de interação adsorvato/adsorvente (ml.g^{-1})

C_e : concentração de adsorvato no equilíbrio (g.ml^{-1})

ISOTERMA DE FREUNDLICH

O modelo de isoterma proposto por Freundlich é um modelo empírico. Diferentemente do modelo de Langmuir, Freundlich propõe um sólido adsorvivo com superfície heterogênea, cujos sítios ativos apresentam energias diferentes e a adsorção ocorre em monocamadas. A equação 5 representa este modelo.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{Eq. 5}$$

Linearizando a equação 5, obtém-se a equação 6:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{Eq. 6}$$

Onde:

q_e : quantidade de massa adsorvida por unidade de massa do adsorvente (g.g^{-1})

C_e : concentração de adsorvato no equilíbrio (g.ml^{-1})

$1/n$: constante referente à heterogeneidade da superfície

K_F : constante de adsorção de Freundlich ($((\text{g.g}^{-1}) (\text{mL.g}^{-1})^{1/n})$)

ISOTERMA DE SIPS

O modelo de Sips é uma combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich. Sips conseguiu abranger em seu modelo uma grande faixa de concentrações, recaindo no modelo de Freundlich quando aplicado a baixas concentrações e apresentando as características das isotermas de Langmuir, quando o sistema apresenta altas concentrações de adsorvato.

A equação característica do modelo de Sips é representada pela equação 7.

$$q = \frac{q_{ms}(bC)^{1/n}}{1 + (bC)^{1/n}} \quad \text{Eq. 7}$$

Onde:

q : quantidade de massa adsorvida por unidade de massa do adsorvente no equilíbrio (g.g^{-1})

C_e : concentração de adsorvato no equilíbrio (g.ml^{-1})

q_{ms} : capacidade máxima de adsorção de Sips (g.g^{-1})

n : constante de Sips que representa a heterogeneidade do sistema

b : constante de Sips (ml.g^{-1})

ISOTERMA DE TOTH

O modelo de Toth é uma adaptação do modelo teórico de Langmuir. Toth, em seu modelo, minimiza os desvios encontrados entre os valores calculados pelo modelo e os dados

experimentais, além de aplicá-lo a superfícies heterogêneas (TERZYK et al, 2003; KUMAR et al, 2011). A equação 8 representa a isoterma de Toth.

$$q = \frac{q_{mT} C}{\left(\frac{1}{k_T} + C^{m_T}\right)^{1/m_T}} \quad \text{Eq. 8}$$

Onde:

q: quantidade de massa adsorvida por unidade de massa do adsorvente no equilíbrio (g.g⁻¹)

C_e: concentração de adsorvato no equilíbrio (g.ml⁻¹)

q_{mt}: capacidade máxima de adsorção de Toth (g.g⁻¹)

m_T: constante de Toth que indica o grau de heterogeneidade da superfície

k_T: constante de equilíbrio de Toth (ml.g⁻¹)

2.7 FIBRAS VEGETAIS

As fibras vegetais podem ser obtidas a partir de várias partes da planta, como da folha, do caule, do fruto e da semente. Normalmente, as fibras são classificadas de acordo com sua origem, já que podem ser extraídas não só a partir de plantas, mas também de animais e minerais. A depender do tipo de planta e da parte da qual a fibra é extraída, da idade e de quando foi colhida a planta, juntamente com o tipo de solo onde esta foi plantada, as fibras vegetais apresentarão características diferentes (JOSEPH et al, 2000; MOHANTY et al, 2000). Essa diversidade de tipos de fibras, com inúmeras propriedades diferentes, permite que estas sejam amplamente utilizadas em diversas aplicações, como em inúmeros tipos de compósitos. As fibras vegetais são compostas basicamente por três macromoléculas, a celulose, a hemicelulose e a lignina. O percentual dessas macromoléculas em cada espécie de fibra é diferente, conferindo propriedades específicas a cada uma das fibras. A celulose é uma macromolécula orgânica, de cadeia linear, cuja unidade polimérica é a molécula de glicose, a qual contém, cada uma, três grupos hidroxila. Esses grupos são responsáveis pela formação de ligações de hidrogênio entre as moléculas de celulose e também com outras moléculas, como a de água. Essas ligações influenciam amplamente na estrutura cristalina das fibras vegetais, como também em outras propriedades como a higroscopicidade das fibras, que é a capacidade dos materiais em geral adsorverem água. Cadeias de celulose são formadas pela associação

linear dessas moléculas, gerando o que se conhece por microfibrilas de celulose. Essas microfibrilas participam da formação da parede celular da planta, a qual possui regiões cristalinas e regiões amorfas a depender da ordenação das cadeias de celulose. (THOMAS et al, 2011, BORGES, 2015). Quanto mais ligações de hidrogênio formadas entre as moléculas de celulose e, conseqüentemente, mais ordenadas as cadeias de celulose, maior será a quantidade de regiões cristalinas. Como o índice de cristalinidade está diretamente relacionado à resistência mecânica de um material, as fibras vegetais ricas em celulose apresentam uma boa resistência mecânica. (PAIVA et al, 2000). A hemicelulose é formada por açúcares de 5 ou 6 anéis carbonatos, as unidades poliméricas. Essa macromolécula, assim como a celulose, também possui grupos hidroxilas que são responsáveis pela formação de ligações de hidrogênio. Dessa forma, a presença de moléculas de hemicelulose na fibra vegetal também contribui para uma maior higroscopicidade da fibra (THOMAS et al, 2011, BORGES, 2015). A lignina é uma macromolécula com estrutura altamente complexa. Este composto é formado por anéis aromáticos juntamente com elementos alifáticos, apresentando os grupos funcionais hidroxila, carbonilas e carboxilas. Essa complexidade das moléculas de lignina acarreta em um alto peso molecular e torna a molécula amorfa, além de ser responsável pela sua hidrofobicidade e rigidez das fibras vegetais. (THOMAS et, 2011, BORGES, 2015).

2.8 A FIBRA DE SISAL

A fibra de sisal é extraída da planta *Agave sisalana*, da família *Agavaceae*, cujo cultivo é feito principalmente na região semi-árida. Os estados da Bahia e da Paraíba destacam-se como os maiores produtores de sisal no Brasil. Nesse contexto, a Bahia possui o maior polo produtor e industrial de sisal do mundo, o qual fica localizado na cidade de Conceição de Coité. A maior parte do sisal é destinada para o mercado externo, seja na forma de fibra bruta ou manufaturada (EMBRAPA, 2015). A figura 3 representa uma plantação de sisal.



Figura 3. *Agave sisalana* (Fonte: EMBRAPA, 2015)

A fibra de sisal é predominantemente extraída das folhas dessa planta, sendo utilizada amplamente na indústria de fabricação de cordas, fios e tapetes. (MATOS, 2011). Citando Matos (2011), “ o cultivo de *A. sisalana*, cujo ciclo varia entre 8 e 10 anos, o primeiro corte é realizado aproximadamente aos 36 meses após o plantio, no qual podem ser colhidas de 50 a 60 folhas/planta. Nesta primeira colheita, 30 a 40% são folhas curtas, impróprias para a cordoaria enquanto, que nas colheitas subsequentes, são retiradas cerca de 30 folhas/planta. As operações de corte, enfeixamento, transporte e desfibramento devem ser sincronizados, de modo que as folhas cortadas sejam beneficiadas no mesmo dia, para evitar o murchamento, o que dificulta o desfibramento e causa depreciação da fibra.”

2.9 TRATAMENTOS QUÍMICOS DAS FIBRAS VEGETAIS

Um obstáculo no uso das fibras vegetais como adsorventes é a hidrofiliabilidade destas, devido ao teor principalmente das moléculas de hemicelulose. Dessa forma, com a intenção de alterar a estrutura química destes materiais e torná-los mais hidrofóbicos, muitos pesquisadores estudaram formas de tratamento das fibras vegetais (CIACCO et al, 2010, ARSYAD et al,

2015, ALBINANTE et al, 2013). Os tratamentos tradicionais mais utilizados com esse fim são a mercerização e a acetilação.

A mercerização utiliza uma solução alcalina para tratar a fibra, removendo boa parte da hemicelulose e uma pequena parcela da lignina, além de facilitar a retirada de impurezas e extrativos da superfície da fibra (GASSAN et al, 1999, TAHERZADEH et al, 2008).

A acetilação consiste no tratamento da fibra utilizando uma solução de ácido acético, anidrido acético ou cloreto de acetila com um solvente, que pode ser o benzeno ou ácido acético. Em algumas situações, o ácido sulfúrico é utilizado como catalisador da reação. Durante o tratamento, os grupos acetilas combinam-se com as hidroxilas presentes nas fibras, gerando os grupos acetato. Isso torna a fibra mais hidrofóbica, contribuindo para um aumento na capacidade de sorção de óleos por este material lignocelulósico (ALMEIDA, 2007, NWANKWERE et al., 2011). Contudo, os agentes químicos utilizados nesses tratamentos tradicionais acarretam desvantagens como a toxicidade, agressividade sobre as fibras e alto custo.

Nesse cenário, os líquidos iônicos apresentam-se como uma nova opção de tratamento químico de fibras vegetais, destacando-se pela baixa volatilidade, estabilidade térmica, além da possibilidade de ajuste de propriedades, como polaridade e miscibilidade.

Os líquidos iônicos são sais orgânicos fundidos que apresentam ponto de fusão abaixo de 100°C (SEDDON, 1997; WASSERSCHIED et al, 2002). Em 1914, o primeiro líquido iônico foi sintetizado por Walden, o nitrato de etilamônio, cujo ponto de fusão é de 12°C (WASSERSCHIED et al, 2002). Durante a década de 70, estes líquidos foram bastante utilizados como catalisadores em reações orgânicas (CONSORTI et al, 2001).

Mais recentemente, pesquisas realizadas apontam a eficiência dos líquidos iônicos na dissolução e modificação da celulose (ROCHA et al, 2014), sendo poucos, entretanto, os estudos do uso de líquidos iônicos para tratar adsorventes naturais. Segundo Badgujar e Bhanager (2015), alguns fatores regem o comportamento da biomassa lignocelulósica em líquido iônico, como temperatura, composição, tempo, o tipo de cátion e ânion do líquido e a viscosidade. A combinação dessas variáveis pode favorecer ou dificultar a ação do LI sobre a biomassa em questão. Tendo em vista isso e a escassez de estudos sobre tratamento de fibras vegetais com LI para adsorver óleos, é que se fazem necessárias pesquisas nessa área.

2.10 TRABALHOS DE ADSORÇÃO DE ÓLEOS COM FIBRAS

Em vista do que foi apresentado, percebe-se a grande importância dessa problemática do derramamento de diferentes de óleo no ambiente, seja ele aquático ou terrestre. Nesse cenário, a sociedade científica mostra-se extremamente engajada em buscar alternativas técnica, econômica e ambientalmente viáveis para solucionar este problema ambiental.

Tabela 1. Trabalhos científicos acerca do derramamento de óleos e as medidas mitigadoras

AUTOR PRINCIPAL	ANO	FOCO PRINCIPAL DO TRABALHO
ANNUNCIADO	2005	Avaliação da capacidade de sorção de petróleo por diferentes tipos de fibras vegetais
SANTOS	2007	Avaliação da performance de biomassa na adsorção de hidrocarbonetos leves
OLIVEIRA	2010	Estudo do uso de fibras lignocelulósicas na sorção de diesel e biodiesel
LOPES	2010	Estudo do efeito da acetilação na fibra de sisal
BRANDÃO	2010	Uso do bagaço de cana para adsorver hidrocarbonetos
CIACCO	2010	Acetilação e mercerização da fibra de sisal
CALDAS	2011	Uso do resíduo do coco verde como adsorvente de petróleo de derramado

WANG	2012	Estudo do processamento da celulose em líquido iônico
------	------	---

LI	2013	Remoção de óleo da água através de resíduos de casca de chifre tratados com líquido iônico
----	------	--

ROCHA	2014	Uso de líquidos iônicos práticos no pré tratamento de biomassa lignocelulósica
-------	------	--

BORGES	2015	Avaliação da capacidade de sorção da fibra de bananeira na sorção de petróleo
--------	------	---

ARSYAD	2015	Avaliação do tratamento químico na superfície da fibra de coco
--------	------	--

BADGUJAR	2015	Avaliação de parâmetros que influenciam na dissolução da celulose em líquidos iônicos
----------	------	---

RAHMAN	2016	Estudo da dissolução da fibra de palma em líquido iônico
--------	------	--

SANTOS	2017	Estudo da sorção de petróleo por resíduos de fibras de coco e sisal e a modelagem cinética e de equilíbrio dessa adsorção
--------	------	---

ABDELWAHAB	2017	Uso de fibras de palma modificadas para sorção de diferentes tipos de óleos
------------	------	---

2.11 CONSIDERAÇÕES

Além destes trabalhos na literatura citados na tabela 1, há inúmeros outros referentes ao tema em questão. Analisando o que já foi estudado pela sociedade científica e sabendo da importância desses estudos, é que foi definido o foco do estudo do presente trabalho.

Em virtude dos inúmeros tipos de óleos existentes e suas diferentes características físico-químicas, optou-se pelo estudo de três tipos de óleos, sendo estes o óleo de soja, petróleo e o biodiesel. O óleo de soja foi utilizado como um “óleo modelo”, com o qual foram realizados os testes preliminares e na etapa de planejamento experimental. A escolha pelo óleo de soja levou em consideração o baixo custo, a facilidade de aquisição, suas características físico-químicas intermediárias entre o biodiesel e o petróleo, além de sua conveniência e adequação para que os objetivos deste trabalho fossem atingidos.

A fibra de sisal foi escolhida devido à sua boa capacidade de adsorção de óleos relatadas em outros trabalhos. Além disso, a sua abundância na região da Bahia também foi um aspecto determinante nessa escolha. Diferentemente de outros trabalhos, como foi o caso do de Santos (2017), na pesquisa presente utilizou-se a fibra de sisal em forma de fios, visando avaliar o grau de influência da área superficial no processo de adsorção. Essa forma de uso da fibra, a depender da capacidade de sorção obtida, facilitaria bastante no desenvolvimento posterior de materiais não tóxicos capazes de remover, de forma eficiente, óleos derramados no ambiente.

Neste trabalho, buscou-se também uma forma alternativa de tratar quimicamente a fibra vegetal, tendo em vista que, apesar de muito eficientes, os tratamentos tradicionais, como acetilação e mercerização, são realizados em condições muito severas para as fibras e perigosas ao pesquisador. Diante disso, decidiu-se estudar o uso de líquido iônico para este fim, visto que na literatura, este solvente alternativo é capaz de modificar a estrutura química de materiais lignocelulósicos.

Estes estudos científicos, contudo, pouco se referem ao uso dessas biomassas tratadas com líquidos iônicos como adsorventes de óleos derramados.

Diante disso, criou-se o interesse em estudar o uso da fibra de sisal tratada com líquido iônico na sorção de alguns tipos de óleos, os quais são comumente derramados no meio ambiente, acarretando a produção deste trabalho.

CAPÍTULO 3

Metodologia e Materiais

3. METODOLOGIA E MATERIAIS

Esta seção apresentará como foram realizados os principais experimentos da presente pesquisa, gerando os resultados que serão mostrados e discutidos em seguida.

