

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO**  
**Coordenação de Engenharia Química/CCET**  
Trabalho de Conclusão de Curso - TCC



**MAURÍCIO SANTOS DIAS**

**PREPARAÇÃO E APLICAÇÃO DE NANOCOMPÓSITO  
LIGNOCELULÓSICO-IONENO PARA REMOÇÃO DE  
PÉTROLEO E DERIVADOS EM MEIO AQUOSO**

SÃO LUÍS

2019

**MAURÍCIO SANTOS DIAS**

**PREPARAÇÃO E APLICAÇÃO DE NANOCOMPÓSITO  
LIGNOCELULÓSICO-IONENO PARA REMOÇÃO DE  
PÉTROLEO E DERIVADOS EM MEIO AQUOSO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Colegiado de Curso da Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Engenharia Química.

Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dra. Sirlane Aparecida A. Santana

SÃO LUÍS

2019

Santos Dias, Maurício.

PREPARAÇÃO E APLICAÇÃO DE NANOCOMPÓSITO  
LIGNOCELULÓSICO-IONENO PARA REMOÇÃO DE PÉTROLEO E  
DERIVADOS EM MEIO AQUOSO / Maurício Santos Dias. - 2019.  
41 f.

Orientador(a): Sirlane Aparecida Abreu Santana.  
Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do  
Maranhão, São Luís, 2019.

1. Compósito. 2. Petróleo. 3. Polímero. 4. Remoção.  
5. Serragem. I. Aparecida Abreu Santana, Sirlane. II.  
Título.

**BANCA EXAMINADORA:**

Prof<sup>a</sup>. Dra. SIRLANE APARECIDA ABREU SANTANA

Orientadora – DEQUI/CCET/UFMA

Prof. Dr. HARVEY ALEXANDÉR VILLA VELEZ

DEEQ/CCET/UFMA

Prof. Dra. JACIENE JESUS CARDOSO ROCHA.

DETEQI/CCET/UFMA

**09 de julho de 2019**

## *DEDICATÓRIA*

Dedico este trabalho à minha mãe, que sempre acreditou no meu potencial e nunca mediu esforços em me ajudar.

## AGRADECIMENTOS

Acima de tudo e em primeiro lugar agradeço a Deus, razão de tudo e de todos nós.

Agradeço aos meus irmãos de luz, por toda a energia positiva em minha vida.

Agradeço à minha mãe Lucília Dias, por nunca medir esforços em me apoiar, me incentivar, me ajudar a crescer, por me amar e fazer ser o que eu sou hoje, te agradeço mãe. Tudo o que eu sou hoje eu dedico a senhora, eu sou eternamente grato por tudo que fez por mim, se um dia eu pensei em desistir, o que me deu força para continuar, foi a senhora, te amo.

A minha orientadora, Profa. Sirlane, pela orientação desde o segundo período do Curso, pelo incentivo, orientação e auxílio na vida científica e na monografia.

Aos meus avôs, Filomena Dias e Odino Dias (*in memorian*), por todos os ensinamentos, por toda ajuda, por todo amor e carinho que foi me dado, eu amo vocês.

Agradeço ao meu padraastro Anderson e aos meus irmãos Luan e Luhara, por fazerem parte do meu porto seguro, essa conquista é para vocês.

Agradeço a tia Sebastiana Maria, em me ceder o primeiro lar, quando sair de Primeira Cruz, para começar essa caminhada em 2010.

Agradeço a minha prima/irmã Layane Dias, por todo o apoio, por toda a cumplicidade, por todos conselhos, a qual, eu sou eternamente grato e a minha tia Bida, por estar sempre conosco, nos ajudando em todo os momentos.

Agradeço aos meus primos Wambasther e Lúndia, em ser meus companheiros, meus irmãos, aqueles que me tiram o riso frouxo, e me fazem bem.

Agradeço aos melhores amigos que o Curso de Engenharia Química me deu, à Luiza, Jorge Tiago e Isabelle, vocês foram fundamentais em todos os momentos, agradeço também minha amiga Ananda, ao Paulo Victor, o Yago, ao Levi, todos vocês são muito importantes, pois estiveram presentes nos momentos alegres e tristes, sendo fonte contínua de apoio e incentivo, eu encerro essa jornada realizado por ter encontrado vocês, obrigado por tudo.

Ao meu amigo Luís Germano (*in memorian*), que foi uma pessoa incrível nesse plano, e que nunca mediu esforços em ajudar todo mundo, você está em um bom lugar. Seja Luz.

Agradeço ao meu tio Raimundo e a minha Tia Silvana, aos meus primos Mateus e Lucas, por ter me dado um lar no primeiro ano do curso, eu sou eternamente grato a vocês.

Ao Laboratório de Interfaces e Materiais, por todo apoio ao desenvolvimento dessa pesquisa.

Ao professor Harvey, por todos os ensinamentos, todos os conselhos, toda ajuda durante a graduação, eu vou levar seu nome por onde eu for.

Ao Professor Arão, que cedeu seu laboratório para que algumas análises pudessem ser realizadas e sempre se mostrou disponível para esclarecer as dúvidas que teimavam em existir.

Muito obrigado a todos vocês!

## *EPÍGRAFE*

*“Crê em ti mesmo, age e verá os resultados. Quando te  
esforças, a vida também se esforça para te ajudar.”*

*Chico Xavier*

DIAS, M. S. **Preparação e aplicação de nanocompósito lignocelulósico-ioneno para remoção de petróleo e derivados em meio aquoso.** 2019. 41 pág. Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2019.

## RESUMO

O pó de madeira Cumarú Cinza (*Dipteryx odorata*) tamizada na faixa de 88-177 $\mu$ m foi modificado com polímero 2,12-Bromoioeno, para aplicação na remoção de petróleo em meio aquoso. Prepararam-se compósitos com uma concentração fixa de polímero, que foram caracterizados. Os espectros obtidos por Infravermelho por Transformada de Fourier - FT-IR para a serragem *in natura* e serragem modificada, comprovaram a inserção do polímero. Os resultados de Microscopia Eletrônica de Varredura indicam diferença entre a serragem *in natura* e os compósitos, porém em ambas as estruturas, as superfícies não são uniformes e têm tamanhos variados. Em paralelo, foi feita a caracterização no Espectroscópio de raios-X de energia dispersiva EDX-EDS, que quantificou os elementos químicos predominantes nas amostras analisadas, onde se observou a presença de bromo nas amostras dos compósitos obtidos, comprovando a inserção do polímero na serragem. Os testes de remoção demonstraram que o compósito apresentou capacidade de 90% de remoção de petróleo, o que o torna potencialmente viável como sistema para adsorção em meio aquoso.

**Palavras-chave:** Compósitos, Petróleo, Polímero, Remoção, Serragem.

DIAS, M. S. **Preparation and application of lignocellulosic-ionene nanocomposite for the removal of pellets and derivatives in aqueous medium.** 2019. 41 f. Graduate Work (Graduate in Chemical Engineering) - Curso de Engenharia do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2019.

#### ABSTRACT

Cumarú Gray (*Dipteryx odorata*) wood powder sieved in the range of 88-177 $\mu$ m was modified with 2,12-Bromoene polymer, for application in the removal of petroleum in aqueous medium. Composites with a fixed concentration of polymer were prepared, which were characterized. The spectra obtained by Fourier Transform Infrared - FT-IR for the sawdust and modified sawdust proved the insertion of the polymer. The Scanning Electron Microscopy results indicate a difference between in natura sawdust and composites, but in both structures the surfaces are not uniform and have different sizes. In parallel, the EDX-EDS dispersive energy X-ray spectroscopy was used to quantify the predominant chemical elements in the analyzed samples, where the presence of bromine in the samples of the composites obtained was verified, confirming the insertion of the polymer in the sawdust. Removal tests showed that the composite exhibited 90% oil removal capacity, which makes it potentially viable as a system for adsorption in aqueous media.

**Keywords:** Ablation, Composites, Polymer, Petroleum, Sawing.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Estrutura da celulose, hemicelulose e lignina .....	17
Figura 2 - Estrutura da cadeia celulósica .....	17
Figura 3 - Reação de Menshutkin aplicada a síntese de ionenos.....	23
Figura 4 - Provetas com água oleosa e n-Hexano.....	28
Figura 5 - Sistema reacional do Polímero 2,12 – Ioneno .....	29
Figura 6 - Espectros de absorção na região do Infravermelho para a Serragem in natura e o Polímero 2,12 Bromoioneno (pastilhas KBr).....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
Figura 7 - Espectros das amostras de Serragem.....	30
Figura 8 - Espectros das amostras polímeros e compósitos .....	31
Figura 9 – MEV da Serragem <i>in natura</i> .....	32
Figura 10 - Compósito T.T.170°C .....	32
Figura 11 - Compósito T.T.180°C .....	33
Figura 12 - Espectro EDS-EDX do ponto 1 Serragem in natura.....	34
Figura 13 - Espectro EDS-EDX do ponto 1 Compósito T.T.170°C .....	34
Figura 14 - Espectro EDS-EDX do ponto 2 Compósito T.T.180°C.....	34
Figura 15 - Percentual de elementos presentes nas amostras por EDX-EDS .....	35
Figura 16 - Curva de Calibração.....	35
Figura 17 - Capacidade de remoção do petróleo em diferentes massas de adsorventes lignocelulósicos .....	36