3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS

O óleo de soja utilizado em todos os experimentos, ao longo da pesquisa, foi obtido comercialmente em postos de venda tradicionais. Estas amostras de óleo de soja foram misturadas com o objetivo de gerar uma mistura homogênea, a qual pudesse ser utilizada em todos os ensaios futuros. Esta mistura foi armazenada em frascos tipo âmbar e mantida à temperatura ambiente. O óleo de soja funcionou como um “óleo modelo” nesta pesquisa, sendo utilizado em todos os testes iniciais e também no planejamento experimental, o qual será explicado mais adiante. Esse óleo foi caracterizado quanto à viscosidade e densidade no laboratório de termodinâmica aplicada. Para tanto, foram utilizados um viscosímetro Brookfield DVIII Ultra e um densímetro da Anton Paar DMA-4500. Os dados de viscosidade e densidade foram obtidos à temperatura de 30°C, a mesma utilizada nos ensaios de sorção.

O petróleo utilizado nesta pesquisa foi utilizado anteriormente no trabalho de outra aluna de mestrado (SANTOS, 2017) e já estava armazenado no Laboratório de Termodinâmica Aplicada. Este petróleo foi fornecido por uma unidade da Petrobras, em Sergipe, e foi caracterizado quanto à viscosidade e densidade por Santos (2017) em seu projeto de mestrado. Estes dados foram obtidos no Laboratório de Petróleo e Gás do IBTR.

O biodiesel foi sintetizado no Laboratório de Separação da UFBA, utilizando como base o óleo de soja já mencionado neste trabalho. Para a produção de cada 100ml de biodiesel, foram utilizados 46,40 ml de metanol e 1g de KOH, à temperatura de 30°C e o tempo de reação de 30 min. As figura 2 e 3 representam alguns momentos do processo dessa síntese.



Figura 2. Reação de síntese do biodiesel



Figura 3. Separação e decantação de fases entre o biodiesel e glicerol

3.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Um planejamento experimental do tipo fatorial completo 2^2 foi utilizado para avaliar o efeito dos parâmetros temperatura e concentração do líquido iônico [2HEA][Ac] sobre o tratamento da fibra de sisal, gerando como variável resposta a sorção do óleo de soja pela fibra. Os valores máximos e mínimos testados das variáveis estão representados na tabela 1. Além desses pontos, foram feitos experimentos no ponto central, em triplicata, o que fornece uma estimativa interna do erro puro dos experimentos, dispensando replicatas dos experimentos nos níveis extremos.

Tabela 1. Planejamento estatístico experimental

Experimento	Temperatura (°C)	Composição (%)
1	80 (+)	5 (-)
2	30 (-)	5 (-)
3	30 (-)	75 (+)
4	80 (+)	75 (+)
5	55 (0)	40 (0)
6	55 (0)	40 (0)
7	55 (0)	40 (0)

O tratamento da fibra foi feito em um banho termostático, por 2 horas, para cada uma das condições mostradas na tabela 1, com a imersão de certa quantidade de fibra (ROCHA et al, 2014) na solução de líquido iônico e água destilada. Decorrido o tempo do tratamento, as fibras foram lavadas com água destilada até que esta apresentasse pH neutro. Por fim, as fibras tratadas foram colocadas em estufa, a 60°C, por 24 horas. A resposta deste planejamento

experimental foi a sorção de óleo pela fibra tratada, em que uma solução de 90ml de água destilada, 10 ml de óleo de soja e 0,5g da fibra foi colocada no banho finito termostático, a 30°C por 1 hora. A massa da fibra foi pesada antes e depois do processo de sorção, sendo esta calculada através da equação 9.

$$S = \frac{(m_{final} - m_{inicial})}{m_{inicial}} \quad \text{Eq.9}$$

3.3 TRATAMENTO DA FIBRA DE SISAL

Finalizado o planejamento experimental, foi possível obter as melhores condições de tratamento da fibra de sisal com o líquido iônico [2HEA][Ac]. De posse dessas informações, o tratamento da fibra de sisal foi realizado em um banho termostático, por 2 horas, na temperatura e concentração de LI escolhidas com base no resultado do planejamento experimental. Após as duas horas imersas na solução de LI, as fibras foram lavadas com água destilada até que esta apresentasse pH neutro, sendo, posteriormente, secas em estufa, a 60°C, por 24 horas. As figuras 4 e 5 ilustram esse tratamento químico.

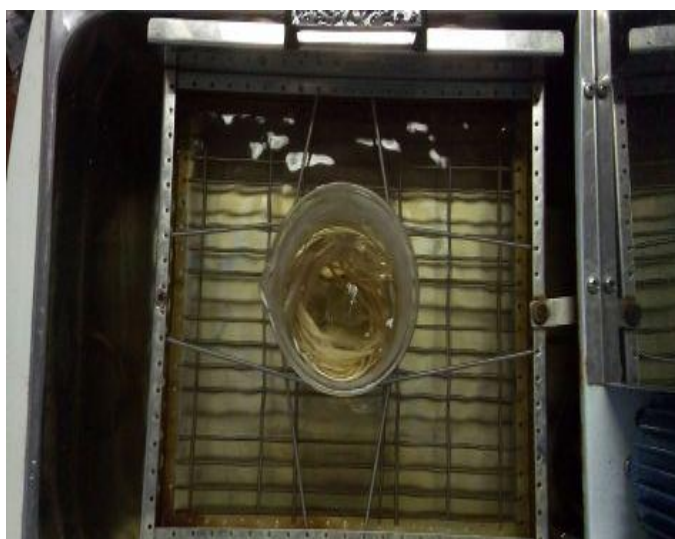


Figura 4. Tratamento do fio de sisal com LI

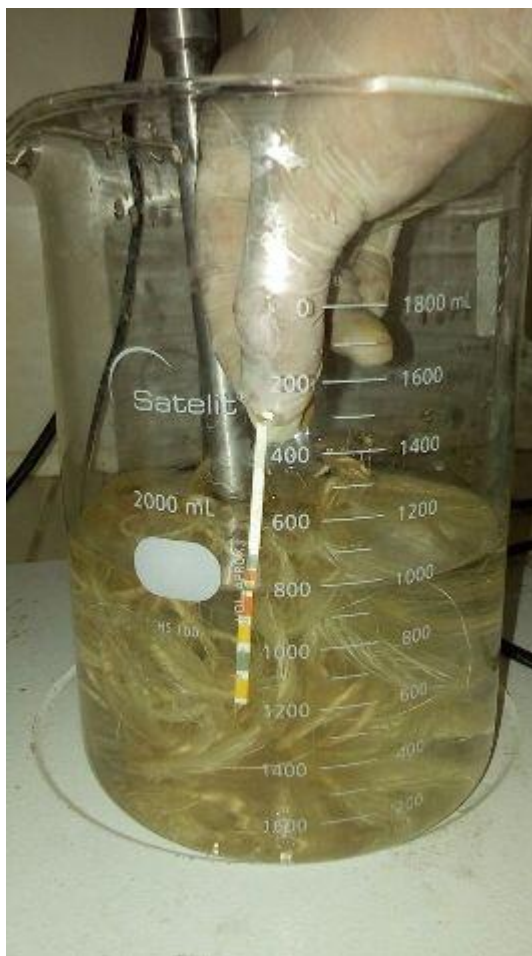


Figura 5. Lavagem da fibra após tratamento químico

3.4 CARACTERIZAÇÃO DA FIBRA

3.4.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA

A análise de composição química foi realizada utilizando-se a metodologia NREL (SLUITER et al., 2012) para as fibras não tratadas e as tratadas na condição escolhida para o tratamento químico. Esta metodologia é dividida em algumas etapas, as quais são: hidrólise ácida, determinação da lignina, determinação do teor de cinzas e extrativos, determinação de carboidratos.

Na hidrólise ácida, foi pesada 0,3 gramas da fibra de sisal e colocadas em tubos de ensaio, nos quais foram acrescentados 3mL de ácido sulfúrico 72% em cada tubo. Os tubos foram colocados em um banho termostático a 30°C por 60 min, com agitação a cada 5-10 min, sem removê-las do banho. Posteriormente, os tubos foram removidos do banho e o conteúdo

transferido para Erlenmeyers, onde concentração ácida do meio foi reduzida para 4%, utilizando para isso, 84 mL de água destilada. Após isso, os Erlenmeyers foram autoclavados por 1 h à 121°C. Após a descompressão da autoclave, os frascos foram retirados e resfriados à temperatura ambiente, antes da remoção do papel alumínio, sendo a mistura reacional filtrada e a solução resultante, hidrolisada, guardada para análises posteriores de lignina solúvel e carboidratos (SLUITER *et al.*, 2012). Na determinação de lignina, o material insolúvel retido no cadinho foi lavado com água destilada em abundância e seco em estufa a 105°C até massa constante (SLUITER *et al.*, 2012). Já a lignina solúvel foi determinada pela medida de absorbância em espectrofotômetro UV/Visível. A amostra foi diluída de forma tal que o valor de absorbância ficasse entre 0,7 e 1,0. A lignina total foi encontrada pela soma dos valores da lignina solúvel e insolúvel. Para a determinação dos extrativos, pesou-se 5,00 g da amostra seca em um cartucho de extração, o qual foi inserido no tubo de extração do soxhlet. Ao balão de vidro adicionou-se 200 mL de água. A extração com água só foi finalizada quando o solvente em torno do cartucho de extração ficou incolor. Após extração com água, a amostra foi novamente submetida à extração, utilizando aproximadamente 200 mL de álcool etílico em cada balão. A extração foi mantida até desaparecimento total da coloração. Finalizada a extração, os sólidos foram transferidos para um funil de Buchner, lavados com aproximadamente 100 mL de etanol, filtrados à vácuo e secos em estufa a 105°C até massa constante. (SLUITER *et al.*, 2005b). A análise final foi feita em um cromatógrafo líquido, que é a determinação dos carboidratos. Alíquotas do hidrolisado ácido obtido, foram neutralizados com carbonato de cálcio a pH entre 5-6 e filtrados diretamente em vials utilizando cartuchos Sep-Pak C18 (Waters), para a remoção de compostos aromáticos e, então, injetadas diretamente no cromatógrafo, equipado com detector de índice de refração, utilizando para análise uma coluna Supelcogel – Pb, 30 cm x 7.8 mm, partícula 9 µm, equipada com pré-coluna. Como fase móvel foi empregado água deionizada com fluxo de 0,5 mL/min, a 85°C. As concentrações de açúcares provenientes da hidrólise da celulose e hemicelulose foram determinadas a partir de curvas de calibração obtidas com soluções padrão dos compostos puros de diferentes concentrações (SLUITER *et al.*, 2012).

Essa caracterização foi realizada em Aracaju, em parceria com o professor Álvaro Silva Lima, na UNIT. Registros dessa etapa da pesquisa estão representados nas figuras 6 a 8.

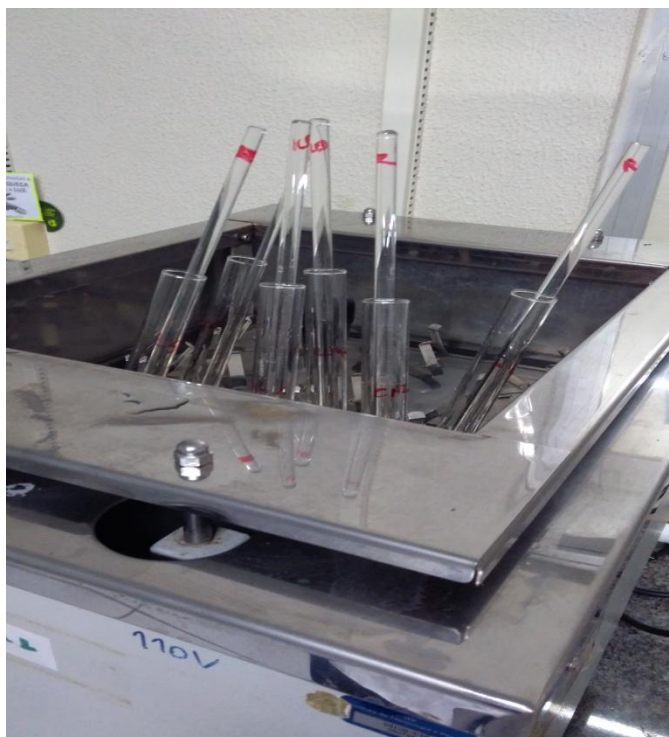


Figura 6. Hidrólise ácida



Figura 7. Resfriamento das amostras à temperatura ambiente



Figura 8. Extração

3.4.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A caracterização morfológica dos materiais em geral pode ser feita mediante a utilização da técnica de microscopia, a qual permite que a estrutura superficial da amostra seja avaliada. No presente trabalho, foram realizadas as análises do sisal não tratado e do tratado com LI. Estas foram realizadas no IFBA, em um microscópio eletrônico de varredura, marca Tescan e modelo Vega3 LMU.

3.4.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

As análises de espectroscopia das fibras de sisal tratadas e não tratadas foram realizadas na UFBA, sob a forma de pastilhas prensadas com KBr, em um espectrofotômetro da marca Shimatzu IR PRESTIGE-21, com varredura 4000 a 400 cm^{-1} . Os dados de absorbância foram apresentados no capítulo de discussões deste trabalho.

3.5 CINÉTICA E EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

Os experimentos de cinética e equilíbrio de sorção foram feitos de forma semelhante aos testes de sorção do planejamento experimental, em um banho termostático Dubnoff modelo Q226M1. Para a cinética de adsorção, a fibra era mantida em contato com o óleo por diferentes tempos (5 a 90 min), enquanto no equilíbrio variou-se a quantidade de óleo na solução (1 a 10 ml). Estes testes foram feitos com a fibras tratadas e não-tratadas e a sorção foi calculada em todos os casos através da equação 9. Esses testes têm o objetivo de avaliar o mecanismo do processo de adsorção que ocorre entre a fibra e óleo, além de mensurar a quantidade máxima de óleo que pode ser adsorvido.

CAPÍTULO 4

Resultados e Discussões

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo apresenta e discute os resultados obtidos durante o desenvolvimento da pesquisa em questão. A princípio, os dados do planejamento experimental, realizado para o tratamento da fibra de sisal, foram apresentados, seguidos da caracterização dos óleos utilizados e da fibra de sisal tratada e não tratada. Em seguida, os dados de cinética e equilíbrio de adsorção, dos óleos trabalhados e das fibras tratadas e não tratadas, foram apresentados e modelados.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS

Os óleos estudados neste trabalho foram caracterizados quanto à viscosidade e à densidade, à temperatura de 30°C. Os resultados encontrados estão expressos na tabela 2.

Tabela 2. Caracterização dos óleos

	Viscosidade (cP)	Densidade (g/cm ³)
Óleo de soja	41,016	0,9134
Petróleo	14,8	0,8658
Biodiesel	11,616	0,8050

Os valores de viscosidade e densidade do petróleo foram obtidos por Santos (2017), em seu trabalho de mestrado.

Com base na tabela 2, percebe-se o biodiesel é o menos viscoso entre o três óleos. Isso irá influenciar na cinética de adsorção, como será apresentado na parte dos resultados de cinética neste trabalho.

4.2 PLANEJAMENTO ESTATÍSTICO EXPERIMENTAL

Como já foi dito anteriormente, foi realizado um planejamento estatístico experimental com o intuito de analisar qual a melhor condição experimental, dentre as avaliadas, para o tratamento da fibra de sisal com líquido iônico.

Na tabela 3 é possível observar a resposta sorção de óleo para cada combinação dos fatores (temperatura e composição) analisados.