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	14
2. OBJETIVOS .....	15
2.1 Geral .....	15
2.2 Específicos .....	15
3. REVISÃO DE BIBLIOGRAFIA .....	16
3.1 Material Lignocelulósico .....	16
3.1.1 Celulose .....	17
3.1.2 Hemicelulose .....	18
3.1.3 Lignina .....	19
3.2 Polímeros e Compósitos .....	20
3.3 Petróleo e seus derivados .....	21
3.4 Biorremediação .....	22
4.0 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS .....	22
4.1 Materiais e Métodos .....	22
4.2 Síntese do Ioneno .....	22
4.3 Preparo do Adsorvente .....	23
4.3.1 Tratamento Térmico do Adsorvente .....	24
4.4 Modificação Química do Adsorvente .....	24
4.5 Caracterização Físico-Química do Adsorvente .....	25
4.5.1 Espectroscopia de Raios X por Transformada de Fourier .....	25
4.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura .....	25
4.5.3 Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia .....	26
4.6 Emulsões de Petróleo .....	26
4.6.1 Preparação da Solução Salina .....	26
4.6.2 Preparação da Água Oleosa .....	26
4.6.3 Obtenção da Curva de Calibração .....	26
4.7 Teste de Adsorção em Petróleo .....	27
4.7.1 Quantidade de óleo adsorvida .....	27
5.0 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	28
5.1 Caracterização do Polímero e da Serragem <i>in natura</i> .....	29
5.1.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho .....	29
5.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura .....	31
5.1.3 Energia dispersiva de Raios-X .....	33

5.2	Ensaio de Remoção de Petróleo.....	35
6.0	CONCLUSÃO.....	37
	REFERÊNCIAS .....	38

## 1. INTRODUÇÃO

Os impactos ambientais causados pela exploração industrial, consumo de combustíveis fósseis, despejos de efluentes e resíduos sólidos em corpos hídricos, têm-se agravado nas últimas décadas, e tal problemática, despertou a atenção de pesquisadores de todos os seguimentos da sociedade em achar soluções para tais impactos. Conexões entre desenvolvimento e meio ambiente começaram a ser pensadas em nível mundial e esse termo desenvolvimento está atrelado diretamente com um adjetivo ‘sustentável’, implicando na possibilidade de explorar a natureza sem degradá-la. Cada vez mais, normas regulatórias, em todos os segmentos da indústria produtiva, estão sendo estabelecidas para garantir qualidade de vida às gerações futuras (GOLDEMBERG, 1998). Vale ressaltar, que um dos principais causadores das contaminações em meio aquoso são derivados de petróleo.

O petróleo e seus derivados tornaram-se a principal fonte primária da matriz energética mundial e seus insumos são usados em praticamente todos os setores industriais (ANEEL, 2008). A contaminação em meio aquoso por derivados do óleo, devido a vigência de normas rígidas, vem diminuindo a cada ano, obrigando as indústrias que utilizam o petróleo como principal matéria-prima, ter mais controle nas operações que envolvam a exploração, o transporte e o armazenamento do óleo. Contudo, a contaminação ainda tem um risco grande, o que faz ser essencial o uso de novas tecnologias, que venham remover esse contaminante do meio aquático (CANTAGALLO *et al.*, 2007; ALEIXO, 2007).

Uma operação unitária, que se destaca na potencialidade do tratamento de efluentes industriais, é a adsorção, principalmente devido a utilização de adsorventes naturais como a argila e outros materiais, como os lignocelulósicos. Muitos estudos têm comprovado a eficiência destes adsorventes para o tratamento de águas e efluentes contaminados por óleo, metais pesados e outras substâncias tóxicas (CURBELO, 2002).

Resíduos agrícolas, por exemplo, representam uma abundante e barata fonte renovável de biomassa. O Brasil, e em particular o Maranhão, é grande produtor de biomassa, entre os quais podemos destacar bagaços, casca/palha de vegetais (especialmente de arroz), serragem e pó de madeiras em geral. A exploração desses materiais gera subprodutos lignocelulósicos os quais, quando não convenientemente aproveitados, pela velocidade e volume de acúmulo, tornam-se sérios problemas ambientais e econômicos (SANTANA, *et. al.* 2010). Há uma estimativa que o Brasil produza por volta de 620 mil ton de serragem ao ano, e que uma serraria

de médio porte, com uma produção em torno de 2 mil m<sup>3</sup>/mês, gera um resíduo equivalente à 78 ton de serragem (SANTOS, 2004).

A modificação química destes materiais produz um incremento em sua capacidade adsorptiva. Nos últimos anos têm sido publicados muitos trabalhos, relatando resultados satisfatórios da aplicação de nanocompósitos, preparados geralmente pela intercalação de poliquaternários de amônio, em materiais argilosos, cujas cadeias variam de tamanho, os quais mostraram serem bons removedores de poluentes orgânicos de ambientes aquosos (LIRA JÚNIOR, 2015). Os nanocompósitos com ionenos alifáticos com diferentes tamanhos de espaçadores na cadeia polimérica são materiais promissores para remoção de contaminantes orgânicos em meio aquoso (COSTA FILHO, 2005).

É nesse contexto, com poucos estudos sendo realizados com materiais lignocelulósicos, que surgiu o interesse de modificar a Serragem da Madeira Cumarú Cinza (*Dipteryx odorata*), que é um material de fácil aquisição, barato e com grande potencial de adsorção, para ser estudado, caracterizado e aplicado na remoção de hidrocarbonetos em meio aquoso.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Geral**

Avaliar a capacidade de remoção do nanocompósitos lignocelulósicos a partir do tratamento térmico e posterior modificação com poliquaternário de amônio frente à contaminantes orgânicos em meio aquoso.

### **2.2 Específicos**

- Modificar o material lignocelulósico com poliquaternário de amônio, a partir do tratamento do material *in natura*;
- Obter os poliquaternários a partir da reação entre N, N, N', N' – tetrametilenodiamina e o monômero 1-12-dibromododecano;
- Caracterizar os materiais obtidos por espectroscopia na região do infravermelho, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de fluorescência de raios X;

- Avaliar a eficiência do material obtido frente à remoção de contaminantes orgânicos e comparar com a matriz *in natura*.

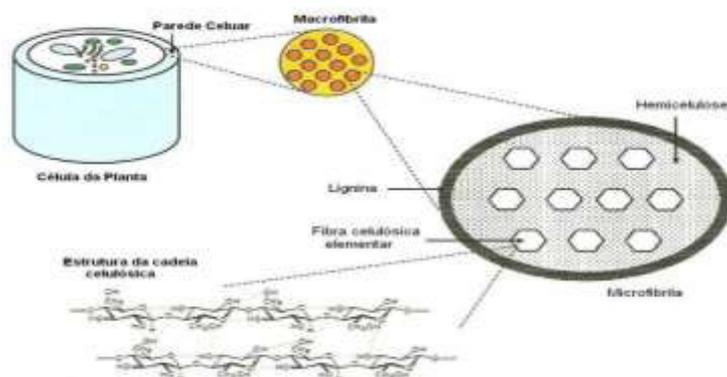
### **3. REVISÃO DE BIBLIOGRAFIA**

#### **3.1 Material Lignocelulósico**

De acordo com Lepage (1986), a madeira é um biopolímero tridimensional composto, primordialmente, de celulose, hemiceluloses e lignina. Estes polímeros formam a parede celular da madeira e são responsáveis pela maioria de suas propriedades. As reações de fotossíntese durante a produção de biomassa convergem para a formação de alguns componentes chaves, tais como, a celulose e a hemicelulose, os quais consistem de vários carboidratos polimerizados (YU, et. al 2008). As fibras vegetais podem ser consideradas como compósitos de fibrilas de celulose mantidas coesas por uma matriz constituída pela lignina e hemicelulose, cuja função é agir como barreira natural à degradação microbiana e servir como proteção mecânica. Suas características estruturais estão relacionadas à natureza da celulose e à sua cristalinidade (JAYARAMAN, 2003).

Além destes componentes são encontrados compostos inorgânicos e moléculas extraíveis com solventes orgânicos, como pectinas, carboidratos simples, terpenos, alcaloides, saponinas, polifenólicos, gomas, resinas, gorduras e graxas, entre outros. As plantas lenhosas típicas são constituídas de 40-50% de celulose, 20-30% de hemicelulose e 20-28% de lignina, além de outras substâncias em menores teores (MOHAN, 2006).

Figura 1- Estrutura da celulose, hemicelulose e lignina.

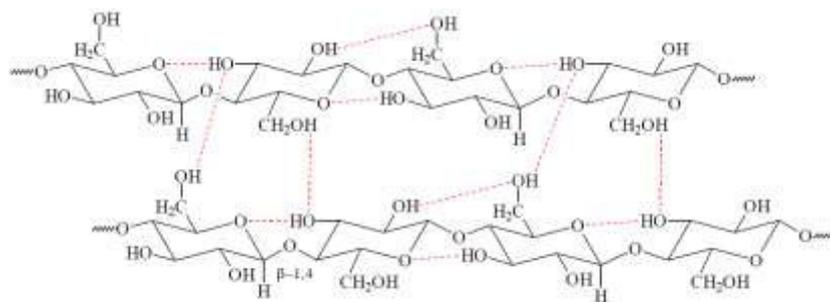


Fonte: ZHANG, 2008, p. 370

### 3.1.1 Celulose

A celulose (figura 2) é um biopolímero linear com ligações glicosídicas β-1,4 entre unidades de glicose (ZHANG, 2008, OGEDA e PETRI, 2010), o que permite uma disposição de 180° entre estas moléculas. Esta disposição no espaço torna a cadeia de celulose uma macromolécula linear (MOUTTA, 2009).]

Figura 2 - Estrutura da cadeia celulósica.



Fonte: ZHANG, 2008, p. 370)

Segundo Da Silva (2009), uma cadeia de celulose pode conter mais de 15.000 unidades de glicose. Na estrutura da celulose estão presentes vários grupos hidroxilas (OH), os quais permitem que ligações de hidrogênio inter e intramolecular se formem entre as cadeias, gerando regiões cristalinas. Este tipo de interação entre as cadeias permite a formação de micro-fibrilas com alto grau de cristalinidade. Porém, em algumas regiões dessas fibrilas que serão formadas,

podem ocorrer irregularidades das interações, gerando então as regiões amorfas na rede cristalina (MOUTTA, 2009).