Tabela 3. Resposta do planejamento experimental

Ensaio	Temperatura (°C)	Composição (%)	Sorção (%)
1	80 (+)	75 (+)	93,32
2	80 (+)	5 (-)	65,39
3	30 (-)	75 (+)	61,25
4	30 (-)	5 (-)	52,67
5	55 (0)	40 (0)	68,68
6	55 (0)	40 (0)	64,73
7	55 (0)	40 (0)	66,14

Os valores de sorção presentes na tabela 3 foram comparados entre si e à sorção de óleo pela fibra sem tratamento (74,75%) e, então, foi possível perceber que a condição experimental 80°C/75% apresentou a melhor resposta dentre todas as condições testadas, além de um valor maior que o da sorção da fibra não tratada. A partir disso, pode-se inferir que o tratamento da fibra de sisal com o LI utilizado apresentou um bom resultado, demonstrando a viabilidade do uso de líquidos iônicos no tratamento superficial de fibras vegetais, para torná-las mais hidrofóbicas. Contudo, faz-se necessário um estudo mais aprofundado do uso de LIs para o tratamento de fibras, o que envolve a avaliação de inúmeros outros fatores importantes para

esse processo como o tipo de cátion e ânion do LI, o tamanho das moléculas, a viscosidade, tempo de tratamento, agitação, dentre outros (BADGUJAR et al, 2015).

Os resultados fornecidos pelo planejamento experimental foram admitidos devido à significância estatística deste, a qual foi comprovada pela relação $F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$ ($18,0638 > 6,9442$). Dessa forma, foi possível plotar as superfícies e curvas de contorno para este planejamento experimental, além de fazer a regressão dos pontos experimentais.

A seguir, encontra-se a equação gerada para o sistema trabalhado, a qual obteve um bom fator de correlação ($R^2=0,9233$).

$$S = 63,65 + 11,20 * T + 16,42 * T * C \quad \text{Eq. 10}$$

Esta equação permite prever resultados de sorção para valores não testados experimentalmente das variáveis, dentro da faixa trabalhada, razão pela qual é chamada de equação empírica.

Como já foi explicado, o planejamento experimental permite também avaliar o efeito das variáveis sobre a resposta estudada. Nesse caso, inferiu-se que a variável temperatura e a interação entre temperatura e concentração de líquido iônico foram estatisticamente significativas, pois os p-valores foram menores que 0,05. A tabela 4 mostra os p-valores para as variáveis avaliadas.

Tabela 4. p-valor das variáveis

Fatores	p-valor
Temperatura	0,042866
Composição	0,990554
Temperatura x Composição	0,015688

Este resultado pode ser ratificado através da figura 9.

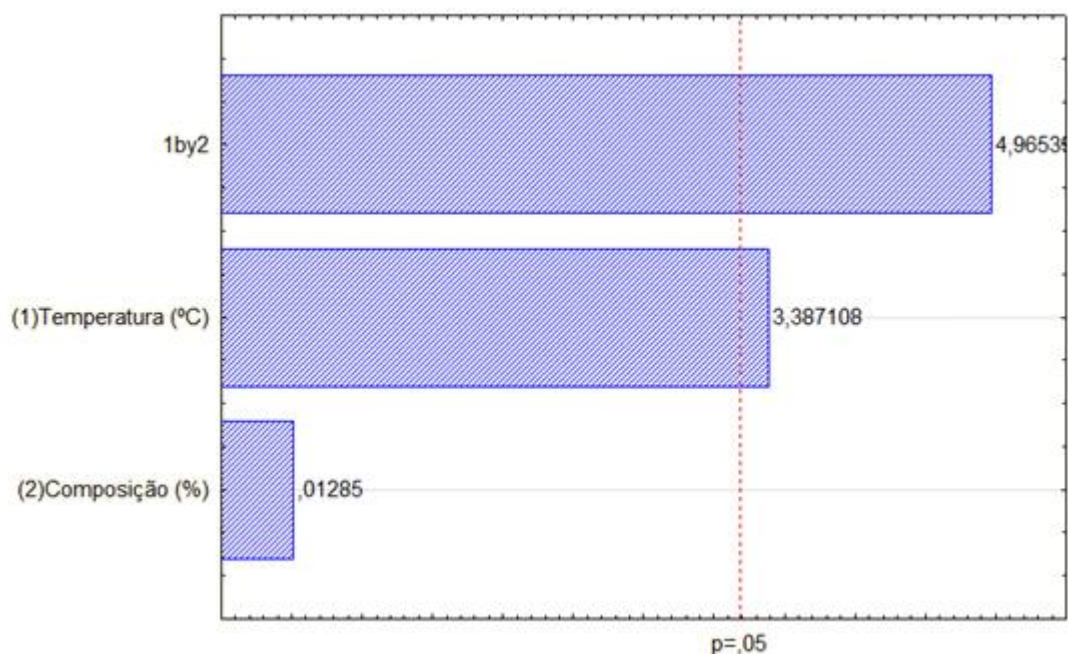


Figura 9. Gráfico de Pareto

Com base na figura 9, conclui-se que a interação da temperatura e composição apresenta um efeito muito mais significativo que a variável temperatura isolada. Sendo assim, para estudos futuros e mais minuciosos sobre o tratamento de fibras vegetais com LIs, que considerem apenas estas duas variáveis, a combinação destas será de extrema importância para a avaliação dos resultados. No caso presente, a fibra de sisal tratada com o [2HEA][Ac] mostrou os melhores resultados de sorção de óleo em condições de altas temperaturas e composições, como pode ser comprovado pelos gráficos de curvas de níveis e superfície de resposta a seguir.

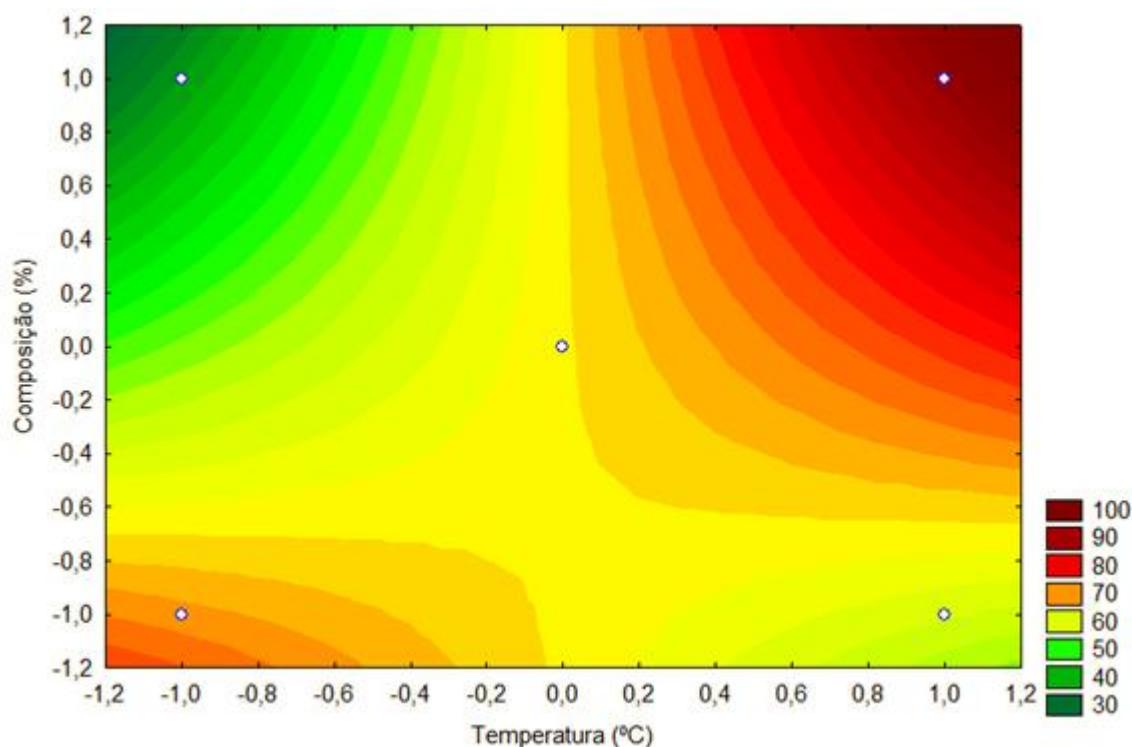


Figura 10. Curvas de nível do tratamento de sisal com [2HEA][Ac]

Conforme a literatura, líquidos iônicos foram utilizados na dissolução de componentes de fibras vegetais em temperaturas e composições maiores que as testadas neste trabalho (ROCHA et al, 2014). Contudo, essas condições são muito agressivas à fibra, além de oferecerem mais riscos a quem manuseia e com custos mais altos. Nesse contexto, o presente trabalho demonstrou que condições mais brandas no tratamento de fibras vegetais com LI podem apresentar bons resultados.

4.3 CACTERIZAÇÃO DA FIBRA DE SISAL

A caracterização da fibra de sisal, não tratada e tratada com o LI na melhor condição encontrada neste trabalho (75%, 80°C), foi feita aplicando as seguintes técnicas: microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e análise de composição química.

4.3.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As figuras 11 e 12 representam as imagens microscópicas da superfície de ambas as amostras.

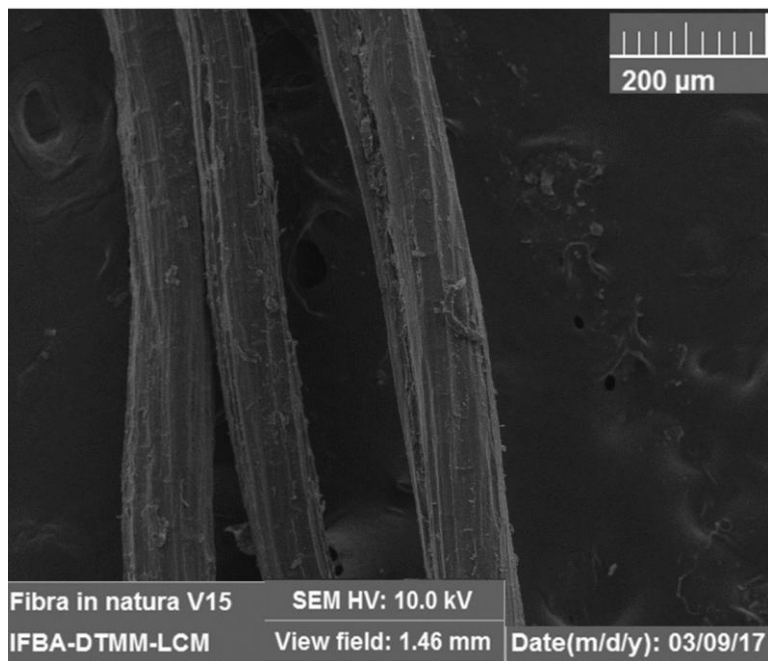


Figura 11. MEV do sisal sem tratamento

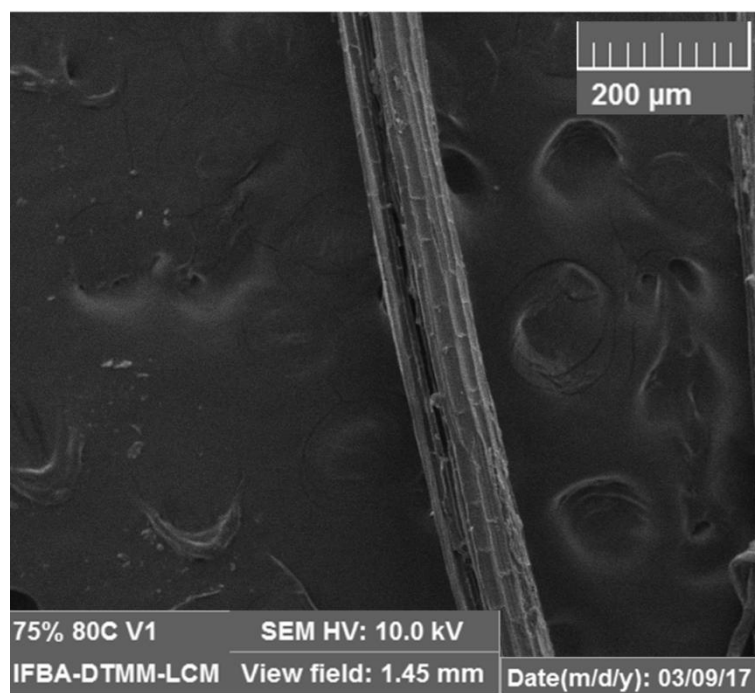


Figura 12. MEV do sisal tratado

Com base nas figuras 11 e 12, é possível notar que a superfície da fibra não tratada possui uma aparência mais lisa que a da fibra tratada. Esse fato deve-se à exposição da estrutura fibrilar do sisal após o tratamento superficial, no qual ceras e impurezas são removidas da superfície da fibra. Essa alteração morfológica favorece o aumento da sorção de óleo, visto que a região hidrofóbica da fibra torna-se mais acessível.

4.3.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

A espectroscopia de infravermelho é bastante utilizada para a identificação de compostos químicos, assim como para elucidar a composição química de uma mistura complexa. Para tanto, essa técnica baseia-se na vibração específica das ligações químicas dos compostos. Na figura 13, são apresentados os espectros da fibra de sisal não tratada e tratada com LI.

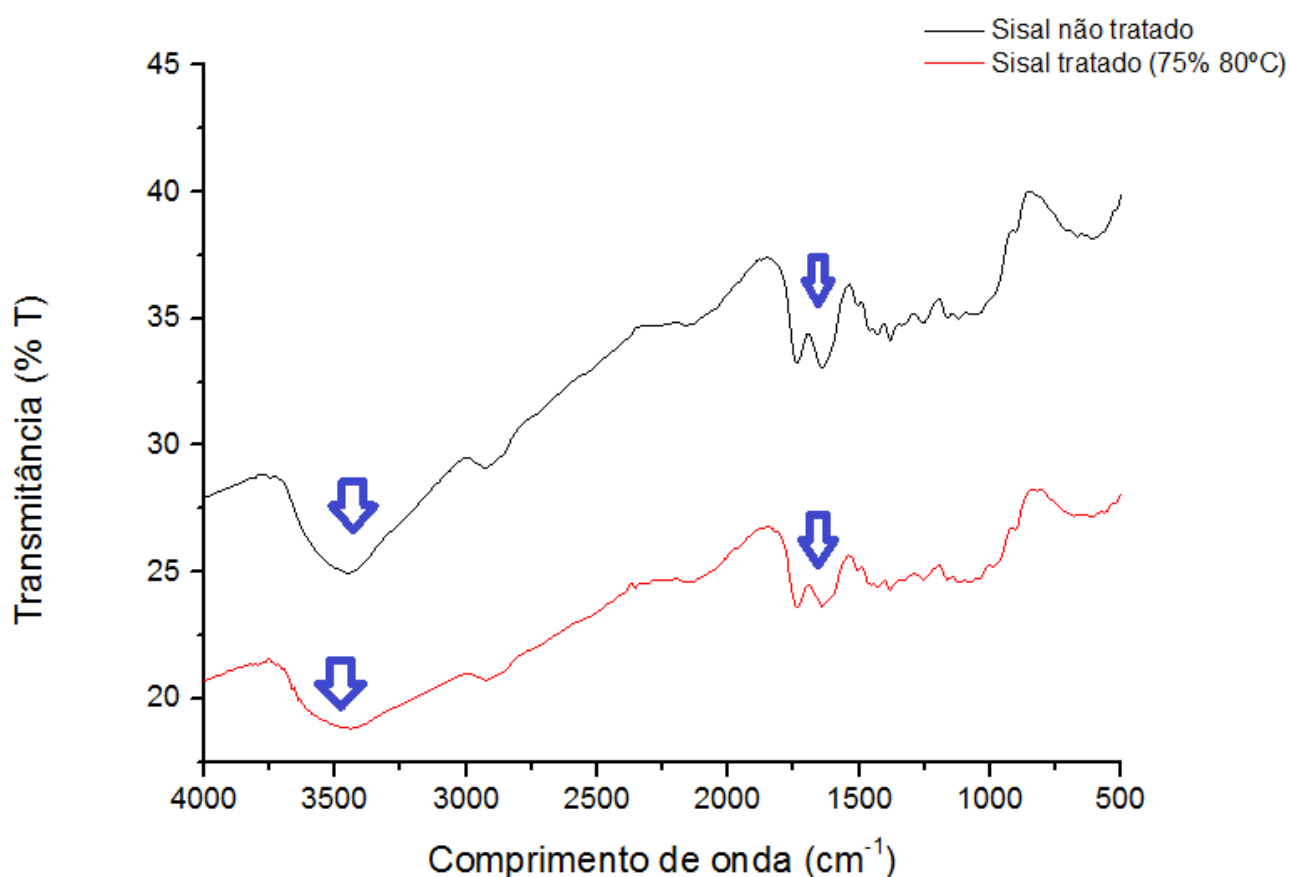


Figura 13. FTIR da fibra de sisal

Analisando a figura 13, é possível notar a banda de absorção associada ao grupo O-H (3350 cm^{-1}) em ambos. Contudo, nota-se uma maior definição, nesse comprimento de onda, do espectro da fibra não tratada, indicando uma presença maior de hidroxilas nesta fibra. Este fato indica que parte das hidroxilas disponíveis da hemicelulose interagiu com o LI, gerando novos grupos funcionais. Outro possível indício da interação entre a hemicelulose e o LI deve-se a banda de absorção do grupo carbonila (1650 cm^{-1}), a qual está bem mais definida no espectro da fibra não tratada. Isso demonstra que o LI utilizado neste trabalho tem potencial para dissolver a hemicelulose, principal componente responsável pela hidrofilicidade da fibra.