A celulose é a molécula orgânica mais abundante na face da Terra. Pode ser brevemente caracterizada como sendo um polímero linear de alto peso molecular, constituído exclusivamente de  $\beta$ -D-glucose. Devido às suas propriedades químicas e físicas, bem como à sua estrutura supramolecular, preenche sua função como o principal componente da parede celular dos vegetais (KLOCK et al., 2005).

O teor de celulose na madeira varia de 40 a 50% da massa seca, sendo o principal constituinte da parede celular. É um homopolímero linear composto por unidade de  $\beta$ -D-glicose ( $C_6H_{12}O_6$ ), um monossacarídeo formado pela fotossíntese usando dióxido de carbono atmosférico, unidos por ligações glicosídicas (TSOUMIS, 1991; SJÖSTRÖM; WESTERMARK, 1998).

### **3.1.2 Hemicelulose**

As hemiceluloses promovem a flexibilidade das plantas. O termo hemicelulose (ou poliose) refere-se a um grupo de polissacarídeos de cadeia ramificada e baixa massa molecular, que atua como agente de ligação entre a celulose e a lignina nas paredes das plantas. São compostas por um ou mais tipos de açúcar, contendo 5 ou 6 átomos de carbono, e classificadas de acordo com sua composição (como por exemplo galactoglucomanana, arabinogalactana, etc). Também contêm grupos substituintes acetil e metil (SANTOS et al, 2001).

As hemiceluloses são quimicamente relacionadas com a celulose, porque ambas são carboidratos, e juntas formam o que se chama holocelulose. A separação entre celulose e hemiceluloses está embasada na solubilidade em hidróxido de sódio a 17,5%, em que o primeiro grupo é insolúvel, e o segundo é solúvel (TSOUMIS, 1991).

As hemiceluloses representam um grupo de heterossacarídeos dispostos em cadeias ramificadas e constituem de 20 a 30% da massa seca da madeira e possuem função estrutural na parede celular (SJÖSTRÖM; WESTERMARK, 1998).

As hemiceluloses são os primeiros polímeros da parede celular a se degradar termicamente, resultando na produção de metanol, ácido acético e vários compostos heterocíclicos voláteis. A degradação das hemiceluloses inicia a aproximadamente 150°C, aumentando gradativamente com a temperatura, e o tempo de exposição, sendo completamente consumida a 225°C (SUNDQVIST, 2004). A perda de massa de hemiceluloses leva a um

aumento do grau de cristalinidade da madeira, em adição às modificações relacionadas com a degradação e rearranjo da celulose amorfa (HILL, 2006).

Um fator significativo na degradação térmica de hemiceluloses é a presença de grupos acetil que são lábeis termicamente e conduzem à formação de ácido acético, causando a degradação catalisada por ácido dos polissacarídeos (FENGEL; WEGENER, 1989).

A hemicelulose, neste complexo lignocelulósico, está ligada por ligações covalentes, sendo que uma destas ligações ocorre entre a lignina e o ácido glucurônico ligado a xilana. Já com as fibras de celulose a hemicelulose se liga por ligações de hidrogênio (ZHANG, 2008).

Assim, o termo hemicelulose não está diretamente relacionado com um composto químico, mas sim, com uma classe de cadeias poliméricas presente em vegetais fibrosos, possuindo, cada componente, propriedades peculiares. Como no caso da celulose e da lignina, o teor e a proporção dos diferentes componentes encontrados nas hemiceluloses de madeira variam grandemente com a espécie e, provavelmente, também de árvore para árvore (PHILIPP, 1988).

### **3.1.3 Lignina**

Lignina, tem origem no latim *lignum*, que significa madeira. Ela foi introduzida por Schultz em 1857, para designar o material que hoje se sabe ser o segundo mais abundante do reino vegetal, logo depois da celulose. As ligninas só não estão presentes em vegetais primitivos como fungos, algas e líquens não lignificados. Além da proteção contra a ação de microrganismos, nas plantas vasculares, elas são responsáveis pela resistência mecânica, pelo transporte de nutrientes, água e metabólitos.

É uma substância fenólica que compõe uma matriz irregular de unidades do fenilpropano ligadas por variados substituintes hidroxílicos e metoxílicos (PETTERSEN, 1984). A lignina tem importante função no transporte de água, nutrientes e metabólitos, além de ser responsável pela resistência mecânica de vegetais e proteção dos tecidos contra o ataque de micro-organismos (DONALDSON et al., 2001; SALIBA et al., 2001).

Podem ser classificados de várias formas, mas, normalmente, são divididas de acordo com seus elementos estruturais (ROWELL et al., 2005). O teor de lignina está relacionado com a estabilidade dimensional da madeira; madeiras com elevados teores de lignina tendem a contrair e/ou expandir menos (Tsoumis, 1968).

As ligações éteres dominam a união entre as unidades da lignina, que apresenta um grande número de interligações. Esta resina amorfa atua como um cimento entre as fibrilas e

como um agente enrijecedor no interior das fibras. A força de adesão entre as fibras de celulose e a lignina é ampliada pela existência de ligações covalentes entre as cadeias de lignina e os constituintes da celulose e da hemicelulose. Existe uma grande dificuldade na elucidação química da estrutura da lignina devido ao fato de não haver um método bem estabelecido para isolar a lignina em sua forma nativa (JOHN, THOMAS 2008).

As ligninas são moléculas amorfas, altamente complexas, cujo polímero é formado principalmente por unidades aromáticas de fenilpropano, que é considerada uma substância incrustante (ROWELL et al, 2005).

### **3.2 Polímeros e Compósitos**

Um polímero é uma substância macromolecular constituída por unidades estruturais repetitivas, unidas entre si por ligações covalentes. Em alguns casos, as ligações conduzem a uma cadeia linear, com ou sem ramificações, e noutros, a cadeias ligadas entre si formando estruturas tridimensionais. Frequentemente o número dessas unidades repetitivas atinge os milhares (GARFORTH, 1994).

Os compósitos são obtidos pela combinação de materiais com diferentes características físico-químicas e mecânicas para desempenhar funções múltiplas e cada vez mais exigentes. O estudo de uma interface entre a matriz e a carga visando uma maior compatibilidade é indispensável para se obter um melhor desempenho do material. Principalmente quando se trata de um compósito de matriz orgânica, como é o caso dos polímeros, e a carga inorgânica que apresentam incompatibilidade química. A modificação da superfície se torna atraente para o desenvolvimento de um material com melhores características (HERAKOVICH, 1998).

Uma característica importante que os compósitos possuem é a possibilidade de controle das propriedades e comportamento através das mudanças na concentração, tamanho, forma, orientação e composição da carga de reforço na matriz. Dentro das perspectivas de aperfeiçoamento das propriedades dos polímeros se encontram os estudos envolvendo materiais compósitos. Os compósitos poliméricos são formados por duas ou mais fases, uma denominada matriz, que pode ser polimérica e outra, a carga dispersa na matriz. As inserções das cargas podem melhorar propriedades mecânicas, térmicas ou introduzir propriedades específicas dos polímeros puros. Por isso, as pesquisas nesta área são cada vez mais importantes, visando solucionar os desafios da obtenção de dispositivos que atendam à vários requisitos

simultaneamente, como menor densidade, maior desempenho mecânico, biodegradabilidade, entre outros (SANTOS, 2013).

### **3.3 Petróleo e seus derivados**

O petróleo é um material fóssil, oleoso e inflamável, de alto valor energético, geralmente menos denso do que a água, com cheiro característico e coloração que pode variar do incolor até o preto. Extraído em terra (onshore) ou abaixo do assoalho do mar (offshore), a prospecção e futura exploração comercial do petróleo demandam anos de preparação e grandes investimentos, que são progressivamente mais altos conforme a localização e a forma como os reservatórios se apresentam. Por seu alto valor energético e também por ser uma fonte não renovável, o petróleo se tornou um produto estratégico para o desenvolvimento das nações no mundo, com forte influência nas políticas internas e nas relações internacionais tanto para os países que possuem reservas como para os que não possuem (ANP, 2019).

A formação do petróleo é caracterizada pelo acúmulo de material orgânico sob condições específicas de pressão e isolamento em camadas do subsolo de bacias sedimentares, sofrendo transformações por milhares de anos. Além de estar em uma bacia sedimentar, os requisitos primários para que se venha eventualmente a localizar um reservatório de petróleo são a presença de algum tipo de rocha reservatório (geralmente porosa) coberta por uma rocha seladora (que impediu que o óleo escapasse para a superfície, vindo a se dissipar). (ANP, 2019).

O refino de petróleo é, basicamente, um conjunto de processos físicos e químicos que objetivam a transformação dessa matéria-prima em derivados. O processo é iniciado pela destilação atmosférica, que consiste no fracionamento do óleo cru. Tal operação é realizada em colunas de fracionamento, de dimensões variadas, que possuem vários estágios de separação, um para cada fração desejada. Os derivados deste fracionamento são, gás, GLP, nafta, gasolina, querosene, óleo diesel e resíduo atmosférico. Tais frações, retiradas ao longo da coluna em seus vários estágios de separação, devem ser tratadas, para se transformarem em produtos finais, ou serem enviadas como matéria-prima para outros processos de refino, que as beneficiarão (VISION, 2019).