4.3.3 ANÁLISE DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA

A composição química das fibras de sisal tratadas e não-tratadas está expressas na tabela 4.

Tabela 4. Composição química do sisal não tratado e tratado com [2HEA][Ac]

Composição química (%)					
Fibra	Celulose	Hemicelulose	Lignina	Extrativos	Cinzas
Sisal não tratado	52,88	14,65	21,98	7,13	1,55
Sisal tratado (75% LI, 80°C)	54,24	11,88	22,86	6,78	1,23

Comparando-se os valores dos componentes químicos do sisal não tratado e tratado, é possível notar que o tratamento químico com o líquido iônico [2HEA][Ac] não provocou uma grande modificação química na fibra, visto que as composições dos dois tipos de sisal estão próximas. Contudo, percebe-se que houve uma redução do percentual de hemicelulose no sisal tratado, principal componente responsável pela hidrofilicidade da fibra. Possivelmente, esse fato deve-se a interação entre o grupo acetato do LI e as hidroxilas livres da hemicelulose. Além disso, o tratamento reduziu a quantidade de extrativos e cinzas (“impurezas” superficiais) da fibra, expondo ainda mais sua superfície interna, formada pela hemicelulose e a lignina. Dessa forma, há uma maior probabilidade do LI reagir com as hidroxilas livres, dissolvendo a hemicelulose, além de facilitar o contato entre a lignina (componente oleofílico da fibra) e o óleo no processo de sorção.

4.4 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Os dados experimentais obtidos nos ensaios da cinética de adsorção podem ser comparados através das figuras 14 a 16, nas quais é apresentado o comportamento cinético dos três tipos de óleos, tanto na fibra tratada quanto na fibra não tratada.

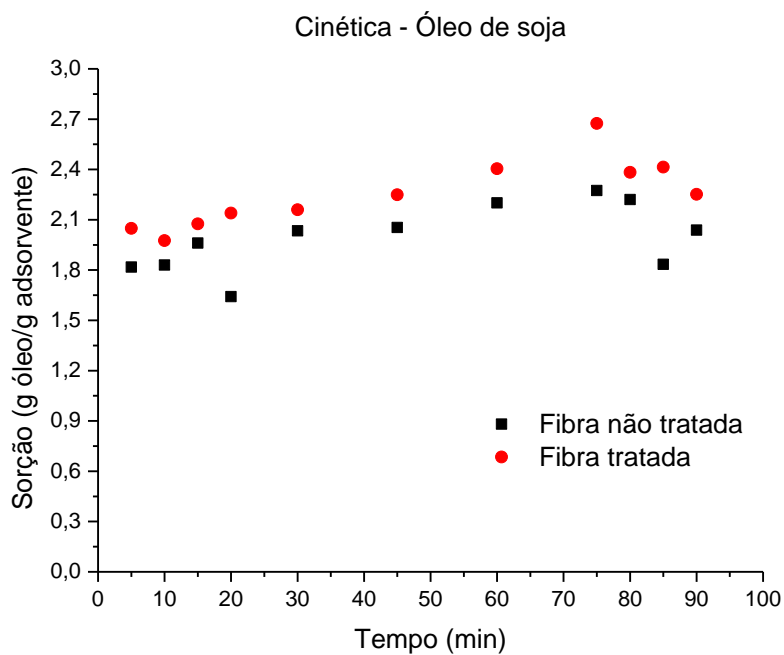


Figura 14. Comportamento cinético do óleo de soja no sisal

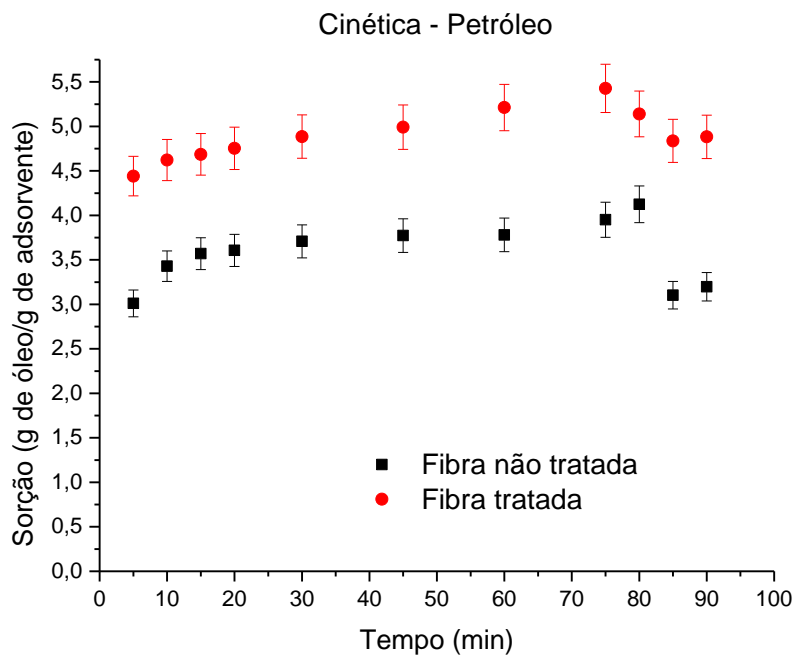


Figura 15. Comportamento cinético do petróleo no sisal

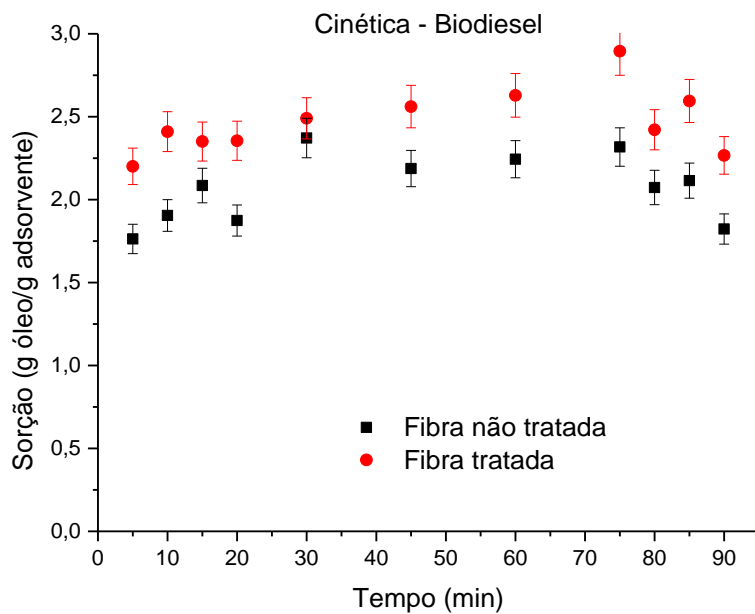


Figura 16. Comportamento cinético do biodiesel no sisal

Com base nas figuras 14 a 16, é possível inferir, de forma geral, que há uma tendência similar na cinética de adsorção dos três tipos de óleo, já que em todos os casos há um aumento

gradativo da sorção de óleo na fibra de sisal até atingir o equilíbrio. Analisando o comportamento de cada óleo separadamente, é possível observar alguns aspectos importantes. Nota-se que o equilíbrio de sorção do biodiesel é atingido de forma mais rápida, seguido do óleo de soja e, por fim, o petróleo. Enquanto o biodiesel atinge o equilíbrio próximo a 30 minutos, o óleo de soja e petróleo o fazem entre 60 e 75 minutos. Este fato deve-se, provavelmente, à diferença de viscosidade entre os tipos de óleo, já que líquidos menos viscosos, como é o caso do biodiesel nesse estudo, apresentam uma maior velocidade de difusão. Em contrapartida, a fibra apresentou uma maior capacidade de sorção em relação ao petróleo, o que pode estar associado ao maior grau de apolaridade deste óleo, comparado ao óleo de soja e o biodiesel. Isso porque quanto mais apolar for a estrutura química do adsorvato, maior a afinidade com as moléculas de lignina presentes na fibra e, conseqüentemente, maior a taxa de adsorção.

Considerando agora o comportamento dos óleos estudados em presença do sisal tratado e o não tratado, verifica-se que em todos os casos o grau de sorção foi maior na fibra tratada com o líquido iônico. Isso foi possível devido ao pequeno aumento da hidrofobicidade da fibra após o tratamento químico, o qual acarretou na indisponibilidade de moléculas de hidroxilas da hemicelulose, além de tornar a superfície da fibra mais rugosa e propícia à adsorção devido à diminuição dos extrativos presentes na mesma.

4.4.1 MODELAGEM CINÉTICA

Os dados cinéticos obtidos neste trabalho foram modelados com base em três modelos cinéticos, sendo estes os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intraparticular.

As figuras 17 a 22 correspondem à modelagem dos dados cinéticos do óleo de soja.

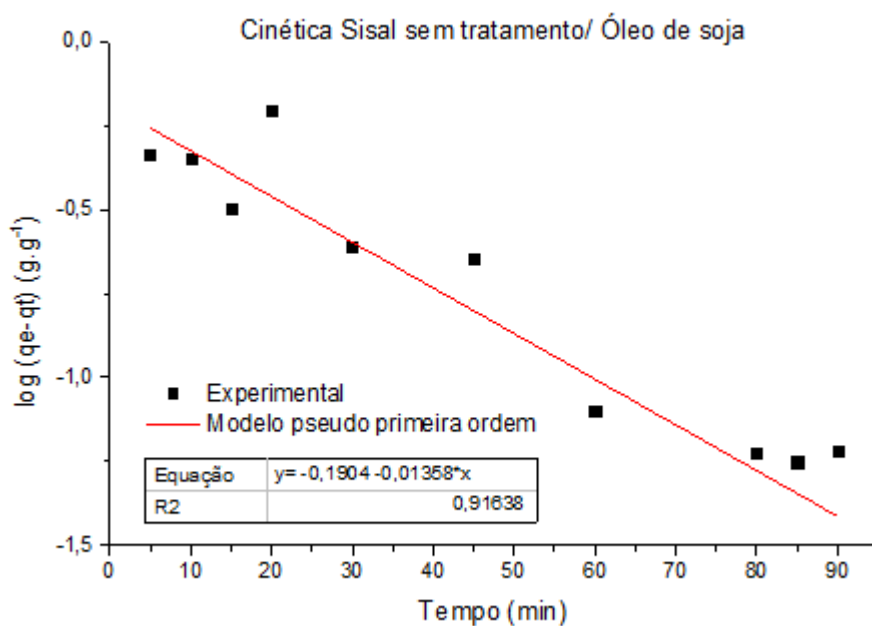


Figura 17. Modelagem usando pseudo primeira ordem sisal do não tratado/óleo de soja

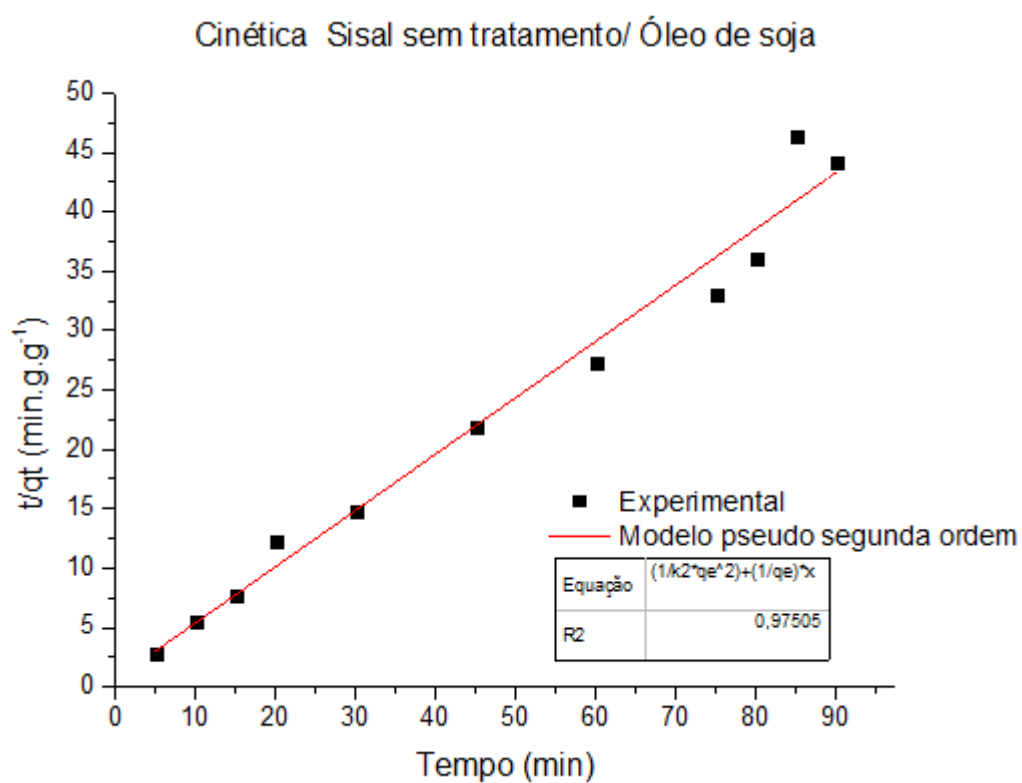


Figura 18. Modelagem usando pseudo segunda ordem do sisal não tratado/ óleo de soja

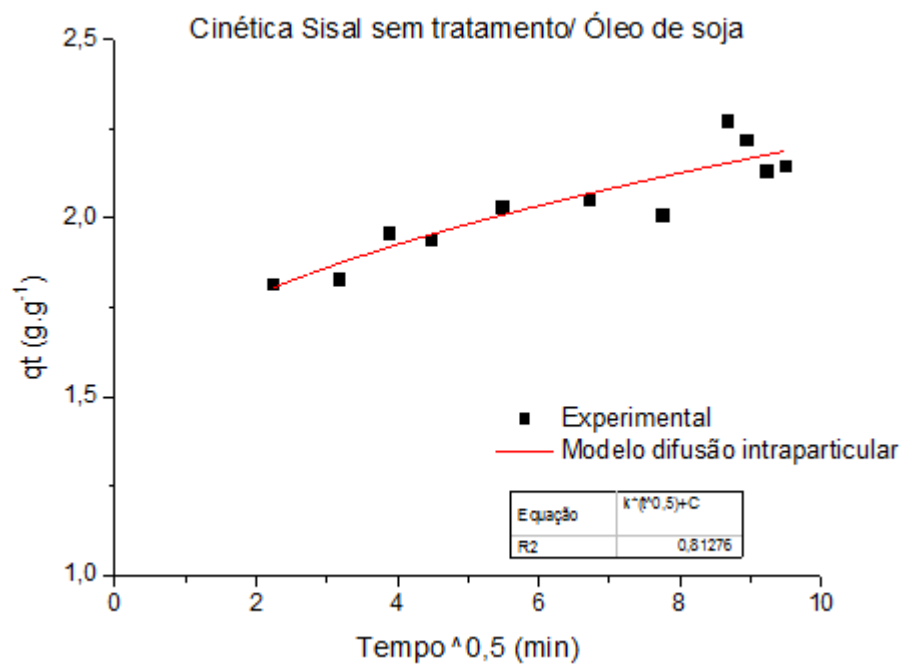


Figura 19. Modelagem usando difusão intraparticular do sisal não tratado/óleo de soja