Ao contrário do que imagina o senso comum, o petróleo raramente se encontra acessível próximo à superfície, jorrando de forma espontânea e abundante. Aprisionado em rochas porosas, a extração deste óleo precisa ser feita por equipamentos que perfurem as camadas

rochosas e exerçam a pressão necessária para que o óleo venha até a superfície - quase sempre misturado com sedimentos e gás. Quando a rocha reservatório não possui boa permeabilidade, pode ser necessário fraturá-la para então recuperar o óleo. Existem casos em que, mesmo comprovada a presença de petróleo, não é vantajoso comercialmente ou tecnicamente viável extraí-lo (ANP, 2019).

### **3.4 Biorremediação**

A biorremediação é um processo no qual organismos vivos, normalmente plantas ou microrganismos, são utilizados tecnologicamente para remover ou reduzir (remediar) poluentes no ambiente. Este processo biotecnológico de remediação tem sido intensamente pesquisado e recomendado pela comunidade científica atual como uma alternativa viável para o tratamento de ambientes contaminados, tais como águas superficiais, subterrâneas e solos, além de resíduos e efluentes industriais em aterro ou áreas de contenção. Embora outras tecnologias que usam processos físicos e/ou químicos sejam também indicadas para descontaminar ambientes poluídos, o processo biológico de biorremediação é uma alternativa ecologicamente mais adequada e eficaz para o tratamento de ambientes contaminados com moléculas orgânicas de difícil degradação e metais tóxicos (GAYLARDE, et. al, 2005).

## **4.0 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS**

### **4.1 Materiais e Métodos**

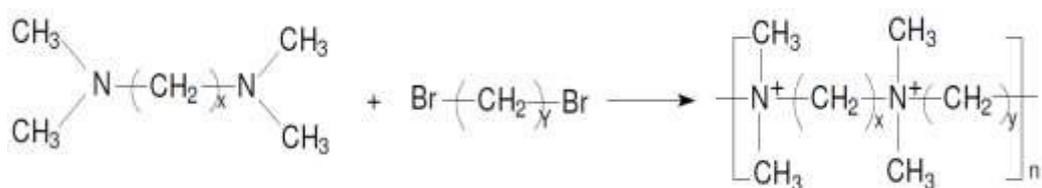
Foram utilizados para sintetizar o polímero, o monômero 1-12 – dibromododecano (ioneno), bem como a dimetilformamida (DMF) e o N, N, N', N' –Tetrametiletlenodiamina (TMEDA), em vidrarias adequadas e lavadas com acetona. A serragem usada foi a da madeira do Cumarú Cinza (*Dipteryx odorata*) e o Petróleo foi obtido da Bacia de Campos – Rio de Janeiro.

### **4.2 Síntese do Ioneno**

Em paralelo ao preparo do pó de serragem, foi feita a síntese do poliquaternário de amônio. O ioneno foi sintetizado a partir da reação de policondensação entre uma diamina

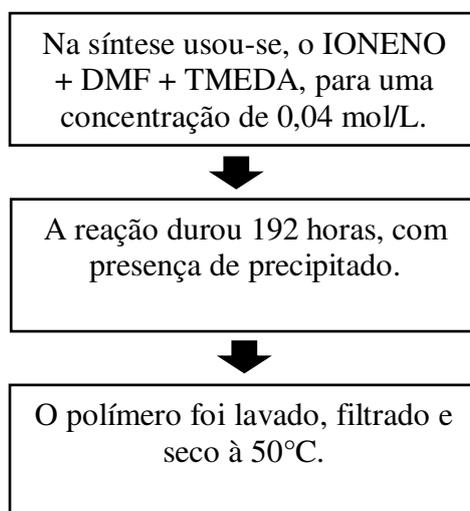
diterciária (TMEDA) e um  $\alpha,\omega$ -dibromoalcano linear de 12 átomos de carbono na cadeia, de acordo com o método geral de síntese para esse polímero, que é a reação de Menshutkin (COSTA FILHO, 2005) e encontra-se ilustrado na figura 3 e na figura 4, os passos da síntese do polímero.

Figura 3 - Reação de Menshutkin aplicada a síntese de ionenos.



Fonte: COSTA FILHO, 2005.

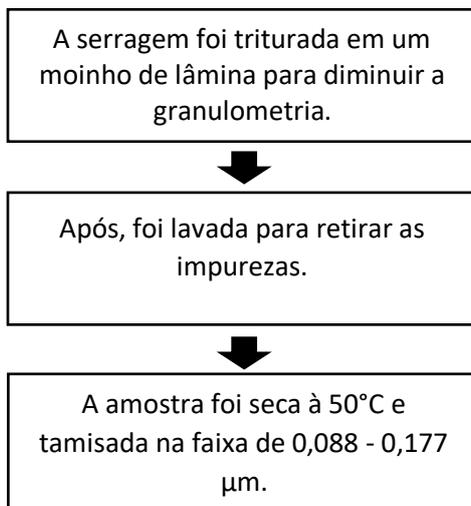
Figura 4 - Etapas da síntese do ioneno



### 4.3 Preparo do Adsorvente

A primeira etapa realizada no processo foi o preparo do pó de serragem. O material lignocelulósico em questão foi adquirido *in natura* no Depósito Fiquene, localizado na Estrada da Maioba, 2 – Trizidela - Cohatrac, São Luís – MA, e a seguir tem as etapas do preparo do pó de serragem, na figura 5.

Figura 5 - Etapas do preparo do pó da serragem



### 4.3.1 Tratamento Térmico do Adsorvente

Nos processos de modificação térmica, geralmente se aceita que a lignina é o componente mais estável termicamente, da parede celular. Sua degradação inicia antes da celulose, porém por ser mais latente, termina depois, acima de 300°C. A perda de massa de hemiceluloses leva a um aumento aparente do teor de lignina, que se mantém constante até 140-150°C e aumenta deste ponto em diante (ESTEVEES, 2011, SMITH, 1994). A serragem em estudo passou por um Tratamento Térmico (T.T.), em temperaturas previamente escolhidas de 170°C e 180°C, a fim de aumentar a sua hidrofobicidade, com a degradação das hemiceluloses que é a parte hidrofílica da estrutura do material, assim fornecendo resultados mais satisfatórios quando comparado a *in natura*.

### 4.4 Modificação Química do Adsorvente

As amostras de pó de serragem previamente tratadas termicamente foram submetidas à modificação com polímero quaternário de amônio 1-12-dibromododecano, para a obtenção de materiais eficazes para adsorver hidrocarbonetos, variando as condições experimentais e buscando elucidar os mecanismos envolvidos nesses processos.

O processo teve as seguintes etapas: Para a preparação do compósito de proporção 2:1 de polímero com a serragem *in natura*, pesou-se 3,5 g de polímero em um béquer de 50 ml,

diluindo-o em água sob agitação magnética para uma solução polímero/água. Em paralelo, pesou-se a serragem *in natura* em um béquer, misturando-as com a solução de 150 ml de polímero/água, deixando em agitação magnética durante um intervalo de 24 horas. O mesmo procedimento foi realizado para diferentes proporções de polímero e serragem modificada.

## **4.5 Caracterização Físico-Química do Adorvente**

O pó da serragem *in natura*, com tratamento térmico e modificada com 2,12-Bromoioneno, foram submetidos a caracterizações por técnicas de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX).

### **4.5.1 Espectroscopia de Raios X por Transformada de Fourier**

A espectroscopia emprega as interações de radiação eletromagnética, emitida ou absorvida, através da aplicação de energia na forma de calor, elétrica, luz, partículas ou por uma reação, para obter informação estrutural sobre uma substância (SKOOG, 2006).

Para realização das análises, empregou-se a técnica da pastilha (disco prensado), que usa brometo de potássio seco e pulverizado para obter os espectros de infravermelho das amostras. O espectrômetro usado foi da marca Shimadzu, modelo IR-Prestige, e utilizado com transformada de Fourier, para obtenção do espectro de absorção na faixa espectral de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  (SKOOG, 2006).

### **4.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura**

A morfologia das amostras em estudo foi obtida em microscópio eletrônico de varredura da marca Phenon World, modelo ProX, com condições de análise de voltagem de aceleração adequada e ampliação de 2000 vezes. As amostras foram fixadas em porta amostra com fita adesiva de carbono e metalizadas com metal padronizado para evitar acúmulo de cargas e consequente destruição das amostras (CASTRO, 2001).

### **4.5.3 Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia**

Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX ou EDS) é uma técnica analítica usada para a análise elementar ou caracterização química de uma amostra. Suas capacidades de caracterização são devidas em grande parte ao princípio fundamental que cada elemento tem uma estrutura atômica única, de modo que os raios X emitidos são característicos desta estrutura, que identificam o elemento (CORBARI, et. al, 2008) . As análises foram feitas no equipamento de marca Phenon World, modelo ProX, acoplado ao espectrômetro de energia dispersiva.

## **4.6 Emulsões de Petróleo**

### **4.6.1 Preparação da Solução Salina**

A solução salina foi preparada com o objetivo de reproduzir o ambiente marinho. Foram dissolvidos 12 g de cloreto de cálcio ( $\text{CaCl}_2$ ) e 125 g de cloreto de sódio ( $\text{NaCl}$ ) em 2.5 L de água destilada recentemente, a fim de que as concentrações finais de cada sal fossem de 5.000 e 50.000 ppm, respectivamente (COSTA FILHO, 2005).

### **4.6.2 Preparação da Água Oleosa**

A emulsão foi gerada a partir de uma mistura de 1,0 L de solução salina e 0,75 mL de óleo. Foi necessário agitar bastante o óleo antes de fazer a retirada do mesmo, haja vista ser indispensável à homogeneização da amostra. Essa alíquota de óleo foi então injetada no fundo do frasco contendo a salmoura sob rotação de 5.000 rpm durante 10 minutos. Ao terminar a adição do óleo, a rotação foi elevada para 8.000 rpm por mais 10 minutos. Em seguida, foi adicionado mais 1,0 L de solução salina e a rotação do sistema foi diminuída para 3000 rpm por 5 minutos (COSTA FILHO, 2005).

### **4.6.3 Obtenção da Curva de Calibração**

Solução Estoque 1: em um balão de 10 mL, foram pesados 0,0207 g de petróleo bruto, completando até o menisco com n-hexano. A partir desta foram preparados a solução estoque 2 e 4 padrões.

Solução Estoque 2: (210 mg/L): em uma proveta foi colocado 1 mL da solução Estoque 1 e adicionado 9 mL de n-hexano com auxílio de pipetas graduadas.

1° Padrão (105 mg/L): em uma proveta foi colocado 5,0 mL da solução Estoque 2 e adicionado 5 mL de n-hexano com auxílio de pipetas graduadas.

2° Padrão (78,75 mg/L): em uma proveta foi colocado 3,35 mL do 1° Padrão e adicionado 6,25 mL de n-hexano com auxílio de pipetas graduadas.

3° Padrão (52,5 mg/L): em uma proveta foi colocado 5,0 mL do 2° Padrão e adicionado 5,0 mL de n-hexano com auxílio de pipetas graduadas.

4° Padrão (13,2 mg/L): em uma proveta foi colocado 2,5 mL do 3° Padrão e adicionado 7,5 mL de n-hexano com auxílio de pipetas graduadas.

Branco (0,0 mg/L): n-hexano puro.

Estes padrões foram colocados nas cubetas e lidos no espectrofotômetro com comprimento de onda de 257  $\mu\text{m}$  para criar a curva de calibração que vai da faixa de 13,2 a 105 mg/L.

## **4.7 Teste de Adsorção em Petróleo**

Os testes de adsorção foram realizados de modo que a massa do adsorvente (modificado) foi variada, mantendo fixos o tempo de contato (4 horas), o volume da solução oleosa e a concentração do petróleo na água salina (LIRA JÚNIOR, 2015).

Neste teste, uma massa do adsorvente foi colocada em contato com 50 mL da água oleosa por 4 h com agitação de 100 rpm a temperatura ambiente. Após o tempo de contato, as amostras foram centrifugadas durante 10 min a 2000 rpm, em seguida foi determinado o teor total de óleos e graxas (TOG) no sobrenadante. As massas dos adsorventes utilizadas na remoção foram de 0,1, 0,3, 0,7 e 1,0g.

### **4.7.1 Quantidade de óleo adsorvida**

Em um tubo de ensaio foi colocado a água oleosa com o adsorvente, depois do contato de 4 horas e levou-se o tudo para centrifugar. Pegou-se o sobrenadante e adicionou-se uma

quantidade de n-hexano, afim de extrair o que restou de óleo após a centrifugação. O sistema foi agitado manualmente por, aproximadamente, 2 min. Após completa separação, a fase orgânica (que contém óleos e graxas) localizada na parte superior da proveta é extraída e transferida para a cubeta do espectrofotômetro, que foi previamente calibrado com duas soluções: n-hexano puro e solução concentrada de água oleosa a 50 mg/L (LIRA JÚNIOR, 2015). Com isso, foi medido a quantidade de óleo adsorvido, que foi medido pela concentração em ppm do petróleo e lido diretamente em um espectrofotômetro uv-visível.

A porcentagem de remoção (%Rem), foi obtida através da equação 1:

$$\%Rem = \left( \frac{C_I - C_F}{C_I} \right) \times 100 \quad 1$$

onde  $C_I$  e  $C_F$  são concentrações em mg/L, do petróleo antes e após o contato com os adsorventes (figura 4).

Figura 6 - Provetas com água oleosa e n-Hexano.

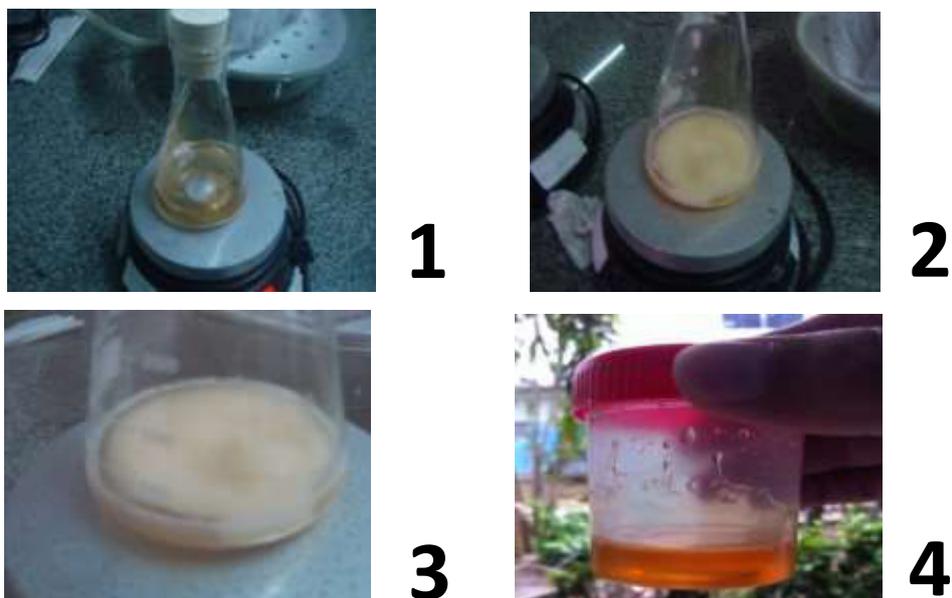


Fonte: Próprio Autor (2019).

## 5.0 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Com a síntese do polímero 2,12 – Ioneno concluída, foi obtido um polímero com morfologia diferente dos demais do mesmo grupo, como o 2,6 ou o 2,10 – Ioneno, que são sólidos e de cor branca. Após o término da reação, o polímero apresentou caráter parafínico, um pouco sólido, mas depois da secagem a vácuo, tornou-se pastoso e com coloração alaranjada, como é detalhado o sistema reacional na figura 5.

Figura 7 – Sistema reacional do Polímero 2,12 – Ioneno.



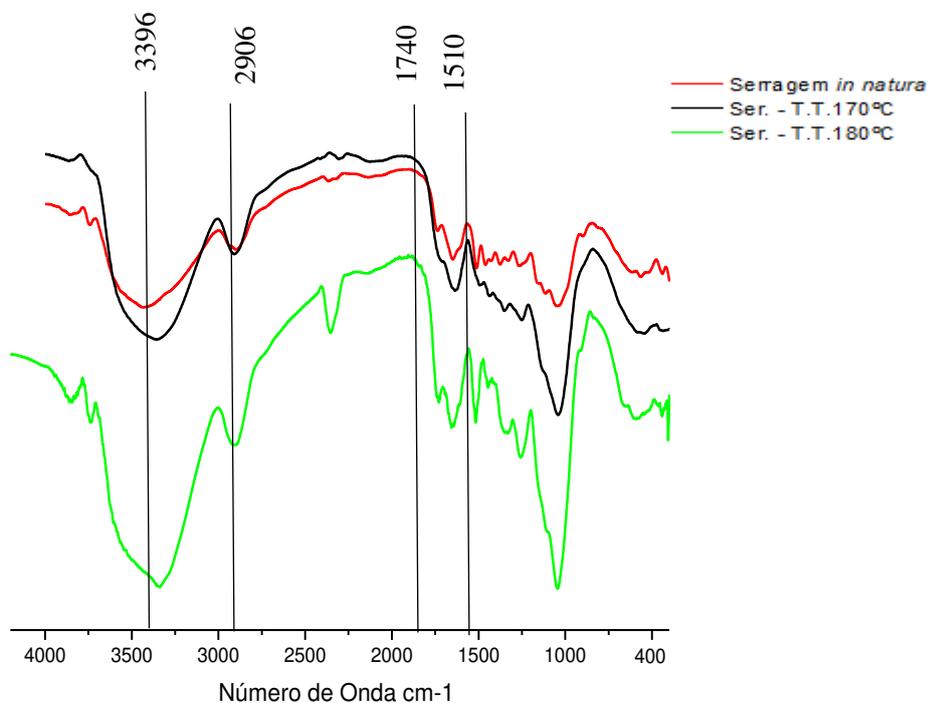
Fonte: Próprio Autor (2019).

## 5.1 Caracterização do Polímero e da Serragem *in natura*

### 5.1.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho

O polímero e a serragem obtidos foram submetidos à caracterização, por Espectroscopia na região do Infravermelho, onde se empregou a técnica de pastilha com KBr. Com base nos espectros a seguir, pode ser confirmado que a serragem apresentou bandas de absorção que são esperadas no espectro vibracional dos materiais lignocelulósicos, tais como presença de ligações do grupo O-H, com máximo centrado em 3396, ligação C=O, com máximo em 1740, ligação C-H e CH<sup>2</sup>, com máximo em 2906, C-C aromático, com máximo 1510 e ligações C-H aromático, como visto na figura 9.