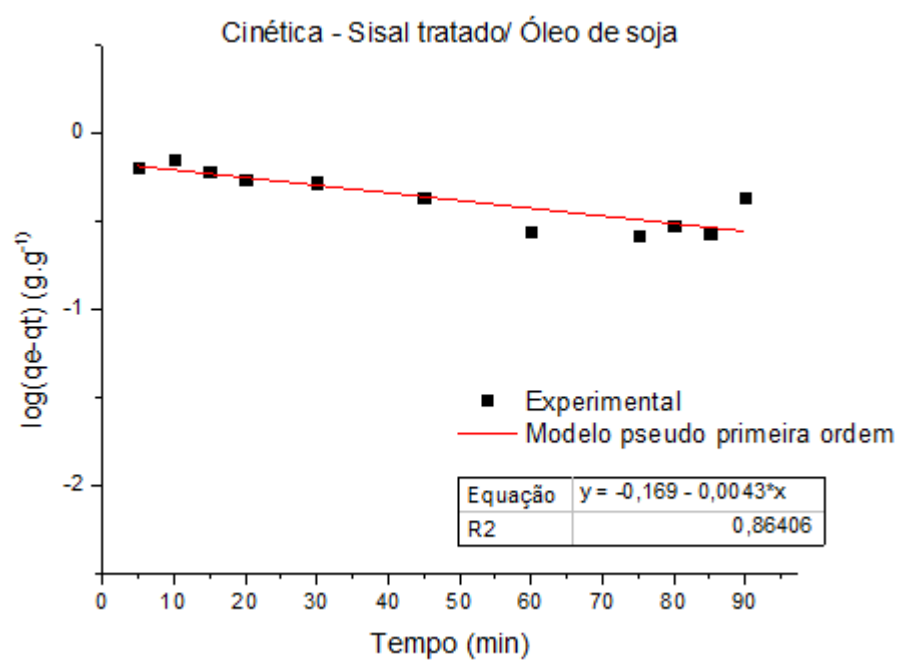


Figura 20. Modelagem usando pseudo primeira ordem do sisal tratado/óleo de soja

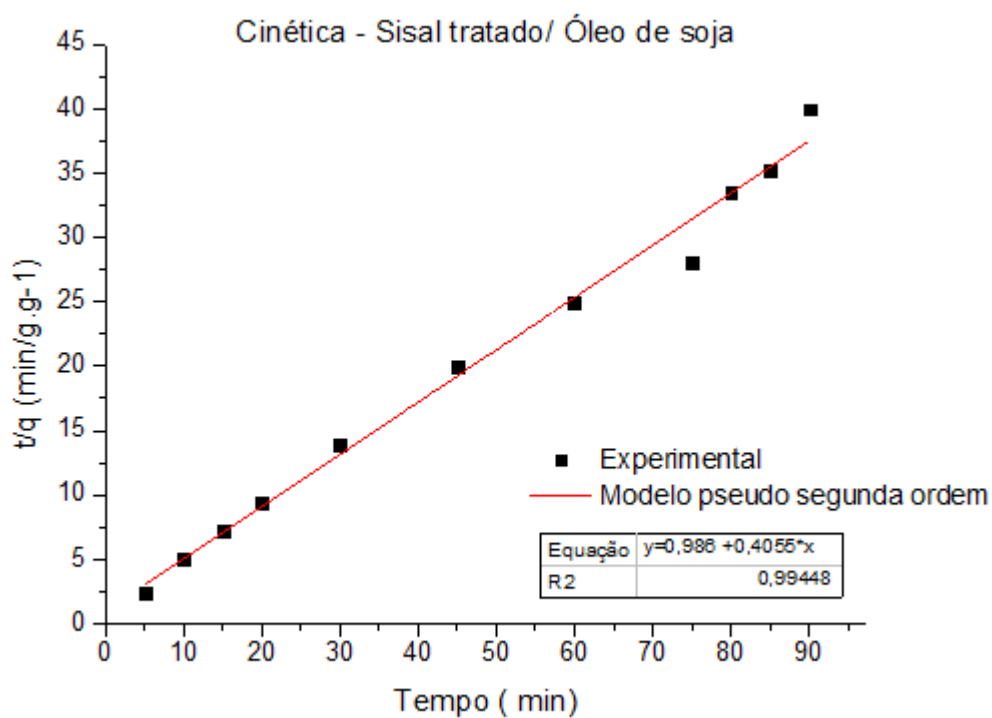


Figura 21. Modelagem usando pseudo segunda ordem do sisal tratado/óleo de soja

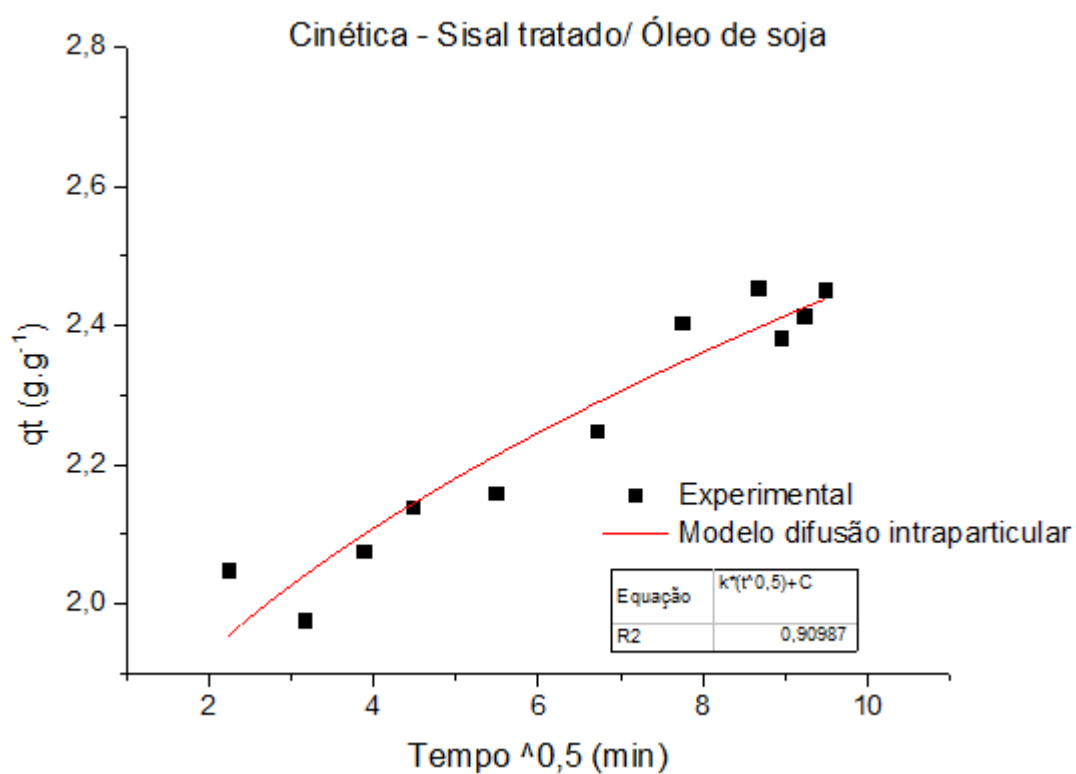


Figura 22. Modelagem usando difusão intraparticular do sisal tratado/óleo de soja

Os dados cinéticos do petróleo foram modelados e mostrados nas figuras 23 a 28.

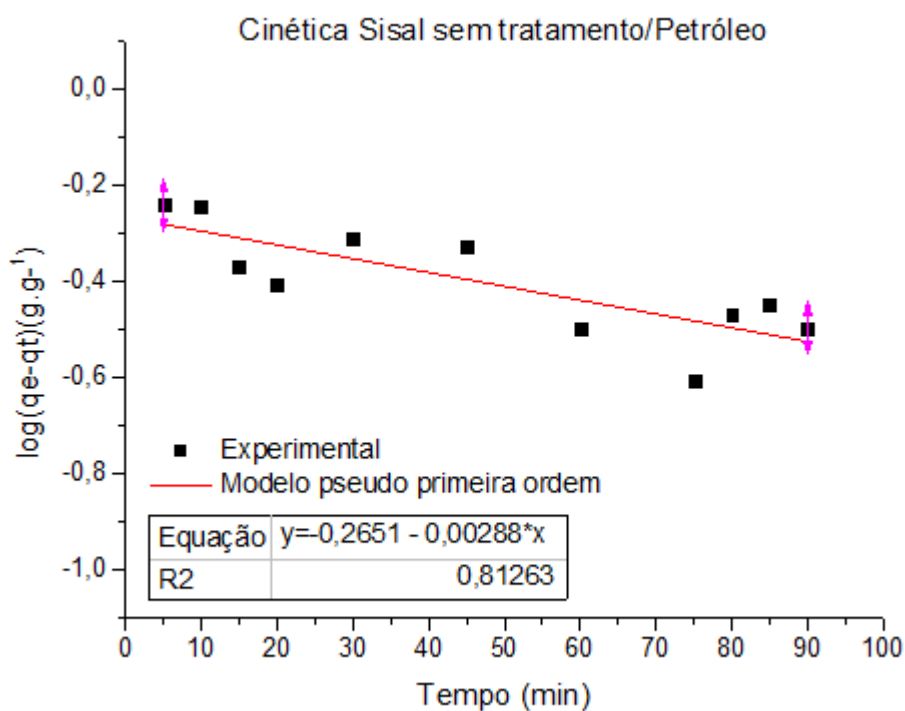


Figura 23. Modelagem usando pseudo primeira ordem do sisal não tratado/petróleo

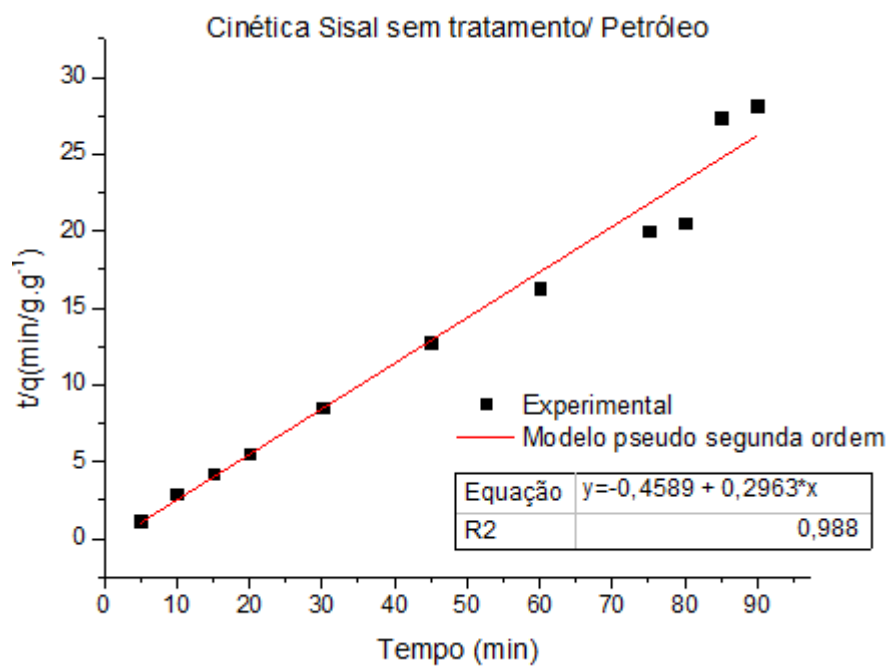


Figura 24. Modelagem pseudo segunda ordem do sisal não tratado/petróleo

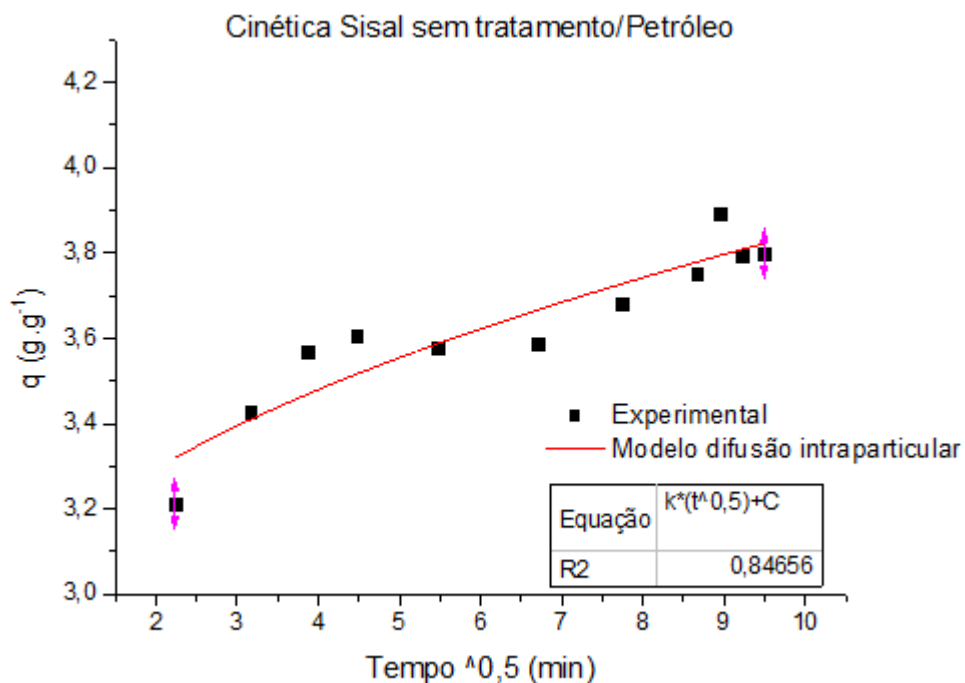


Figura 25. Modelagem usando difusão intraparticular do sisal não tratado/petróleo