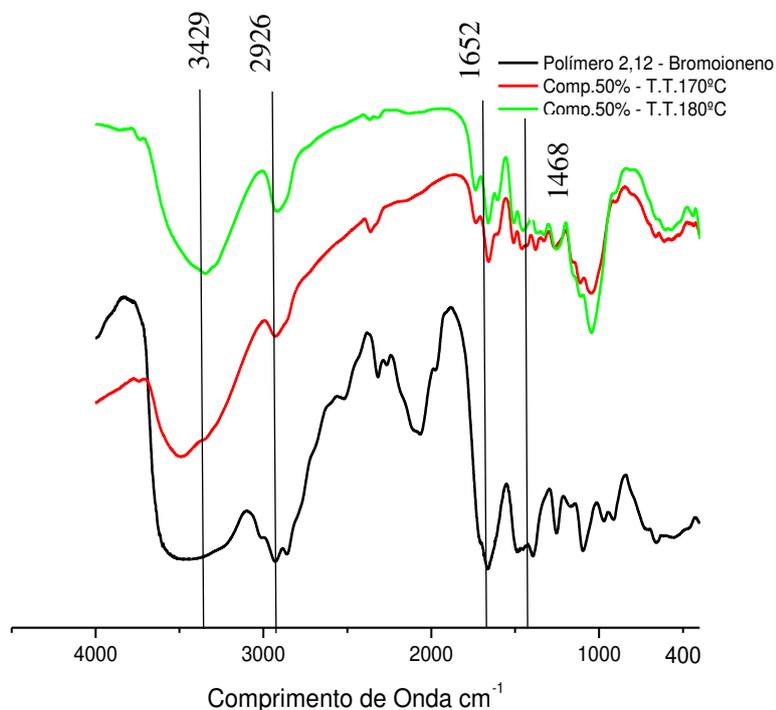
Figura 8 - Espectros das amostras de Serragem.



Fonte: Próprio Autor (2019).

Os compósitos obtidos também foram submetidos à caracterização, através da Espectroscopia na região do Infravermelho, observou-se que, nos espectros de FT-IR, há um padrão de absorção das bandas verificadas entre esse polímero, comprovando a semelhança estrutural entre o mesmo. Dentre as bandas características, é importante destacar a presença da vibração axial de O-H em 3429cm<sup>-1</sup> houve também o aparecimento de bandas fortes de deformação axial simétrica de CH<sub>3</sub> e CH<sub>2</sub> em 2926 cm<sup>-1</sup>, de uma banda forte em 1652 cm<sup>-1</sup> de associação com água (água de cristalização) e em 1468 cm<sup>-1</sup> uma deformação angular simétrica de CH<sub>2</sub> no plano, característico do polímero na estrutura na serragem, como mostra a figura 10.

Figura 9 - Espectros das amostras polímeros e compósitos.

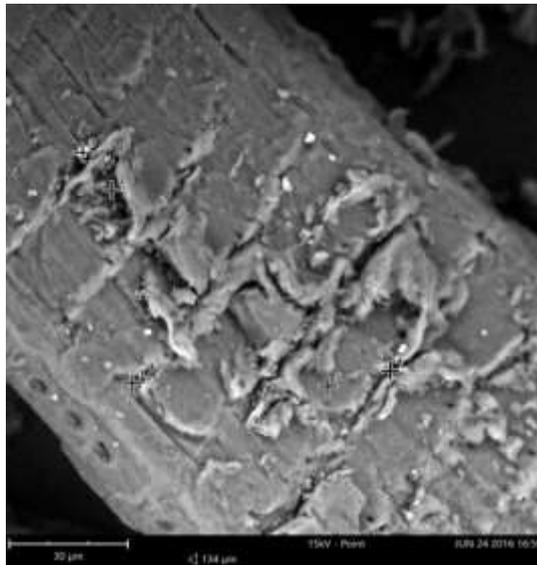


Fonte: Próprio Autor (2019).

### 5.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

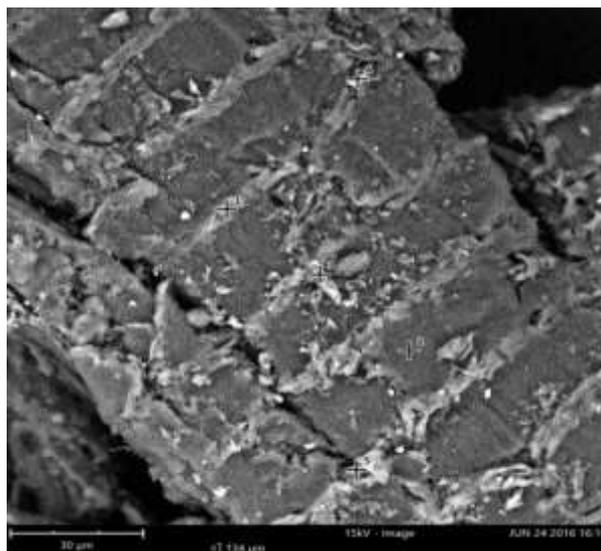
A fim de verificar a estrutura superficial, amostras de serragem *in natura*, com tratamento térmico a 170°C e 180°C, e os compósitos com polímeros 2,12- Bromoioneno em concentrações de 50% foram analisados por MEV, com aumento de 2000 vezes. É possível verificar que as amostras mostraram estruturas com presença de fibras externas regularmente distribuídas, apresentando a forma de bastonetes fibrilares. A diferença observada entre a serragem e os compósitos pode ser notada pela presença de um preenchimento com um material mais claro, sugerindo a presença do polímero na serragem, como será mostrado nas figuras 11 e 12.

Figura 10 – MEV da Serragem *in natura*.



Fonte: Próprio Autor (2019).

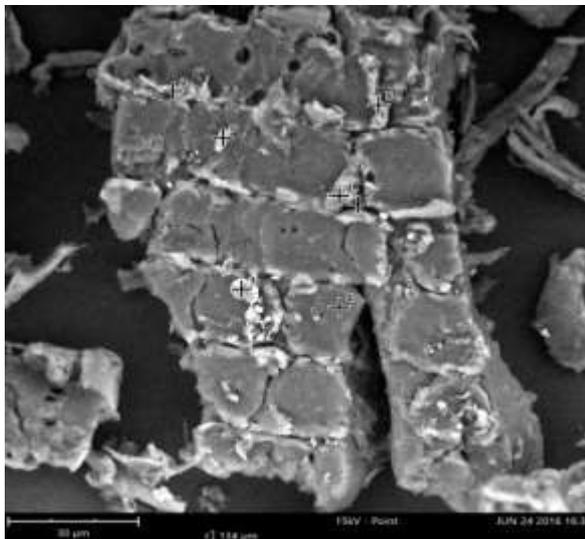
Figura 11 - Compósito T.T.170°C.



Fonte: Próprio Autor (2019).

A partir da caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi possível verificar que todas as amostras apresentam morfologias semelhantes, com diversos tamanhos e formas de fibras. Podemos perceber na figura 13 que a serragem modificada, compósito T.T.170°C, apresenta espaços preenchidos em suas estruturas, ocasionado pela presença do polímero em suas lamelas, o que não ocorre na serragem *in natura*, pois vemos espaços vazios em suas estruturas, como mostra a figura 9. Foi repetida a análise de varredura para o compósito com serragem a T.T.180°C, mostrando novamente lacunas nas fibras de serragem, preenchidas pelo polímero 2,12-Bromoioneno, como é visto na figura 11, com alta presença do elemento Bromo nessas aberturas, confirmada em análise de EDS-EDX.

Figura 12 - Compósito T.T.180°C.



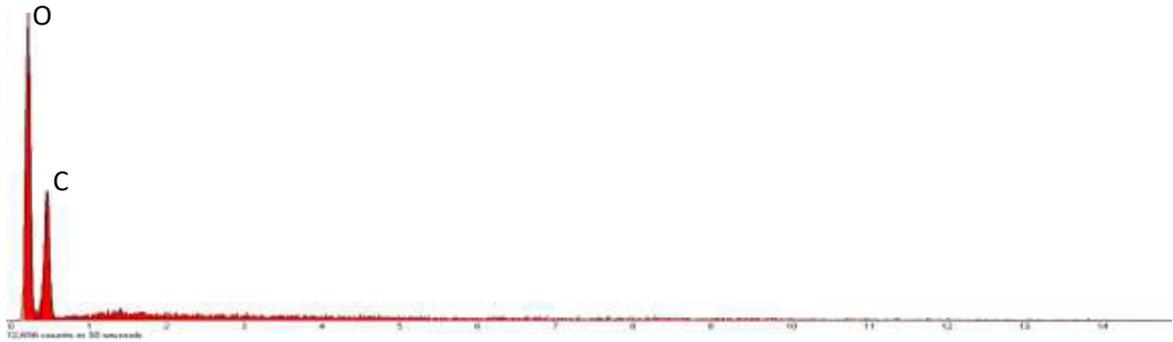
Fonte: Próprio Autor (2019).

### 5.1.3 Energia dispersiva de Raios-X

Neste ensaio algumas regiões foram pontuadas e submetidas a uma caracterização microscópica paralela, através da Espectroscopia de raios-X de energia dispersiva (EDX), onde

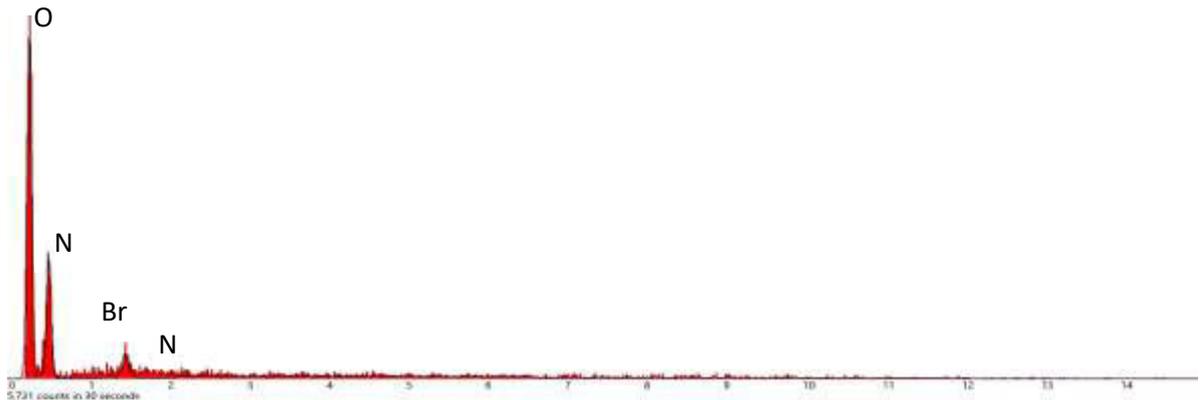
se podem quantificar os elementos químicos predominantes nas amostras de serragem e nos compósitos (figuras 14, 15 e 16). Os percentuais de cada elemento são mostrados na figura 17.