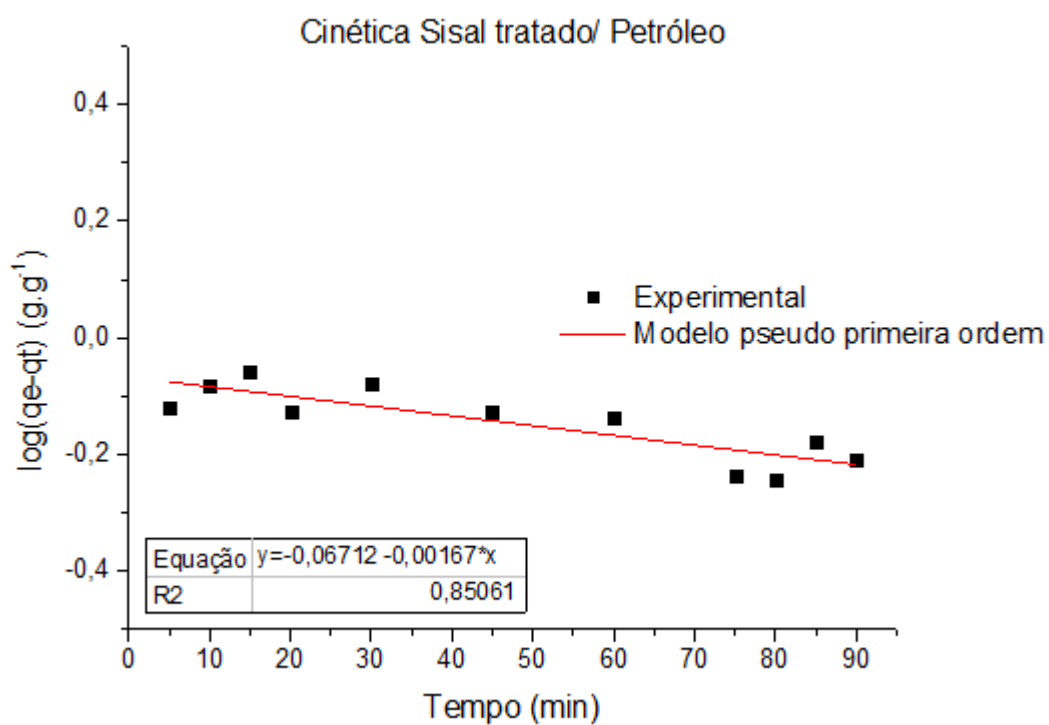


Figura 26. Modelagem usando pseudo primeira ordem do sisal tratado/petróleo

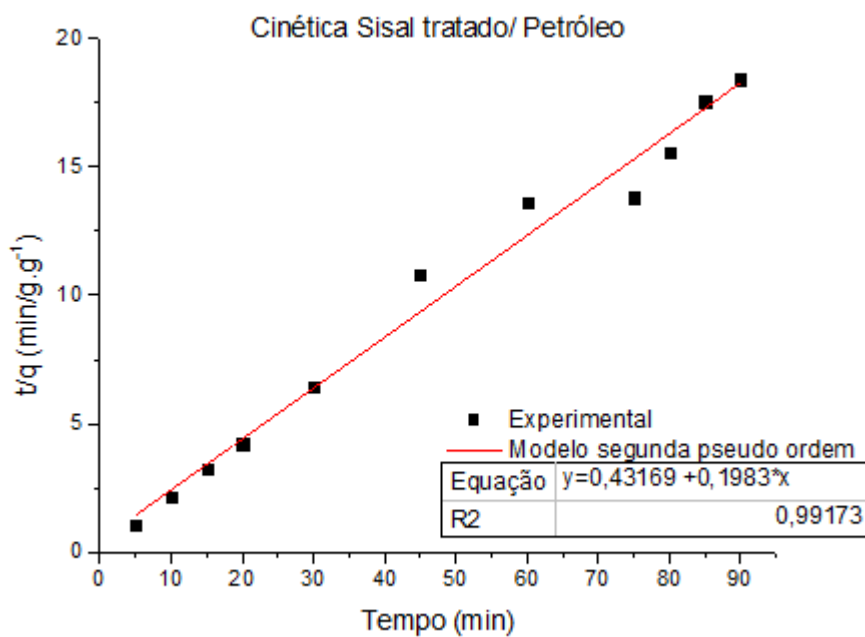


Figura 27. Modelagem usando pseudo segunda ordem do sisal tratado/petróleo

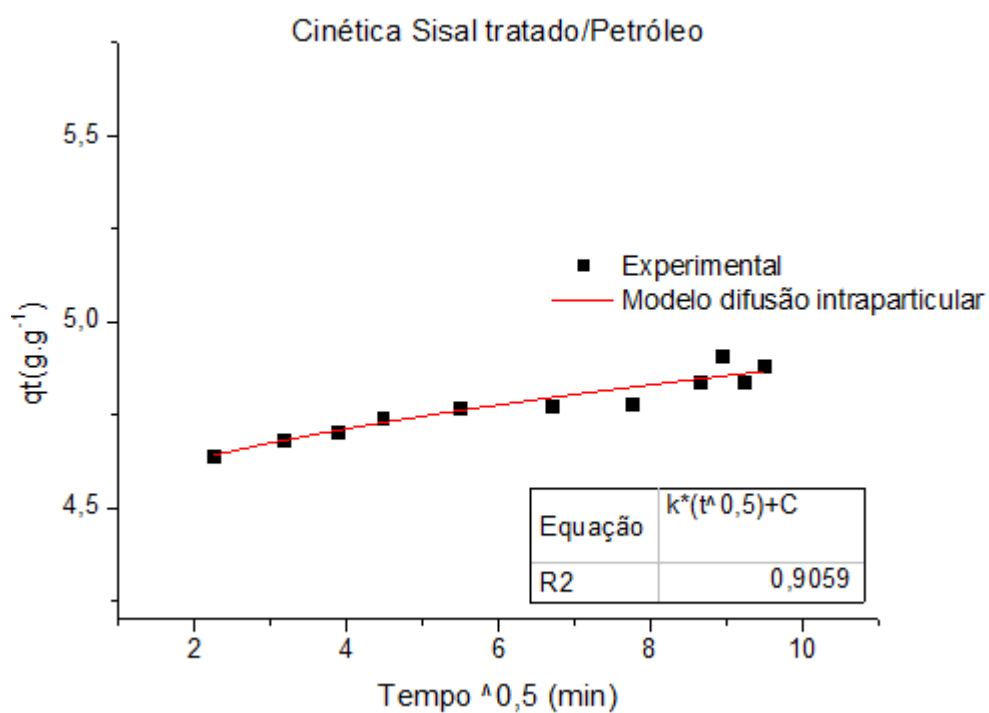


Figura 28. Modelagem usando difusão intraparticular do sisal tratado/petróleo

Por fim, a modelagem cinética dos dados experimentais do biodiesel é mostrada nas figuras 29 a 34.

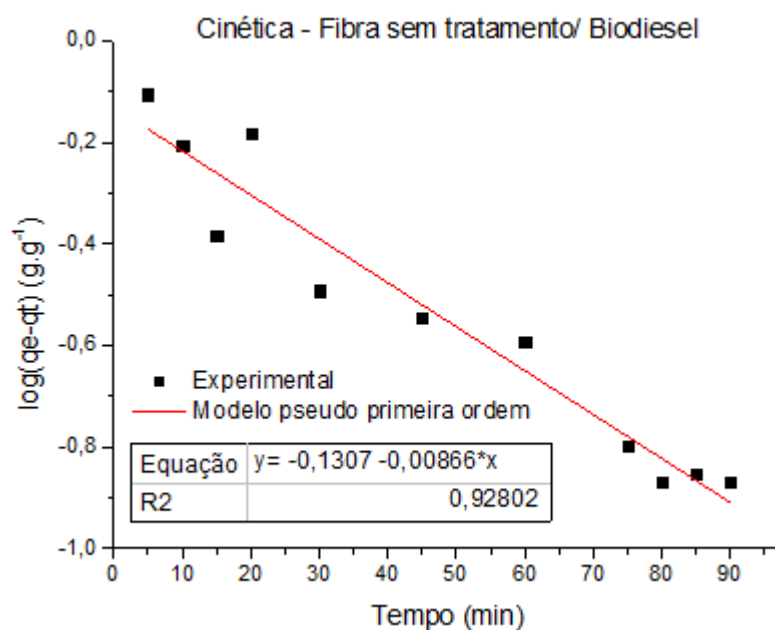


Figura 29. Modelagem usando pseudo primeira ordem do sisal não tratado/biodiesel

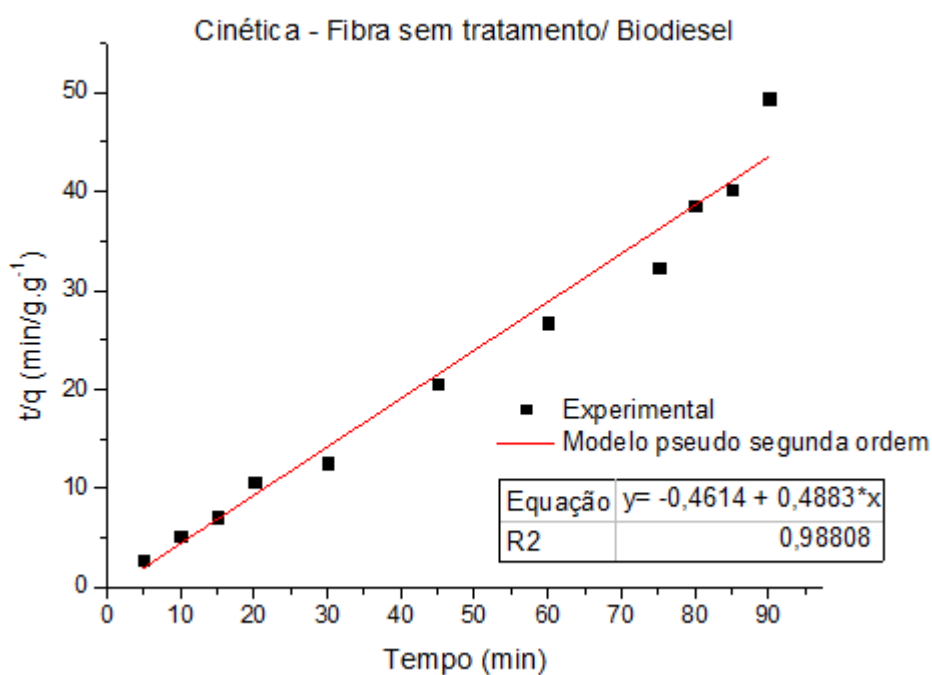


Figura 30. Modelagem usando pseudo segunda ordem do sisal não tratado/biodiesel

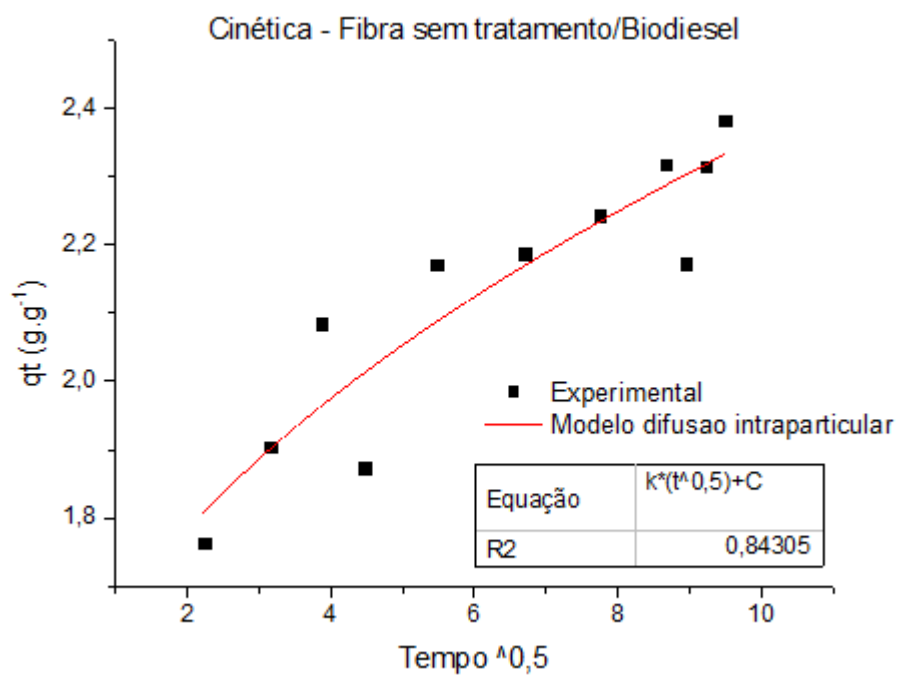


Figura 31. Modelagem usando difusão intraparticular do sisal não tratado/biodiesel

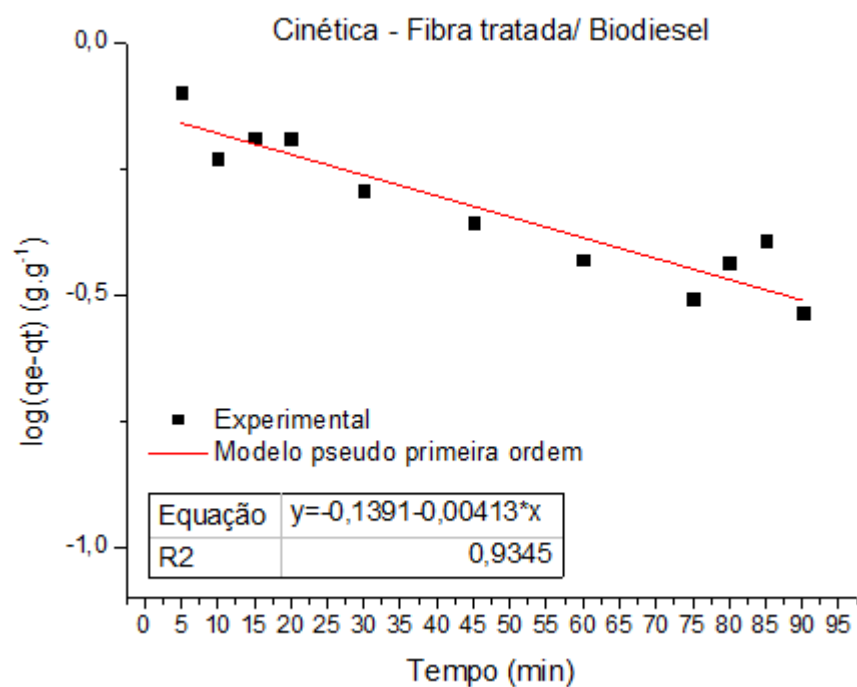


Figura 32. Modelagem usando pseudo primeira ordem do sisal tratado/biodiesel

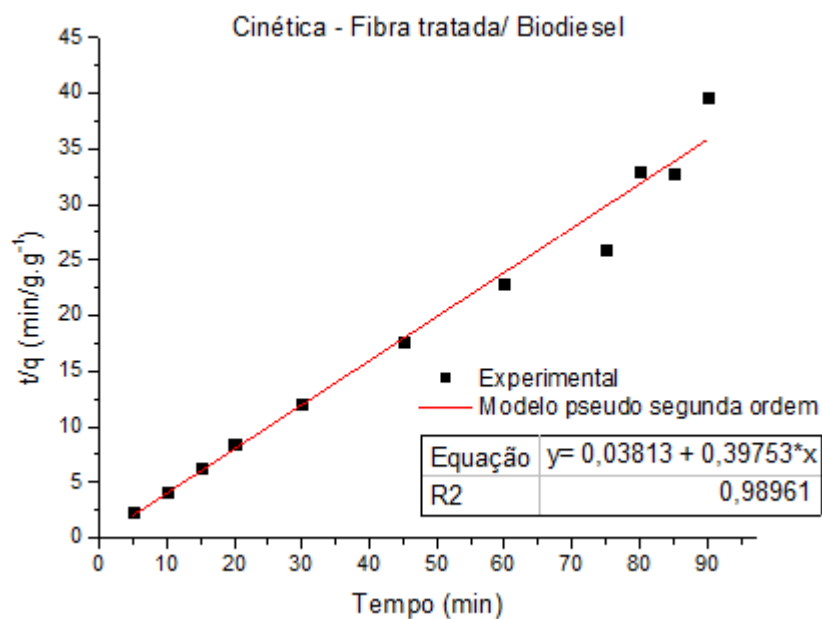


Figura 33. Modelagem usando pseudo segunda ordem do sisal tratado/biodiesel

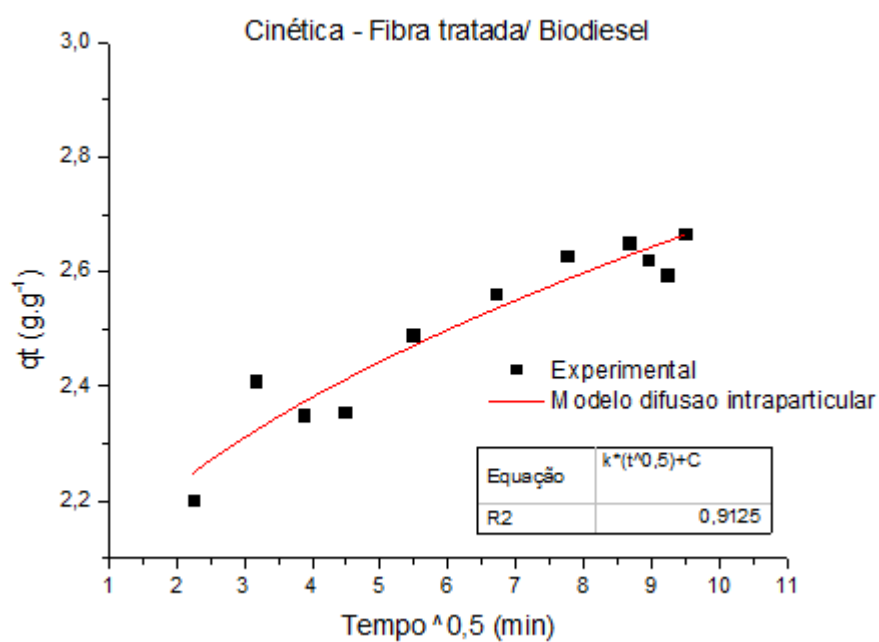


Figura 34. Modelagem usando difusão intraparticular do sisal tratado/biodiesel

A tabela 5 foi criada para organizar os valores dos fatores de correlação de cada um dos ajustes matemáticos realizados.