Figura 13 - Espectro EDS-EDX do ponto 1 Serragem in natura.



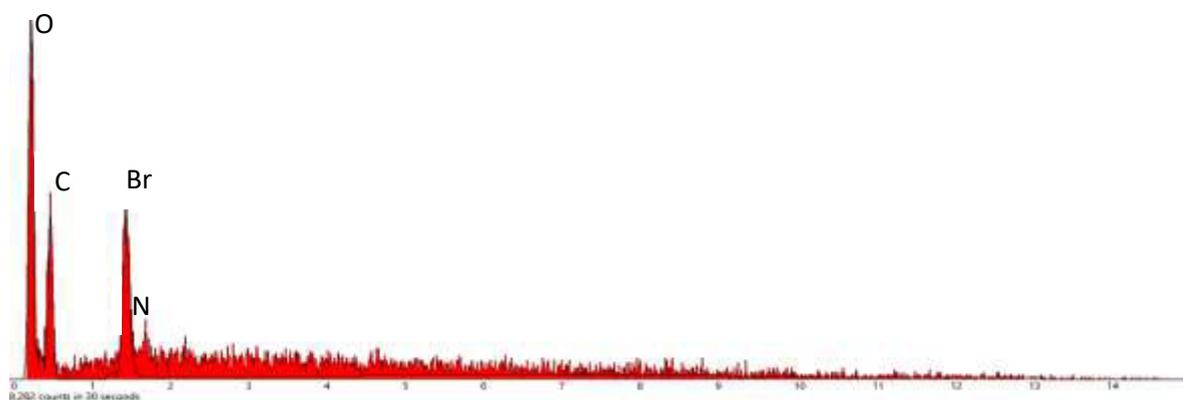
Fonte: Próprio Autor (2019).

Figura 14 - Espectro EDS-EDX do ponto 1 Compósito T.T. 170°C



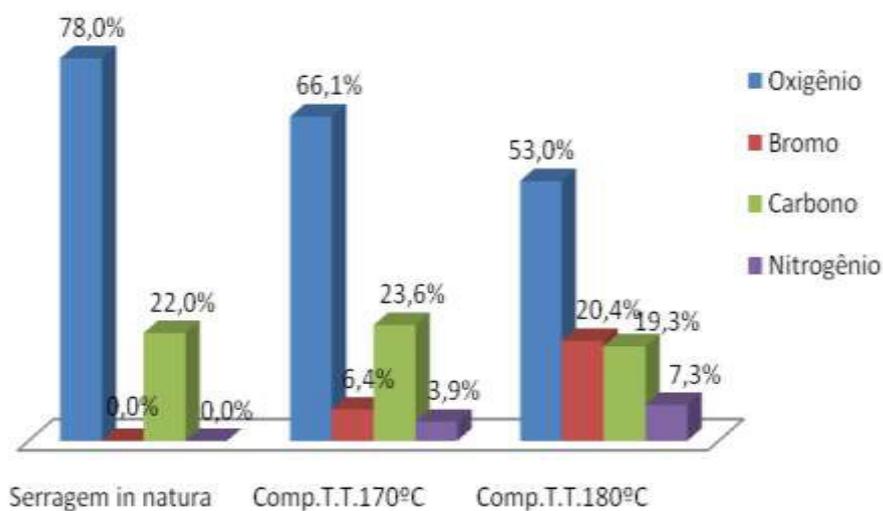
Fonte: Próprio Autor (2019).

Figura 15 - Espectro EDS-EDX do ponto 2 Compósito T.T.180°C



Fonte: Próprio Autor (2019).

Figura 16 - Percentual de elementos presentes nas amostras por EDX-EDS.



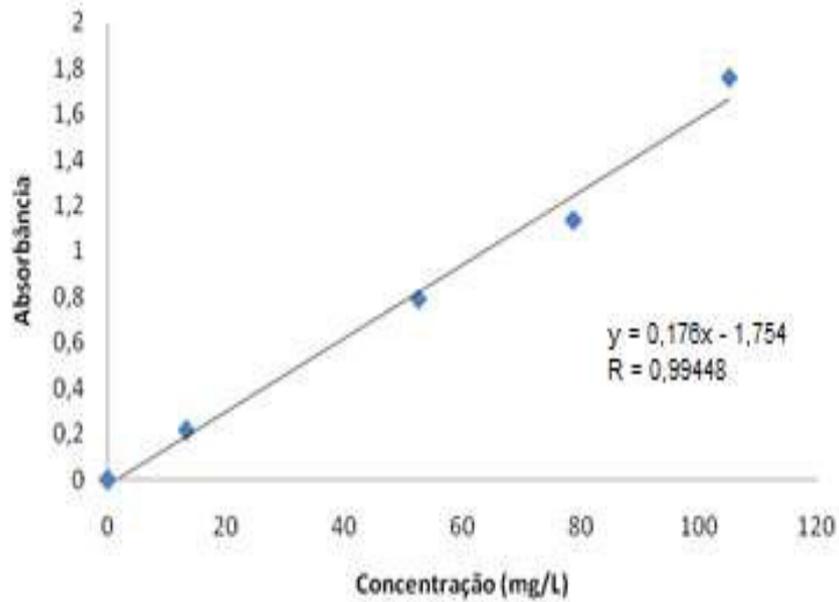
Fonte: Próprio Autor (2019).

Pode-se observar nos espectros EDS que os picos emitidos pelos elementos predominantes tanto no compósito como na serragem *in natura*, nas figuras 14 e 15, indicam a presença do elemento Bromo no compósito, diferente da serragem *in natura*, que apresenta somente picos de C e O. Além disso observa-se alto teor de Bromo no Compósito T.T.180°C, sendo eficaz a modificação com o polímero.

## 5.2 Ensaio de Remoção de Petróleo

Para o estudo de adsorção, a amostra já extraída foi colocada na cubeta e lida no UV-visível, a partir de curva calibração preparada como previamente explicado (figura 18).

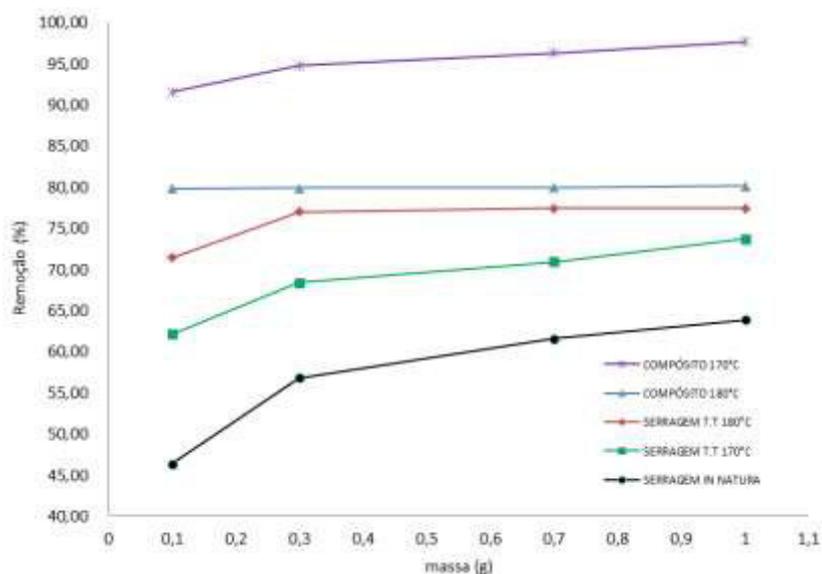
Figura 17 - Curva de Calibração.



Fonte: Próprio Autor (2019).

As capacidades de remoção em águas salinas oleosas, obtidos em ensaios realizados com concentração inicial do petróleo de 50 ppm, utilizando massas distintas de serragem (0,1, 0,3, 0,7 e 1,0 g) a uma temperatura ambiente e rotação de 100 rpm, são mostradas na figura 19.

Figura 18 - Capacidade de remoção do petróleo em diferentes massas de adsorventes lignocelulósicos



Fonte: Próprio Autor (2019).

Com base no resultado, verificou-se o aumento da capacidade de adsorção com tratamento térmico, e ainda um aumento dessa capacidade com a modificação com o ioneno, pois a modificação da serragem com esse polímero permitiu a organofilização da mesma, o que possibilita a adsorção de compostos orgânicos, como foi o caso do petróleo. Além disso, com o aumento da massa do adsorvente, maior foi a remoção do óleo em todos os pontos, em destaque aos com maior quantidade de adsorventes, que foi o de 1,0 g. Os valores dos dados obtidos estão contidos na tabela 1.

Tabela 1 – Percentuais de petróleo com diferentes massas de adsorventes em 4 horas de contato.

<b>QUANTIDADE DE PETRÓLEO REMOVIDO (%)</b>				
<b>AMOSTRAS</b>	<b>0,1 (g)</b>	<b>0,3 (g)</b>	<b>0,7 (g)</b>	<b>1,0 (g)</b>
Compósito 170°C	91,4	94,7	96,2	97,6
Compósito 180°C	79,8	79,8	79,9	80,0
Serragem T.T 180°C	71,3	76,9	77,3	77,4
Serragem T.T 170°C	62,1	68,3	70,9	73,7
Serragem <i>in natura</i>	46,21	56,7	61,5	63,8

Fonte: Próprio Autor (2019).

## **6.0 CONCLUSÃO**

A partir da caracterização das serragens em estudo, conclui-se que a modificação da serragem com o polímero 2,12-Bromoioneno para remover petróleo foi satisfatório e o objetivo alcançado, conforme se depreende pela análise do FT-IR, pois se comprovou a inserção do polímero na serragem, apresentando bandas de C-H, presentes em cadeias de aminas, além de bandas de absorção esperadas nos lignocelulósicos.

No MEV foi possível observar a presença de pontos mais claros e lacunas preenchidas com polímero, quando submetido à microscopia, o que indica a inserção de polímero em sua estrutura fibrilar. Essa conclusão é corroborada pela caracterização por EDS-EDX, devido ao alto teor do elemento Bromo na estrutura do compósito.

Os resultados que se obteve na remoção de petróleo mostraram que os materiais em estudo apresentam capacidades maiores de remoção em comparação com a serragem *in natura*, com remoções de 73,7, 77,4, 80,0 e 97,6 %, para serragens ativadas a 170°C e 180°C e compósitos após ativação a 180°C e 170°C, respectivamente. A serragem *in natura* mesmo com menor capacidade de remoção, apresentou uma adsorção de 63,8 % na quantidade inicial do petróleo, o que indica que o estudo apresenta potenciais de remoção ótimos para o petróleo em meio aquoso/salino. Portanto, vimos que um material de fácil aquisição, que é o pó da serragem, tem alta capacidade de remoção de petróleo em meio salino e aquoso, quando modificado com o polímero proposto.

## REFERÊNCIAS

- ALEIXO, L. A. G.; TACHIBANA, T-I; CASAGRANDE, D. **Poluição por óleo-formas de introdução de petróleo e derivados no ambiente**. Integração, v. 49, p. 159-166, 2007.
- ANEEL-Agência Nacional de Energia Elétrica. **Atlas de Energia Elétrica do Brasil**, 3 ed. Brasília, 2008.
- ANP-Agência Nacional do Petróleo. **Perfil corporativo**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/petroleo-e-derivados2/petroleo>>. Acesso em: 30 de Jun. de 2019.
- CANTAGALLO C; MILANELLI, J. C.C; BRITO, D. D. Limpeza de ambientes costeiros brasileiros contaminados por petróleo: uma revisão. **Pan-American Journal of Aquatic Sciences**, v. 2, p. 1-12, 2007.
- CASTRO, L. A. S. de. **Processamento de mostras para microscopia eletrônica de varredura**. – Pelotas: Embrapa Clima Temperado, 2001.
- COSTA FILHO, A. P. da. **Síntese e Caracterização de Nanocompósitos Bentonita-Ionenos Alifáticos com Diferentes Tamanhos de Espaçadores na cadeia Polimérica**. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA. Rio de Janeiro, 2005.
- CORBARI, L., CAMBON-BONAVITA M.-A., LONG G. J., GRANDJEAN F., ZBINDEN M., GAILL F., COMPERE P. **Iron oxide deposits associated with the ectosymbiotic bacteria in the hydrothermal vent shrimp Rimicaris exoculata**. Biogeosciences, 5, 1295–1310, 2008.
- CURBELO, Fabíola Dias da Silva; **Estudo da remoção de óleo em águas produzidas na indústria de petróleo, por adsorção em coluna utilizando a vermiculita expandida e**

**hidrofobizada.** 2002. 88 p. Dissertação (Mestre em Engenharia Química) -Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Rio Grande do Norte, 2009.

DA SILVA, V. F. N. **Estudos de pré-tratamentos e sacarificação enzimática de resíduos agroindustriais como etapas no processo de obtenção de etanol celulósico.** 2009. 116p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de Lorena– Universidade de São Paulo, Lorena, 2009.

DONALDSON, L. A. et al. **Lignification and lignin topochemistry – na ultrastructural view.** *Phytochemistry*, New York, v. 57, n. 6, p. 859-873, Oct. 2001.

ESTEVES, B. et al. **Chemistry and ecotoxicity of heat-treated pine wood extractives.** *Wood Science and Technology*, Berlin, v. 45, n. 4, p. 661 – 676, 2011.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions.** New York: Walter De Gruyter, 1989.

GARFORTH F.; STANCLIFFE A., **“Polymers”.** Polymer Industry Education Centre, Universidade de York, York, 1994.

GAYLARDE, C.C., BELLINASSO, M. de L., MANFIO, G. P. **Aspectos biológicos e técnicos de biorremediação de xenobióticos.** *Revista Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento* n.34 – janeiro/junho, 2005.

GOLDEMBERG, J. **Energia, Meio Ambiente & Desenvolvimento,** Edusp, São Paulo, 1998.

HILL, C. **Wood Modification - Chemical, Thermal and Other Processes.** Wiley Series in Renewable Resources, John Wiley & Sons, 2006.

HERAKOVICH, C. T., **Mechanics of Fibrous Composites.** University of Virginia, 1998.

JAYARAMAN, K.; **Compos.** *Sci. Technol.* 63, 367, 2003.

JOHN, M. J.; THOMAS, S.; **Carbohydr. Polym.** 71, 343, 2008.

KLOCK, U.; MUÑIZ, G. I. B.; ANZALDO, J. H.; ANDRADE, A. S. **Química da madeira.** 3. ed. Curitiba: FUPEF, Material didático. 2005.

LEPAGE, E. S. (Coord.). **Manual de preservação de madeiras.** São Paulo: IPT, 1986. 341 p.

LIRA JÚNIOR, Carlos Alberto. **Argila maranhense modificada com quaternário de amônio para remoção de petróleo em meio aquoso.** / Carlos Alberto Lira Júnior. São Luís, 2015.

METANOMSKY W.V., **“Compendium of Macromolecular Nomenclatura”,** 1991.

MOHAN, D.; PITTMAN, C. U.; STEELE, P. H.; **Energy Fuels** 20, 848, 2006.

MOUTTA, R. de O. **Hidrólise ácida de palha de cana-de-açúcar para obtenção de hidrolisado hemicelulósico visando à utilização em processos de obtenção de bioetanol.**

2009. 101p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de Lorena– Universidade de São Paulo, Lorena, 2009.

OGEDA, T. L.; PETRI, DENISE F. S. **Hidrólise Enzimática de Biomassa**. Química Nova, v. 33, nº 7, p. 1549-1558, 2010.

PETTERSEN, R. C. **The chemical composition of wood**. In: ROWELL, R. The chemistry of solid wood. Washington: American Chemical Oscites, Chap. 2, p. 57–126. 1984.

PHILIPP, P; D'ALMEIDA, M. L. O. **Celulose e Papel**. Volume 1. Tecnologia de Fabricação da Pasta Celulósica. Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo – Centro Técnico em celulose e papel. São Paulo, Segunda edição. 1988.

ROWELL, R. M.; PETTERSEN, R.; HAN, J. S.; TSHABALALA, M. A. **Cell Wall Chemistry**. Capítulo 03 do livro Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites. Editado por Roger M. Rowell. Editora Taylor & Francis Group. New York, 2005.

SALIBA, E. de O. S. et al. **Ligninas: métodos de obtenção e caracterização química**. Ciência Rural, Santa Maria, v. 31, n. 5, p. 917-928, dez. 2001.

SANDGREN, M.; STAHLBERG, J.; MITCHINSON, C. **Structural and biochemical studies of GH family 12 cellulases: improved thermal stability, and ligand complexes**. Biophysies & Molecular Biology, v. 89, p. 245-291, 2005.

SANTANA, S. A. A.; VIEIRA, A. P.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H.A.S.; DE MELO, J. C.P.; DA SILVA FILHO, E. C.; AIROLDI, C. **Processo de preparação de mesocarpo do coco de babaçu quimicamente modificado. patente, natureza: invenção**. 2010.

SANTOS, C. P.; REIS, I. N.; MOREIRA, J. E. B.; BRASILEIRO, L. B. **Papel: como se fabrica?** Revista Química Nova na Escola, Sociedade Brasileira de Química, n.14, novembro de 2001.

SANTOS, R. C. **Serragem substitui materiais da construção civil**. *Jornal da Unicamp* 8, 2004.

SILVA R., SHIRANI K. HARAGUCHI, E. C., MUNIZ e ADLEY F. R. **Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos**. Departamento de Química, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790, 87020-900 Maringá - PR, Brasil - Quim. Nova, Vol. 32, No. 3, 661-671, 2009.

SJÖSTRÖM, E.; WESTERMARK, U. **Chemical composition of wood and pulps: basic constituent and their distribution**. In: SJÖSTRÖM, E.; ALÉN, R. (Ed.). Analytical methods in wood chemistry, pulping and papermaking. Heidelberg: Springer, 1998.

- SKOOG, D. A *et al.* **Fundamentos de química analítica**. 8. ed. São Paulo: Thomson. Tradução de Marco Tadeu Grassi; Revisão técnica de Célio Pasquini, 2006.
- SMITH, M. **Organic Synthesis**. McGraw-Hill International Editions, 1142 p., 1994.
- SUNDQVIST, B. **Colour changes and acid formation in wood during heating**. 154 f. Tese (Doutorado) – Division of Wood Material Science, Lulea University of Technology, Skelleftea, 2004.
- TSOUMIS, G. T. **Science and technology of wood: structure, properties, utilization**. New York: Chapman & Hall, 1991.
- TSOUMIS, G. T. **Wood as raw material: source, structure, chemical composition, growth, degradation and identification**. New York: Pergamom, 1968.
- VISION. **Perfil corporativo**. Disponível em: <<http://www.grupovision.com.br/petroleo-e-derivados/>>. Acesso em: 01 de Jun. de 2019.
- YU, Y.; LOU, X.; WU, H.; **ENERGY FUELS**, 22, 46, 2008.
- ZHANG, Y. Percival. **Reviving the carbohydrate economy via multi-product lignocellulose biorefineries**. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, v. 35, p. 367-375, 2008.