Tabela 5. Valores dos fatores de correlação da modelagem cinética

Fator de correlação (R^2)		
ÓLEO DE SOJA		
	Sisal não tratado	Sisal tratado
Pseudo 1ª ordem	0,91638	0,86406
Pseudo 2ª ordem	0,97505	0,99448
Difusão intraparticular	0,81276	0,90487
PETRÓLEO		
	Sisal não tratado	Sisal tratado
Pseudo 1ª ordem	0,81263	0,85061
Pseudo 2ª ordem	0,98800	0,99173
Difusão intraparticular	0,84656	0,90590
BIODIESEL		
	Sisal não tratado	Sisal tratado
Pseudo 1ª ordem	0,92802	0,93450
Pseudo 2ª ordem	0,98808	0,98961
Difusão intraparticular	0,84305	0,91250

De acordo com a tabela 5, percebe-se que o modelo cinético que melhor se adequou no ajuste dos dados experimentais foi o modelo de pseudo segunda ordem, em todos os casos estudados dos três tipos de óleo e nas fibras tratadas e não tratadas. Diante disso, é possível inferir que a adsorção ocorrida entre a fibra de sisal e os óleos é do tipo química, sendo que a etapa limitante do processo é a própria reação.

4.5 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

Os dados de equilíbrio de adsorção obtidos experimentalmente foram modelados utilizando quatro modelos teóricos. Essa modelagem é apresentada nas figuras 35 a 40.

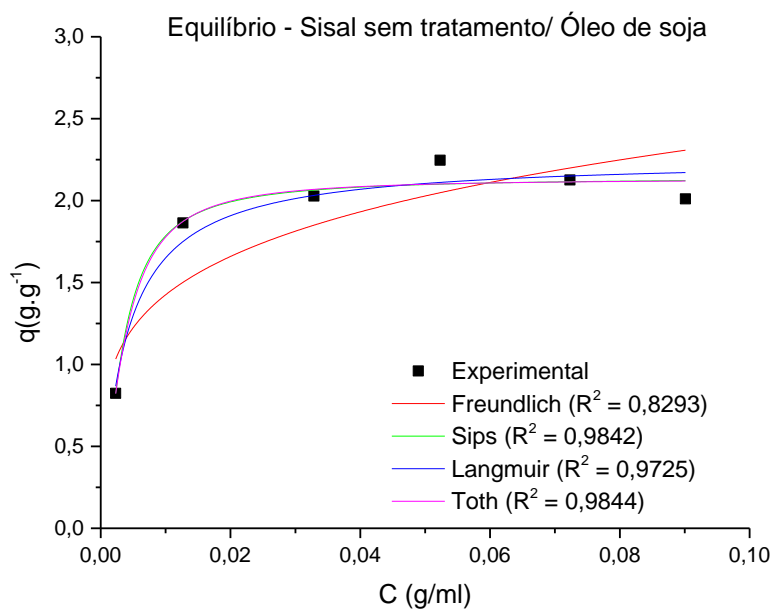


Figura 35. Isotermas de adsorção do sisal não tratado e óleo de soja

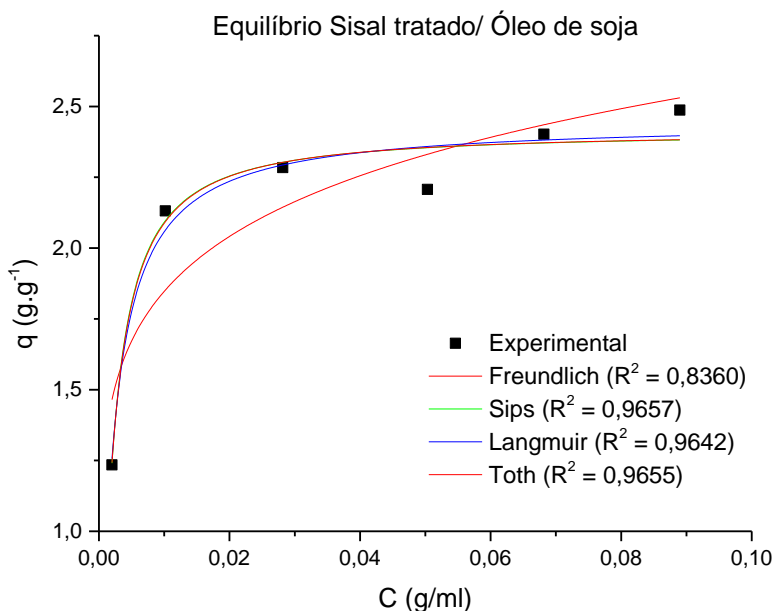


Figura 36. Isotermas de adsorção do sisal tratado e óleo de soja

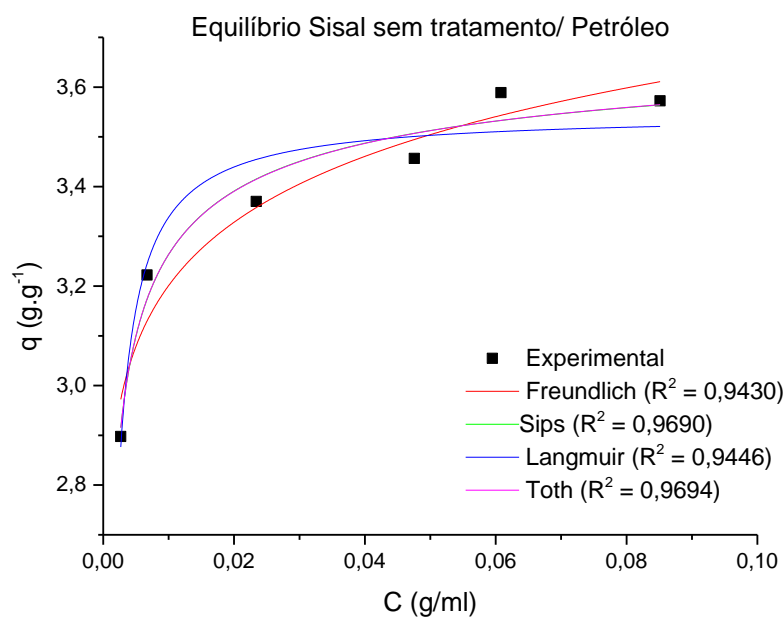


Figura 37. Isotermas de adsorção do sisal não tratado e petróleo

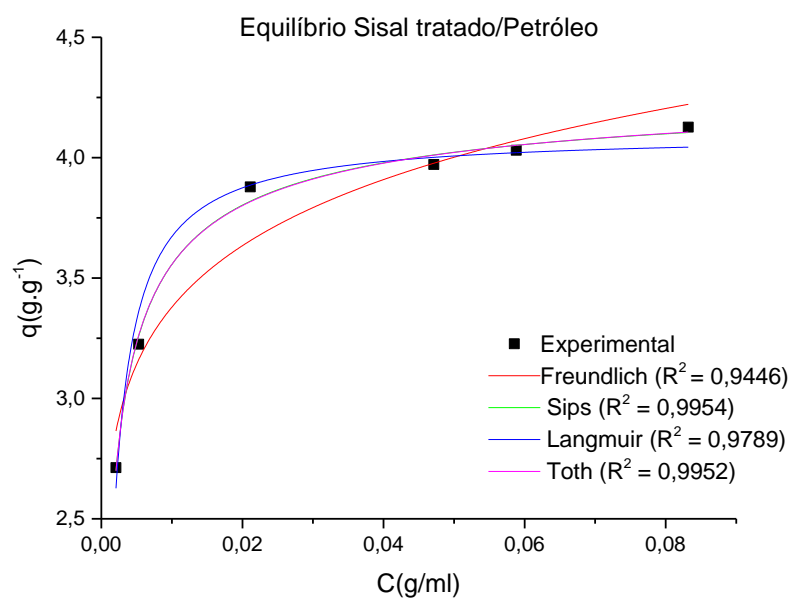


Figura 38. Isotermas de adsorção do sisal tratado e petróleo

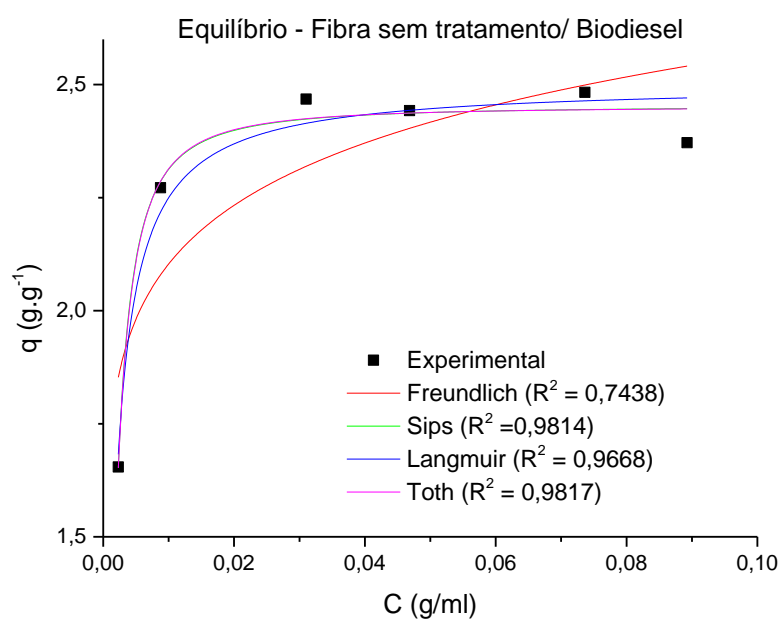


Figura 39. Isotermas de adsorção do sisal não tratado e biodiesel

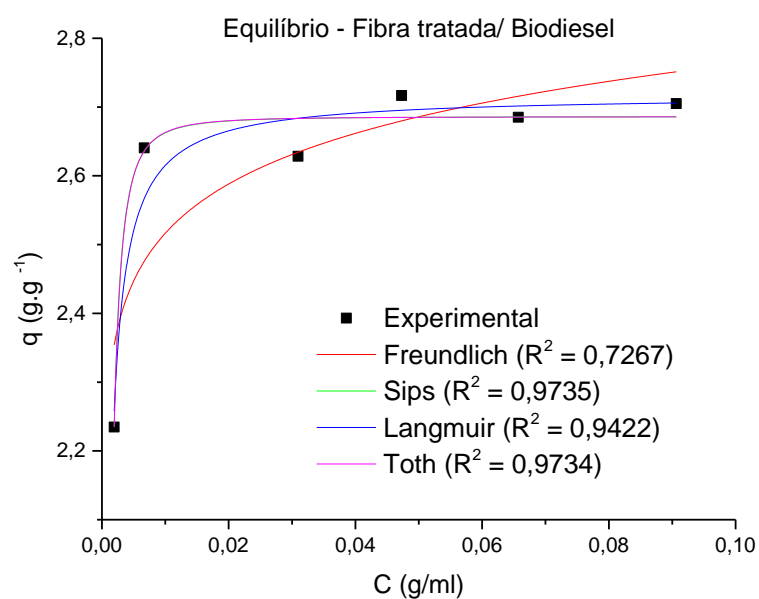


Figura 40. Isotermas de adsorção do sisal tratado e biodiesel

Com base nos resultados apresentados nas figuras 35 a 40, pode-se observar que, dentre os modelos utilizados, os de Sips e Toth foram os que melhor ajustaram os pontos experimentais, cujas curvas estão praticamente superpostas e esse fato ocorreu para os três tipos de óleos, tanto com a fibra não tratada como com a fibra tratada.

Enquanto o modelo de Toth minimiza os desvios entre os pontos experimentais e os teóricos, presentes no modelo de Langmuir, o modelo de Sips é uma combinação entre os modelos de Freundlich e Langmuir. A depender da concentração do adsorvato, o modelo de Sips recai em um modelo ou no outro. No caso presente, em que há uma concentração alta, o modelo de Sips recai no modelo de Langmuir. Devido a isso, é que as curvas de Sips e Toth estão praticamente superpostas e o modelo de Langmuir também apresentou um bom valor para o fator de correlação, mas menor que para Sips e Toth. Estes resultados sugerem que a adsorção, nesse caso, acontece em monocamadas, além de indicar uma superfície adsortiva heterogênea, do ponto de vista energético.

CAPÍTULO 5

Conclusões

5. CONCLUSÕES

Diante dos resultados obtidos, pode-se concluir que a utilização de fibras vegetais para adsorção de óleos, a qual já é bastante estudada principalmente para o petróleo, é também eficaz em caso de óleos mais leves e menos viscosos, como foi estudado nesse trabalho para o óleo de soja e o biodiesel. É notório, contudo, que em substâncias mais apolares, há um aumento na taxa de adsorção devido à maior afinidade com os componentes oleofílicos da fibra. Isso sinaliza que os estudos com esses tipos de adsorventes devem continuar, de forma a aprimorar essa técnica e torná-la tão viável quanto a que utiliza adsorventes sintéticos.

Além disso, o uso de novos solventes, como os líquidos iônicos, menos tóxicos e menos agressivos que os solventes tradicionalmente utilizados em tratamentos de fibras vegetais, mostrou-se eficaz no tratamento da fibra de sisal, proporcionando um aumento no grau de sorção, independentemente do tipo de óleo.

Por ser uma área pouquíssima estudada ainda, a utilização de outros líquidos iônicos, associada a novas condições de tratamento, poderá gerar resultados ainda melhores.

Foi possível concluir também com este trabalho que a adsorção ocorrida entre a fibra de sisal, tratada e não tratada, e os óleos utilizados foi do tipo química, o que reduz a possibilidade de dessorção, já que as interações entre os componentes em questão são fortes.

Por fim, o fato de a adsorção ocorrer em monocamadas é favorável, pois também diminui o nível de dessorção, e a presença de sítios ativos, na superfície da fibra, com diferentes energias possibilita a interação eficaz do adsorvente com diferentes tipos de adsorvatos.

BIBLIOGRAFIA

ABDELWAHAB, O, NARS, S. M., THABET, M., 2017. Palm fibers and modified palm fibers adsorbents for different oils. Alexandria Engineering Journal, 56, 749-755.

ALBINANTE, S.R., PACHECO, E.B.A., VISCONTE, L.L.Y., 2013. A review on chemical treatment of natural fiber for mixing with polyolefins In portuguese. Quimica Nova, 36, 114-122.

ALI, I., ASIM, M., KHAN, T. A., 2012. Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. Journal of Environmental Management, 113, 170-183.

ANNUNCIADO, T. R.; SYDENSTRICKER, T. H. D.; S. C. Avaliação da capacidade de sorção de óleo cru de diferentes fibras vegetais. Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, 2005, Salvador.

ANNUNCIADO, T.R. Estudo da *chorisia speciosa* e outras fibras vegetais como sorventes para o setor de petróleo. 2005. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Paraná.

ARSYAD, M., WARDANA, N.G., IRAWAN, Y.S., 2015. The morphology of coconut fiber surface under chemical treatment. Revista Materia, 20, 169-177.

BADGUJAR, K. C., BHANAGE, B. M., 2015. Factors governing dissolution process of lignocellulosic biomass in ionic liquid: Current status, overview and challenges. Bioresource Technology 178, 2–18.

BAHCEGUL, B., APAYDIN, S., HAYKIR, N.I., TATLI, E., BAKIR, U., 2012. Different ionic liquids favor different lignocellulosic biomass particle sizes during pretreatment to function efficiently. Green Chem. 14, 1896–1903.

BALENSIEFER, T., SCHRODER, H., FREYER, S., D'ANDOLA, G., MASONNE, K., 2010. Method of producing glucose from the cellulose using lignocellulose and ionic liquids. US Patent, 20100081798.

BARANYAI, K.J., DEACON, G.B., MACFARLANE, D.R., PRINGLE, J.M., SCOTT, J.L., 2004. Thermal degradation of ionic liquids at elevated temperatures. Aust. J. Chem. 57, 145–147.

BHAGYA, N. P.; PRASHANTH, P. A.; RAVEENDRA, R. S.; SATHYANARAYANI, S.; ANANDA, S. NAGABHUSHANA, B. M.; NAGABHUSHANA, H., 2016. Adsorption of hazardous cationic dye onto the combustion derived SrTiO₃ nanoparticles: Kinetic and isotherm studies. Journal of Asian Ceramic Societies, 4, 68-74.

BHASKAR, T., BHAVYA, B., SINGH, R., NAIK, D.V., KUMAR, A., GOYAL, H.B., 2011. Thermochemical conversion of biomass to biofuels. *Biofuels*, 51–77.

BORGES, T. S., 2015. Utilização da fibra de bananeira como sorvente em derramamento de petróleo. Dissertação de mestrado, Universidade Federal da Bahia.

BOURBIGOU, H.O., MAGANA, L., MORVAN, D., 2010. Ionic liquids and catalysis: recent progress from knowledge to applications. *Appl. Catal. A* 373, 1–56.

BRANDAO, P. C., SOUZA, T. C., FERREIRA, C. A., HORI, C. E., ROMANIELO, L. L., 2010. Removal of petroleum hydrocarbons from aqueous solution using sugarcane bagasse as adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 175, 1106-1112.

CALDAS, A.S. aproveitamento do resíduo de coco verde (*cocosnucifera*.) como sorvente em derramamento de petróleo em ambiente marinho. 2011. Tese de doutorado, Universidade Federal da Bahia, Instituto de Geociências.

CERQUEIRA, P. R. O. Proteção e limpeza de ambientes costeiros da Ilha de Boipeba contaminados por petróleo: o uso alternativo da fibra de coco como barreiras e sorventes naturais. Dissertação (Mestrado). Planejamento Ambiental Universidade Católica do Salvador, 2010.

CIACCO, G.T., MORGADO, D.L., FROLLINI, E., POSSIDONIOB, S., EL SEOUD, O. A., 2010. Some Aspects of Acetylation of Untreated and Mercerized Sisal Cellulose. *Journal Brazilian Chemical Society*, 21, 71-77.

CONSORTI, C.S., SOUZA, R.F, DUPONT, J., 2001. Líquidos iônicos contendo o cátion dialquilimidazólio: estrutura, propriedades físico-químicas e comportamento em solução. *Química Nova*, 24, 830-837.

COSTA, D. M. B. A, 2012. Valoração econômica como ferramenta para compensação de derramamentos de petróleo. Dissertação (Graduação). Programa de Pós-graduação em Planejamento Energético, COPPE Universidade Federal do Rio de Janeiro.

D' ALMEIDA, A.L.F.S., 2007. Influência de Tratamentos Superficiais no Comportamento Mecânico de Compósitos Poliméricos Reforçados por Fibras Lignocelulósicas. Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química.

FERREIRA, J. P., 2006. Análise de estratégias de resposta a derramamento de óleo pesado no litoral do Espírito Santo utilizando modelagem computacional. Dissertação. Programa de pós-graduação em Engenharia Ambiental Centro tecnológico Universidade Federal Espírito Santo.

FERREIRA, L. P., MOREIRA, A. N., DELAZARE, T., OLIVEIRA, G. E., SOUZA, F. G. L., 2012. Petroleum Absorbers Based on CNSL, Furfural and Lignin - The Effect of the Chemical Similarity on the Interactions among Petroleum and Bioresins. *Macromolecular Symposia*, 319, 210-221.

FERREIRA, T.R., 2009. Sorção de petróleo por fibras vegetais. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

GOMES, M. C. S., 2012. Estudo da produção de biodiesel por transesterificação etílica e sua purificação utilizando processos com membranas. Maringá: UEM, 2012. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Maringá.

GOMES, M.F., 2014. Understanding the role of co-solvents in the dissolution of cellulose in ionic liquids. *Green Chem.* 16, 2528–2538.

GRANCE, E. G. O., SOUZA, F. G., VARELA, A., PEREIRA, E. D., OLIVEIRA, G. E., RODRIGUES, C. H. M., 2012. New Petroleum Absorbers Based on Lignin-CNSL-Formol Magnetic Nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science* 126, 304-311.

HEGAZI, H. A., 2013. Removal of heavy metals from wastewater using agricultural and industrial wastes as adsorbents. *Journal Housing and Building National Research Center*, 9, 276-282.

HILL, C.A.S., KHALIL, H.P.S., HALE, M. D., 1998. A study of the potential of acetylation to improve the properties of plant fibres. *Industrial Crops and Products*, 8, 53-63.

KUMAR, K. V.; CASTRO, M. M.; ESCANDELL, M. M.; SABIO, M. M.; REINOSO, F. R., 2011. A site energy distribution function from Toth isotherm for adsorption of gases on heterogeneous surfaces. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13, 5753-5759.

LAKHERWAL, D., 2014. Adsorption of Heavy Metals: A Review. *International Journal of Environmental Research and Development*, 4, 41-48.

LI, J., LUO, M., ZHAO, C.J., WANG, W., ZU, Y., FU, Y., 2013. Oil removal from water with yellow horn shell residues treated by ionic liquid. *Bioresource Technology*, 128, 673-678.

LIU, Q., HOU, X., LI, N., ZONG, M., 2012. Ionic liquids from renewable biomaterials: synthesis, characterization and application in the pre-treatment of biomass. *Green Chem.* 14, 304–307.

LOPES, F. M., ARAUJO, G. T., NASCIMENTO, J. W. B., GADELHA, T. S., SILVA, V. R., 2010. Estudo dos efeitos da acetilação em fibras de sisal. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 14, 783-788.

LU, B., XU, A., WANG, J., 2014. Cation does matter: how cationic structure affects the dissolution of cellulose in ionic liquids. *Green Chem.* 16, 1326–1335.

MIKKOLA, J.P., KIRILIN, A., TUUF, J.C., PRANOVICH, A., HOLMBOM, B., KUSTOV, L.M., MURZIN, D., SALMI, Y.T., 2007. Ultrasound enhancement of cellulose processing in ionic liquids: from dissolution towards functionalization. *Green Chem.* 9, 1229–1237.

- MOULTHROP, J.S., SWATLOSKI, R.P., MOYNA, G., ROGERS, R.D., 2005. High-resolution ^{13}C NMR studies of cellulose and cellulose oligomers in ionic liquid solutions. *Chem. Commun.* 28, 1557–1559.
- MOYO, F., TANDLICH, R., WILHELMI, B. S., BALAZ, S., 2014. Sorption of Hydrophobic Organic Compounds on Natural Sorbents and Organoclays from Aqueous and Non-Aqueous Solutions: A Mini-Review. *International Journal Environmental Research and Public Health*, 11, 5020-5048.
- OHNO, H., FULCAYA, Y., 2009. Task specific ionic liquids for cellulose technology. *Chem. Lett.* 38, 2-7.
- OLIVEIRA, A. F., 2010. Avaliação de desempenho de fibras lignocelulósicas na sorção de óleos diesel e biodiesel. Tese de doutorado, Universidade Paulista Julio Mesquita Filho, Faculdade de Ciências Agrônômicas.
- PAULAUSKIENĖ, T., JUCIKĖ, I., JUŠČENKO, N., BAZIUKĖ, D., 2014. The use of natural sorbents for spilled crude oil and diesel cleanup from the water surface. *Water Air Soil Pollut*, 225, 1-12.
- RAHMAN, M. B. A., ZATI ISMAH ISHAK, Z. I., KHAIRULAZHAR, J., AZIZ, A. A., BASRI, M., SALLEH, A. B., 2016. Effect of Ionic Liquids on Oil Palm Biomass Fiber Dissolution. *Bioresources*, 11, 7172-7190.
- ROCHA, E. G. A., COSTA, A.C., AZNAR, M., 2014. Use of Protic Ionic Liquids as Biomass Pretreatment for Lignocellulosic Ethanol Production. *Chemical Engineering Transactions*, 37, 397-402.
- RUTHVEN, D.M., WILEY, J., 1984. Principles of adsorption & adsorption processes, 433pp.
- SAID, A.E.A., LUDWICK, A.G., AGLAN, H.A., 2009. Usefulness of raw bagasse for oil absorption: A comparison of raw and acylated bagasse and their components. *Bioresource Technology*, 100, 2219-2222.
- SANTOS, A. P., 2017. Estudo das modelagens cinética e de equilíbrio de adsorção do petróleo utilizando resíduos de fibras de sisal e coco como adsorventes. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Bahia.
- SANTOS, E. G., ALSINA, O.L.S., SILVA, L.H., 2007. Biomass performance in the adsorption of light hydrocarbons in aqueous effluents. *Química Nova*, 30, 327-331.
- SAYED, S.A., ZAYED, A.M., 2006. Investigation of the effectiveness of some adsorbent materials in oil spill clean-ups. *Desalination*, 194, 90-100.
- SEDDON, K.R.J., 1997. Ionic Liquids for Clean Technology. *Chem. Tech. Biotechnol.* 68, 351.
- SEGUNDO, P. O., MATA, A. L. M. L., NETO, E. L. B., 2009. Avaliação da sorção de óleo por fibras de sisal tratadas quimicamente. 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás.

SIMONELLI, G., LIMA LOBATO, A. K. C., SANTOS, L. C. L., 2016. Development of an alternative biofuel from soybean oil. *International Journal of Advances in Science, Engineering and Technology*, 4, 12-14.2016.

SIROTKINA, E. E., NOVOSELOVA, L. Y., 2005. Materials for Adsorption Purification of Water from Petroleum and Oil Products. *Chemistry for Sustainable Development*, 13, 359-375.

SLUITER, A., HAMES, B., RUIZ, R., SCARLATA, C., SLUITER, D., TEMPLETON, D., CROCKER, D., 2012. Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass Laboratory Analytical Procedure (LAP).

SOUZA, R. S., LIMA, L. M. R., SILVA, V. L. M. M., 2011. Adsorção de óleo diesel em sistema de leito diferencial com biomassa bagaço de cana-de-açúcar. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, 6, 123-126.

SZEWCZYK, S. B. O., 2006. Processos envolvidos em um derramamento de óleo no mar. In: II SEMINÁRIO E WORKSHOP EM ENGENHARIA OCÊNICA. Rio Grande. 1, 19.

TADESSE, H., LUQUE, R., 2011. Advances on biomass pre-treatment using ionic liquids: an overview. *Energy Environ. Sci.* 4, 3913–3929.

TAN, H.T., LEE, K.T., 2012. Understanding the impact of ionic liquid pre-treatment on biomass and enzymatic hydrolysis. *Chem. Eng. J.* 183, 448–458.

TERZYK, A. P.; CHATŁAS, J.; GAUDEN, P. A.; RYCHLICKI, G.; KOWALCZYK, P., 2003. Developing the solution analogue of the Toth adsorption isotherm equation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 266, 473-476.

TIAN, Y.; WU, M.; LIU, R. G.; WANG, D. Q.; LIN, X. B.; LIU, W. L.; MA, L.; LI, Y. D.; HUANG, Y., 2011. Modified Native Cellulose Fibers – A Novel Efficient Adsorbent for Both Fluoride and Arsenic. *Journal of Hazardous Materials*, 185, 93-100.

VIELL, J., MARQUARDT, W., 2011. Disintegration and dissolution kinetics of wood chips in ionic liquids. *Holzforschung* 65, 519.

VITZ, J., ERDMENGER, T., HAENSCH, C., SCHUBERT, U.S., 2009. Extended dissolution studies of cellulose in imidazolium based ionic liquids. *Green Chem.* 11, 417–424.

WANG, H., GABRIELA, G., ROGERS, R.D., 2012. Ionic liquid processing of cellulose. *Chem. Soc. Rev.* 41, 1519–1537.

WANG, X., LI, H., CAO, Y., TANG, Q., 2011. Cellulose extraction from wood chip in na ionic liquid 1-allyl-3-methylimidazolium chloride (AmimCl). *Bioresour. Technol.* 102, 7959–7965.

WASSERSCHIED, P., WELTON, T., 2008. IONIC LIQUIDS IN SYNTHESIS.

- WEI, Q.F., MATHER, R.R., FOTHERINGHAM, A.F., YANG, R.D., 2003. Evaluation of nonwoven polypropylene oil sorbents in marine oil-spill recovery. *Marine Pollution Bulletin*, 46, 780-783.
- XU, A., WANG, J., WANG, H., 2010. Effects of anionic structure and lithium salts addition on the dissolution of cellulose in 1-butyl-3-methylimidazolium-based ionic liquid solvent systems. *Green Chem.* 12, 268-275.
- YANG, F., LI, L., LI, Q., TAN, W., LIU, W., XIAN, M., 2010. Enhancement of enzymatic in situ saccharification of cellulose in aqueous-ionic liquid media by ultrasonic intensification. *Carbohydr. Polym.* 81, 311-316.
- YOON, L.W., ANG, T.N., NGOH, G.C., CHUA, A.S.M., 2012. Regression analysis on ionic liquid pretreatment of sugarcane bagasse and assessment of structural changes. *Biomass Bioenergy* 36, 160-169.
- YOUNGS, T.G.A., HOLBREY, J.D., DEETLEFS, M., NIEUWENHUYZEN, M., GOMES, M.F.C., HARDACRE, C., 2006. A molecular dynamics study of glucose solvation in the ionic liquid 1,3-dimethylimidazolium chloride. *ChemPhysChem* 7, 2279-2281.
- ZAKRZEWSKA, M.E., BOGEL-ŁUKASIK, E., BOGEL-ŁUKASIK, R., 2010. Solubility of carbohydrates in ionic liquids. *Energy Fuels* 24 (2), 737-745.
- ZAVREL, M., BROSS, D., FUNKE, M., BUCHS, J., SPIESS, A.C., 2009. High-throughput screening for ionic liquids dissolving (ligno)-cellulose. *Bioresour. Technol.* 100, 2580-2587.